

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M.Sc. Stefanie Schmid
aus Bad Saulgau

Dezember 2016

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2017

Dialkoxy-poly(*para*-phenylenethinylene)

-

**Morphologie und Anwendung
in organischen Feldeffekttransistoren**

Gutachter: Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz
Prof. Dr. Rasmus Schröder

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen in Fachzeitschriften:

Improved Thin-Film Transistor Performance Through a Melt of Poly(*para*-phenylene-ethynylene).

S. Schmid, A. K. Kast, R. R. Schröder, U. H. F. Bunz, C. Melzer.
Macromol. Rapid Comm. **2014**, *35*, 1770-1775.

Poster:

Melt-Annealing of a Poly(*para*-phenylene ethynylene) Derivative for Thin-Film Transistors.

S. Schmid, U. H. F. Bunz, C. Melzer.
Hengstberger Symposium, **2014**, Heidelberg.

Weitere Publikationen in Fachzeitschriften, an denen während der Dissertation mitgearbeitet wurde:

Photo-Cross-Linkable Polyfluorene–Triarylamine (PF–PTAA) Copolymer Based on the [2 + 2] Cycloaddition Reaction and Its Use as Hole-Transport Layer in OLEDs.

M. Bender, K. Schelkle, N. Jürgensen, S. Schmid, G. Hernandez-Sosa, U. H. F. Bunz.
Macromolecules **2016**, *49*, 2957-2961.

Pentacene based Onsager crosses.

F. Geyer, S. Schmid, V. Brosius, M. Bojanowski, G. Bollmann, K. Broedner, U. H. F. Bunz.
Chem. Comm. **2016**, *52*, 5702-5705.

Kurzzusammenfassung

In den letzten Jahrzehnten haben konjugierte Polymere in der organischen Elektronik zunehmend an Beachtung gewonnen. Poly(*para*-phenylenethinylene) (PPEs) sind attraktive Vertreter dieser Materialklasse. Sie sind kostengünstig und in großen Maßstäben herstellbar. Zusätzlich können durch die gezielte Modifikation der Seitenketten direkt die physikalischen, photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften beeinflusst werden.

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Darstellung, Untersuchung und Optimierung von PPEs im Hinblick auf ihre Anwendung als Halbleitermaterial in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs). Speziell die morphologische Untersuchung der Dünnschichten wurde in den Fokus gerückt.

Zur Synthese der PPEs wurde die Sonogashira-Kupplung verwendet. Diese erlaubte die Einführung verschiedenster funktioneller Gruppen. Die gezielte Auswahl der Monomere erlaubte die Darstellung halbleitender Polymere mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften, Löslichkeiten und Schmelzpunkten. Eine anschließende systematische Untersuchung der Halbleitereigenschaften im OFET zeigte, dass ein Zusammenhang zwischen der Polymerstruktur, der Kristallinität im Film und der Transistorleistung bestand. Im Vergleich wiesen PPEs mit linearen gegenüber verzweigten Seitenketten eine höhere Ordnung im Film auf und zeigten die höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Es wurden ausführliche Untersuchungen der vielversprechendsten PPEs, bezüglich ihrer Anwendung im Transistor, durchgeführt. Eine wichtige Rolle spielte die Filmmorphologie, welche auf verschiedene Art und Weisen beeinflusst wurde um eine erhöhte Ordnung der Polymerketten zu erzeugen. Dazu wurde die Abhängigkeit von der Temperatur, dem Substrat und dem Elektrodenmaterial im Transistor ausführlich analysiert. Anschließend wurde das Zusammenspiel verschiedener Komponenten im OFET verglichen und ein für PPEs optimierter Aufbau ausgewählt. Die vorliegende Arbeit lieferte auf diesem Weg ein Grundrezept für den Bau von PPE-basierten OFETs.

Abschließend sollte überprüft werden, ob für ein ‚perfektes‘, einheitliches PPE eine makroskopische Kristallisation des Filmes erreichbar wäre. Hierfür wurden definierte Oligo(*para*-phenylenethinylene) (OPEs) dargestellt. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Anordnung der OPEs im Festkörper und im Film, also auf die Morphologie, gelegt.

Abstract

In recent decades, conjugated polymers have gained increasing attention in organic electronics. Poly (*para*-phenylene ethynylene)s (PPEs) are attractive representatives of this material class. They are inexpensive and can be produced at large scales. In addition, the physical, photophysical and electronic properties can be directly influenced by modification of the side chains.

This work focused on the synthesis, investigation and optimization of PPEs with regard to their application as semiconducting material in organic field effect transistors (OFETs). Especially the morphological examination of the thin films has been brought into focus.

The Sonogashira coupling was used to synthesize all PPEs, which allowed the introduction of various functional groups. The specific selection of the monomers allowed the synthesis of semiconducting polymers with different electronic properties, solubility and melting points. A subsequent systematic study of the semiconductor properties in OFETs showed a link between polymer structure, crystallinity in the film, and transistor performance. In comparison, PPEs with linear versus branched side chains exhibited higher order in the film and exhibited the highest charge carrier mobilities.

Detailed investigations of the most promising PPEs regarding their application in transistors were carried out. The film morphology was influenced in various ways to produce an increased order of the polymer chains. For this purpose, the dependence on temperature, substrate and electrode material in the transistor was analyzed in detail. The interplay of different components in the OFET was compared and a transistor architecture optimized for PPEs was selected, presenting a basic concept for the construction of PPE-based OFETs.

Finally, in order to verify whether macroscopic crystallization of the film would be achievable for a 'perfect', uniform PPE, defined oligo(*para*-phenylene ethynylene)s (OPEs) were synthesized. Here, the main focus was on examining the morphology of OPEs in solid state and in film.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Poly(para-phenylenethinylen)e (PPEs).....	3
2.1.1	Synthese von PPEs	3
2.1.2	Morphologie der PPEs.....	5
2.1.3	Oligo(para-phenylenethinylen)e (OPEs)	7
2.2	Grundlagen der organischen Elektronik	7
2.2.1	Aufbau und Funktionsweise organischer Feldeffekttransistoren	8
2.2.2	Einfluss der Halbleitermorphologie	13
2.2.3	Modifizierung der Kontakte	14
2.2.4	PPEs als OFET Materialien	14
2.3	Mikroskopie, Optische und Morphologische Charakterisierung	16
2.3.1	Licht-, Polarisations- und Fluoreszenzmikroskopie	16
2.3.2	Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	19
2.3.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	21
3	Zielsetzung	25
4	Ergebnisse und Diskussion	27
4.1	Synthese und Charakterisierung der Dialkoxy-poly(para-phenylenethinylen)e. 27	
4.1.1	Eingesetzte Monomere.....	27
4.1.2	Synthese der Dialkoxy-poly(para-phenylenethinylen)e	28
4.1.3	Photophysikalische Eigenschaften der Polymere	32
4.1.4	Untersuchung der Filmeigenschaften und Eignung als Halbleitermaterial .	36
4.2	Definierte Oligo(para-phenylenethinylen)e (OPEs).....	46
4.2.1	Synthese der Oligomere	46
4.2.2	Photophysikalischen Eigenschaften der Oligomere	49
4.2.3	Selbstassemblierung der Oligomere aus Lösung	51

4.2.4	Filmeigenschaften der Oligomere	58
4.2.5	Eignung als Halbleitermaterial in OFETs	63
4.3	Morphologie von D-OPPE im Dünnsfilm	68
4.3.1	Temperaturbehandlung der Filme.....	68
4.3.2	Abhängigkeit der Morphologie vom Substrat	70
4.3.3	Feinstruktur im D-OPPE-Film	76
4.4	D-OPPE Transistoren auf Glassubstraten	82
4.4.1	Präparierung der OFETs	82
4.4.2	D-OPPE OFETs mit selbstgedampften Au-Elektroden	84
4.4.3	D-OPPE OFETs mit selbstgedampften MoO ₃ /Au-Elektroden	85
4.4.4	Zusammenfassung und Vergleich der Transistoren.....	89
4.4.5	Untersuchung der elektronischen Kontakteigenschaften	90
4.4.6	Korrelation von Morphologie und Transistorleistung bei D-OPPE OFETs .	91
4.5	OD-D-OPPE Transistoren auf Glassubstraten	100
4.5.1	Untersuchung des Kristallisationsverhaltens	100
4.5.2	Präparierung der OFETs	103
4.5.3	Charakterisierung der OFETs.....	103
4.6	Farn-D-OPPE Transistoren auf Glassubstraten	106
4.6.1	Präparierung der OFETs	106
4.6.2	Charakterisierung der OFETs.....	107
4.7	Mechanisch flexible D-OPPE Transistoren.....	108
4.7.1	Präparierung der Glimmer-OFETs.....	108
4.7.2	Elektronische Charakterisierung der Glimmer-OFETs	109
5	Zusammenfassung und Ausblick	113
5.1	Zusammenfassung.....	113
5.2	Ausblick.....	120
6	Experimenteller Teil / Experimental Section.....	121
6.1	General Information.....	121
6.2	Synthesis of Oligomers.....	124

6.3	Synthesis of PPEs.....	129
6.4	Preparation of thin films and OFETs.....	134
6.5	Characterization of AFM measurements	136
7	Literatur.....	137
8	Anhang	145
8.1	NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen	146
8.2	TGA/DSC-Messungen.....	150
8.3	XP-Spektren	153
8.4	TEM Radialprofile.....	154
8.5	Ergänzende Kennlinien und Werte zu den Transistoren.....	155
8.6	Zusätzliche AFM-Daten und -Bilder ausgewählter Filme	160
8.7	Zusätzliche SEM-Aufnahmen ausgewählter Filme	162

Abkürzungsverzeichnis

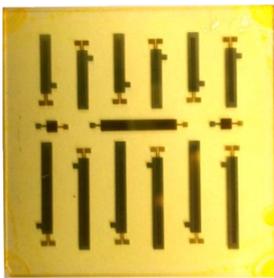
a.u.	willkürliche Einheit (<i>arbitrary unit</i>)
AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>atomic force microscope</i>)
avg	Durchschnitt (<i>average</i>)
BSE	Rückstreuungselektronen (<i>backscattered electrons</i>)
BTD	Benzothiadiazol
C _{diel}	Kapazität des Dielektrikums
calcd	berechnet (<i>calculated</i>)
CDCl ₃	deutერიertes Chloroform
cm	Zentimeter
cps	Zählungen pro Sekunde (<i>counts per second</i>)
d	Schichtdicke
<i>D</i>	<i>Drain</i>
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>differential scanning calorimetry</i>)
eq	Äquivalent(e) (<i>equivalents</i>)
EsB	(<i>Energy selective Backscattered detector</i>)
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter (<i>et alii</i>)
FET	Feldeffekttransistor
FFT	(<i>fast Fourier transformation</i>)
<i>G</i>	<i>Gate</i>
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
Hz	Hertz
IPMS	Institut Photonische Mikrosysteme Substrate
ITO	Indiumzinnoxid (<i>indium tin oxide</i>)
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>L</i>	Kanallänge
LUMO	niedrigstes nicht-besetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
max	maximal
mg	Milligramm
min	Minuten

mL	Milliliter
mmol	Millimol
Mp	Schmelzpunkt (<i>melting point</i>)
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
OLED	organische Leuchtdiode (<i>organic light emitting diode</i>)
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OPE	Oligo(<i>para</i> -phenylenethinylen)
P3HT	Poly-(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PDI	Polydispersionsindex
PE	Primäre Elektronen (<i>primary electrons</i>)
PFT	<i>Peak Force Tapping</i> TM
PolMik	Polarisationsmikroskop
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPE	Poly(<i>para</i> -phenylenethinylen)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinylen)
ppm	<i>parts per million</i>
RFID	Identifizierung mit Hilfe elektromagnetischer Wellen (<i>radio-frequency identification</i>)
R _q	quadratische Rauheit
rpm	Umdrehungen pro Minute (<i>revolutions per minute</i>)
S	<i>Source</i>
SAM	(<i>self-assembling monolayer</i>)
SE	Sekundärelektronen
SEM	Rasterelektronenmikroskop (<i>scanning electron microscope</i>)
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TMS	Trimethylsilyl
TGA	Thermogravimetrische Analyse
<i>tg/bc</i>	<i>top gate/bottom contact</i>
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
UV	ultraviolett
V	Volt
vgl.	vergleiche
VIS	sichtbar (<i>visible</i>)

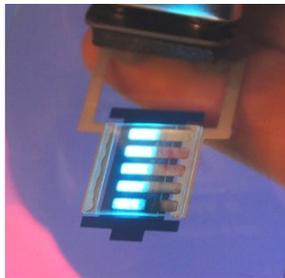
W	Kanalweite
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktion (<i>X-ray diffraction</i>)
δ	chemischer Verschiebungswert in der NMR-Spektroskopie
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_r	relative Permittivität
λ	Wellenlänge
μ_{lin}	Ladungsträgerbeweglichkeit im linearen Bereich
μ_{sat}	Ladungsträgerbeweglichkeit im gesättigten Bereich

1 Einleitung

Heeger, MacDiarmid und Shirakawa entdeckten 1977, dass organische Polymere, im speziellen dotiertes Polyacetylen, elektrischen Strom leiten können.¹ Dies zeigte, dass elektrische Leitfähigkeit nicht nur anorganischen Materialien zuzuordnen ist und legte den Grundstein für die Entwicklung der organischen Elektronik.² Dieses inzwischen große Forschungsgebiet vereint verschiedenste Fachbereiche und bewegt sich an den Grenzen der Chemie und Physik genauso wie an der Elektrotechnik und Materialwissenschaft. Organische Moleküle haben sich über die vergangenen Jahrzehnte als Halbleitermaterialien für organische Feldeffekttransistoren (OFETs), Leuchtdioden (OLEDs) und Photovoltaik (OPVs) bewährt (Abbildung 1).³⁻⁴



organischer
Feldeffekttransistor
(OFET)



organische
Leuchtdiode
(OLED)



organische
Solarzelle
(OPV)

Abbildung 1: Organische Elektronik: Transistoren auf einem Glassubstrat; gedruckte OLEDs⁵, die mit einer Batterie betrieben werden; eine organische Solarzelle (mit freundlicher Genehmigung von A. Kübelbeck⁶, CC-BY-SA).

Sie bestechen gegenüber ihren anorganischen Konkurrenten in ihrer einfachen Verarbeitung, ihrer mechanischen Flexibilität und optischen Transparenz. So sind zum Beispiel gebogene Bildschirme⁷, teiltransparente RFID-Chips⁸ (*radio frequency identification*) und flexible Schaltungen⁹ und Solarzellen¹⁰ realisierbar.

Organische Halbleiter werden typischerweise in zwei Gruppen unterteilt, kleine Moleküle und Polymere (Abbildung 2). Bei den kleinen Molekülen handelt es sich meist um aromatische Systeme wie z.B. Pentacen und Fulleren, bei den Polymeren um konjugierte Systeme unterschiedlichster Art wie z.B. Polythiophene, Poly(*para*-phenylenvinylene) (PPVs) und Poly(*para*-phenylenethinylene) (PPEs).

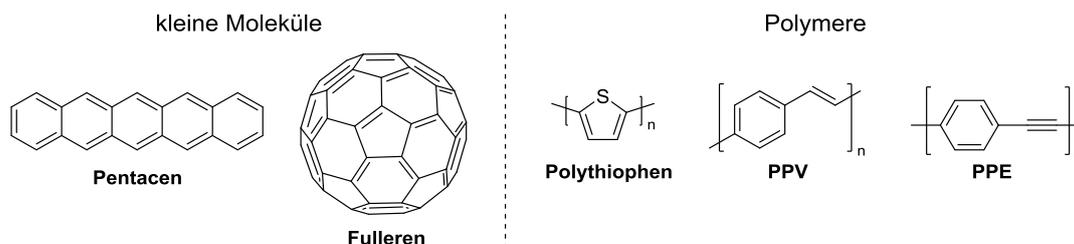
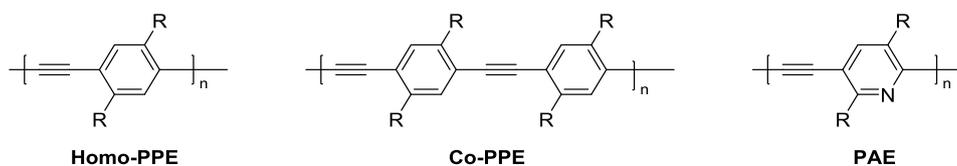


Abbildung 2: Exemplarische Auswahl einiger Struktur motive für kleine Moleküle und Polymere.

PPEs sind eine vielversprechende Verbindungsklasse (Abbildung 3).¹¹⁻¹² Sie sind synthetisch einfach zugänglich und bei hoher Reinheit in guten Ausbeuten darstellbar. Die gängigste Syntheseroute führt über die Sonogashira-Kreuzkupplung, welche eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert. Dies erlaubt das Einführen verschiedenster funktionaler Seitenketten, aber auch Heteroaromaten im Rückgrat, wodurch PPEs spezifisch auf ihre Anwendung angepasst werden können. Während ihre Funktion als Sensoren bereits ausführlich erforscht wird, ist ihr Potential als Halbleitermaterial Gegenstand nur weniger Studien.



R : Alkyl, Alkoxy, Ester, Phosphonate, Sulfonate, Peptide, Zucker ...

Abbildung 3: PPEs liegen typischerweise als Homo- oder Copolymer vor. In ihrem Hauptgerüst können ebenfalls Heteroaromaten, hier z.B. Pyridin, eingebunden sein (Poly(*para*-arylenethinylene), PAE). Sie besitzen ein konjugiertes Rückgrat, das aus über Dreifachbindungen verknüpften Phenyleinheiten besteht.

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von PPEs in Hinsicht auf ihre Eignung als Halbleitermaterialien in OFETs. Die Leistung im Transistor wird durch die Morphologie des Halbleiters stark beeinflusst. Entsprechend sind vor allem die Filmeigenschaften der PPEs interessant: Sie besitzen aufgrund ihrer rigiden Molekularstruktur eine hohe Neigung geordnete Strukturen einzunehmen. Angefangen bei der Synthese, über die Behandlung der Filme bis zur Abhängigkeit von verschiedenen Oberflächen soll die Filmmorphologie gezielt beeinflusst werden. Anschließend sollen ausführliche Untersuchungen im OFET Informationen über die Eignung und das Potential der PPEs als Halbleitermaterialien liefern. Mit Hilfe der gesammelten Daten sollen schließlich Rückschlüsse über die Korrelation der PPE-Struktur, Morphologie und Leistung im Transistor gezogen werden. So soll die Stoffklasse der PPEs für zukünftige Anwendungen und Optimierungen in der organischen Elektronik besser zugänglich gemacht werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Poly(*para*-phenylenethinylene) (PPEs)

Poly(*para*-phenylenethinylene) (PPEs) sind über Dreifachverbindungen verknüpfte Aromaten und verfügen über ein ausgedehntes konjugiertes π -Elektronensystem (Abbildung 3). Für die Darstellung von PPEs gibt es zwei typische Syntheserouten. Die erste wurde bereits 1990 von Giesa und Schulz vorgestellt, eine Palladium-katalysierte Kupplung von Dibromiden mit Dialkinen.¹³ Der zweite Weg wurde von Bunz *et al.* ausgearbeitet.¹⁴⁻¹⁵ Dabei handelt es sich um eine Alkinmetathese mittels $\text{Mo}(\text{CO})_6$, die es erlaubt hochmolekulare Polymere darzustellen.

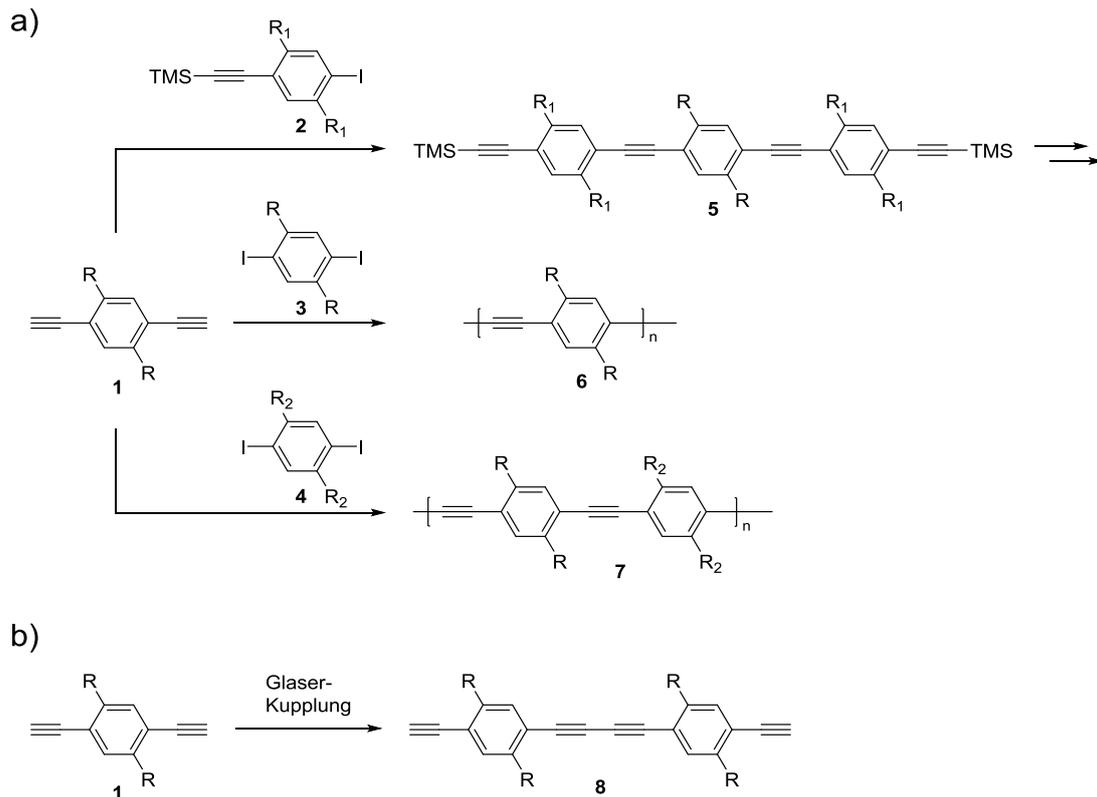
PPEs erfüllen die wichtigsten Kriterien für organische Halbleiter. Sie sind synthetisch gut zugänglich, in hoher Reinheit zu gewinnen, löslich und luft-/lichtstabil. Zusätzlich sind sie fluoreszent und weisen flüssigkristalline Eigenschaften auf.^{11-12, 15-17} Vor allem für das junge, große Feld der gedruckten Elektronik sind dies unverzichtbare Eigenschaften.¹⁸

Des Weiteren liefern sie zusätzliche attraktive Attribute. Durch einfach einzuführende Seitenketten sind PPEs nach Belieben modifizierbar und können spezifisch auf ihre Anwendung zugeschnitten werden.

2.1.1 Synthese von PPEs

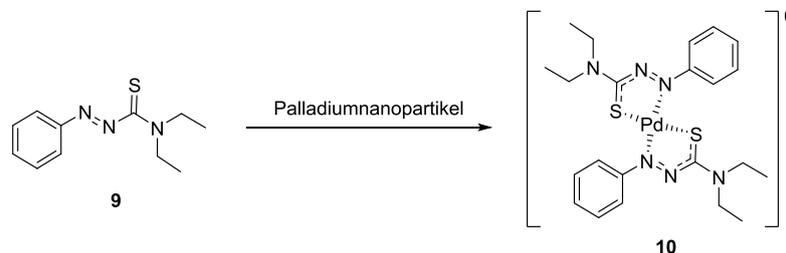
Eine in der Arbeitsgruppe Bunz häufig verwendete Syntheseroute zum Aufbau verschiedenster *para*-Phenylacetylene beinhaltet als Hauptschritt eine Sonogashira-Kupplung.¹⁹⁻²¹ Es werden Alkine mit halogenierten Verbindungen, hier Iodide, gekuppelt um Oligomere, Homo- und Copolymere in guten Ausbeuten darzustellen (Schema 1a). Als gängigstes Katalysatorsystem wird die Kombination der luftstabilen Katalysatoren $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und CuI eingesetzt. Bei Aryliodiden als Halogenkomponente reichen bereits geringe Mengen Katalysator (0.001 - 0.005 eq) um bei Raumtemperatur innerhalb von 24 – 48 h gute Ausbeuten zu erzielen.²² Um hochmolekulare PPEs zu gewinnen ist eine Erhöhung der Temperatur sinnvoll. Dies verhindert einen vorzeitigen Reaktionsabbruch durch Ausfallen der kurzen Ketten.

Bei der Reaktion muss auf Sauerstoff- und Wasserausschluss geachtet werden, da ansonsten die Glaser-Kupplung als Nebenreaktion auftreten kann (Schema 1b).²³ Das Diin **8** kann weiterreagieren und wird als Fehlstelle im Polymer eingebaut.



Schema 1: a) Sonogashira-Kupplung zum Aufbau von Oligomeren **5**, Homo- **6** und Copolymeren **7**. b) Glaserkuppung zum symmetrischen Diin **8**.

Die Aufarbeitung von PPEs umfasst mehrere Stufen. Sie dienen der Entfernung kurzer Polymerketten sowie des Katalysators. Niedermolekulare Reste können durch mehrfaches Fällen des Roh-PPEs in geeigneten Lösungsmitteln oder durch eine Soxhlet-Extraktion entfernt werden. Durch Zugabe von (E)-N,N-Diethyl-2-phenyldiazencarbothioamid (**9**) kann das Palladium⁰ eingefangen werden (Schema 2).²⁴ Dieses bildet mit Palladiumnanopartikeln den Methanol-löslichen Komplex **10**. Die aufgereinigten PPEs besitzen oft strahlende Farben, z.B. sind Polymere mit Alkylresten grün-gelb, mit Alkoxyresten leuchtend orange.¹¹⁻¹²



Schema 2: Palladiumnanopartikel werden durch **9** in dem löslichen Komplex **10** gebunden.²⁴

Die Sonogashira-Kupplung toleriert die Einführung von Seitenketten mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen, was eine schier unendliche Anzahl an PPEs ermöglicht.¹² Dies erlaubt es die Polymere auf bestimmte Bedürfnisse und Anwendungen zuzuschneiden. Ob als wasserlösliche Sensoren (**11**²⁵, **12**²⁶, **13**²⁷), als Halbleitermaterial in

OFETs (**15**²⁸), Fluoreszenzmitter in OLEDs (**16**²⁹), oder auch biofunktionalisiert (**14**³⁰), der Synthese sind keine Grenzen gesetzt (Abbildung 4).

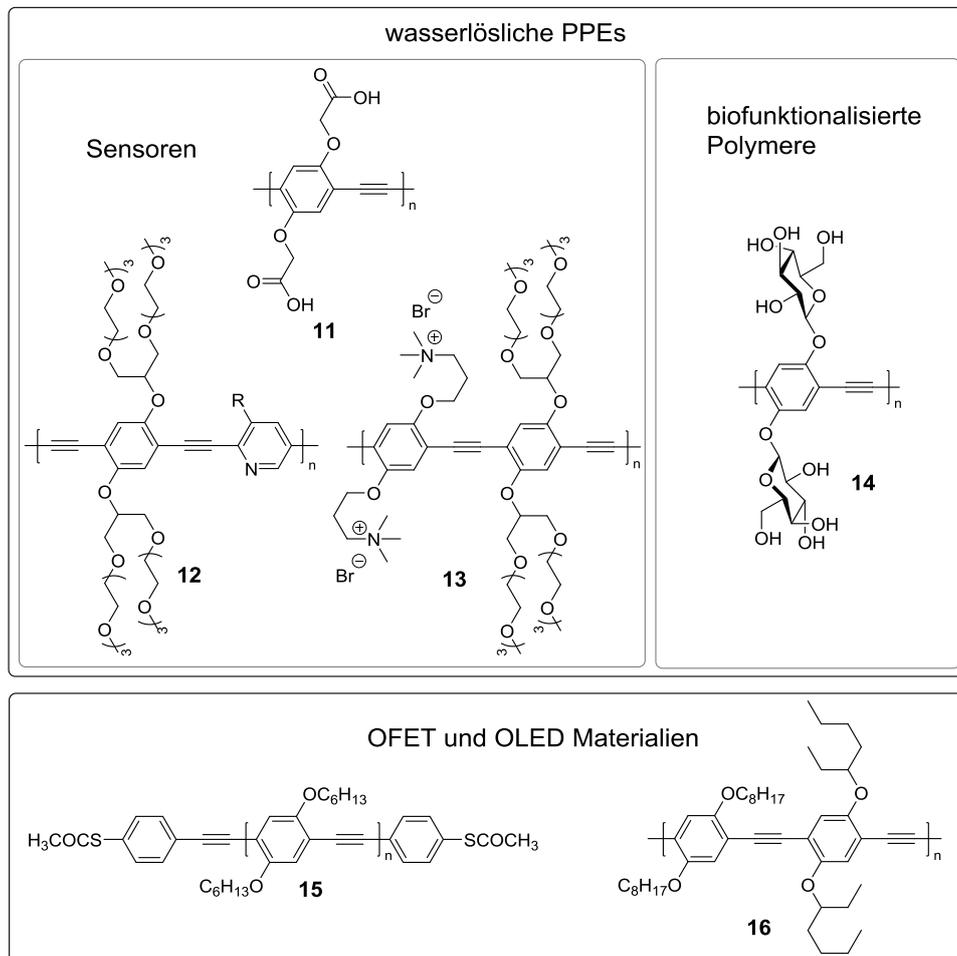


Abbildung 4: PPEs können bei der Synthese auf vielfache Art und Weise modifiziert werden. Meist werden hierzu die Seitenketten ausgetauscht, aber auch im Rückgrat können Heteroaromaten eingebaut werden.

2.1.2 Morphologie der PPEs

PPEs unterscheiden sich gegenüber anderen konjugierten Polymeren vor allem über die Steifheit ihres Rückgrats, was ihnen unter anderem den Spitznamen ‚*rigid rods*‘ (engl. für steife Stäbchen) eingebracht hat. Ein ideales PPE ist ein eindimensionales Objekt, das als mögliche Anordnung nur die Rotation der Phenyleinheiten um die eigene Achse besitzt (Abbildung 5a). Entsprechend bilden PPEs im Vergleich zu anderen Polymeren keine Knäuel, was mit Standardmethoden zur Analytik wie Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) zur Überschätzung des Molekulargewichts führt.³¹ Die Abweichung des Molekulargewichts beträgt jedoch nur in etwa den Faktor 1.4 und erklärt sich durch eine gewisse Flexibilität der Ketten (Abbildung 5b).³²

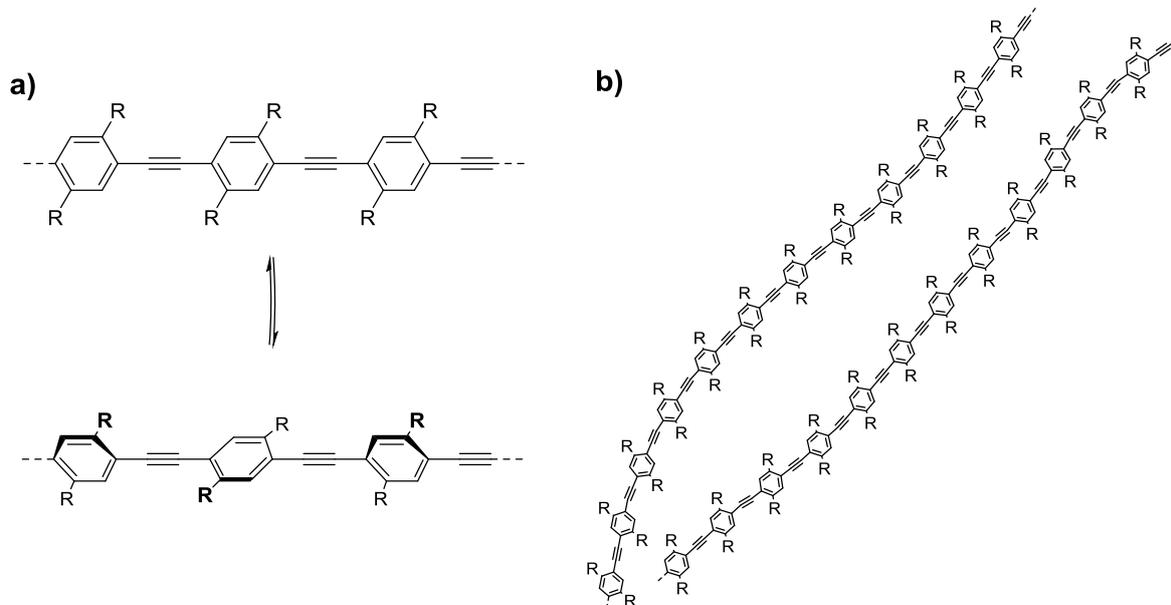


Abbildung 5: a) Rotation der Phenyleinheiten um die eigene Achse. b) Der Winkel der sp-Bindung beträgt nicht exakt 180° , wodurch die PPE-Ketten eine gewisse Flexibilität aufweisen.

PPEs weisen starke zwischenmolekulare Kräfte auf, die durch die Steifheit der Ketten begünstigt sind. Dies zeigt sich unter anderem darin, dass viele bereits in geringen Konzentrationen aggregieren und/oder gelieren (Abbildung 6).³³⁻³⁵ Die hohen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Stäbchen zeigten sich ebenfalls in der Formierung von thermotropen^{15, 17} und lyotropen¹⁶ flüssigkristallinen Phasen.

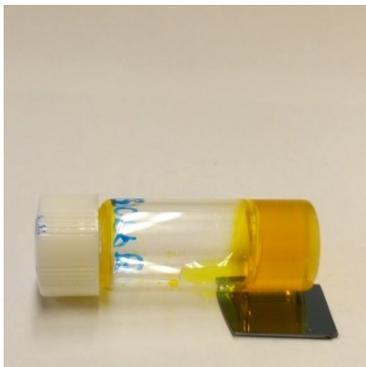


Abbildung 6: 3 mg eines Alkoxy-PPEs, das in Toluol gelöst wurde und nach einem Tag vollständig geliert war. Durch leichtes Erwärmen konnte das Gel wieder verflüssigt werden.

PPEs im Festkörper weisen bedingt eine teilkristalline Ordnung auf, die sich mittels Pulverdiffraktometrie untersuchen lässt.³⁶ Aufgeschleuderte Filme zeigen zunächst keine bis wenig molekulare Anordnung. Werden die Filme in die Schmelze oder in eine geeignete Lösungsmittelatmosphäre gebracht bilden sich ausgeprägte polykristalline Domänen³⁷ bzw. feindefiniert angeordnete Polymerstränge^{28, 38} aus. Getemperte Filme von unterschiedlichen PPEs wurden mit Röntgenstrukturanalyse untersucht um Antworten über die Anordnung im Film zu erhalten.^{36, 39-41} Es wurde anhand der Abstände festgestellt, dass sich PPEs vermutlich zu Nano-Bändern zusammenlagern. In diesen Bändern sind

die Polymere lamellar angeordnet, die Seitenketten sind ausgestreckt. Bei Copolymeren mit unterschiedlich langen Resten wird davon ausgegangen, dass die Polymere so gepackt sind, dass sie ineinandergreifen. Die Anordnung zeigt dabei eine Abhängigkeit vom Polydispersionsindex sowie der Länge der Polymere.

2.1.3 Oligo(*para*-phenylenethinylene) (OPEs)

Die Synthese von Oligo(*para*-phenylenethinylene) (OPEs) erfährt zunehmendes Interesse von verschiedensten Forschungsgruppen.⁴²⁻⁴³ Oligomere bieten den Vorteil, dass sie löslich sind und definierte Kettenlängen sowie Endgruppen besitzen. Dies macht sie zu perfekten Modellverbindungen um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ihrer homologen Polymere zu untersuchen. Eine der grundlegendsten Anwendungen definierter Oligomere ist die Polymer-spezifische Kalibrierung der GPC.

Im Falle von OPEs ist vor allem ihre Untersuchung photoelektronischer, elektronischer und Supramolekularer-Anordnung interessant. Sie können z.B. herangezogen werden um die Korrelation Konjugationslänge/Absorption/Emission zu untersuchen.⁴⁴⁻⁴⁵ OPEs liefern ebenfalls Informationen über die supramolekulare Anordnung im Feststoff.⁴⁶⁻⁴⁷ Sie bieten die Möglichkeit Eigenschaften von PPEs zu untersuchen und zu antizipieren, die bis zu diesem Zeitpunkt nicht oder nur in geringer Qualität dargestellt werden konnten.⁴⁸⁻⁴⁹ Des Weiteren besitzen OPEs selbst ebenfalls halbleitende Eigenschaften. So zeigen sie zum Beispiel Loch- und Elektronenbeweglichkeiten.⁴⁹

2.2 Grundlagen der organischen Elektronik

Bereits in den 1970ern wurde am Beispiel von Polyacetylen gezeigt, dass konjugierte Polymere den elektrischen Strom leiten können.¹ Seit dem gab es große Sprünge in der Entwicklung. Heutzutage spielen organische Materialien eine wichtige Rolle als Halbleiter für elektronische Anwendungen aller Art. Sie werden vor allem in organischen Leuchtdioden⁵⁰ (OLEDs), organischen Feldeffekttransistoren⁵¹⁻⁵² (OFETs) und organischer Photovoltaik⁵³ (OPVs) eingesetzt.

Alle organischen Halbleiter haben dabei gemein, dass es sich um konjugierte Verbindungen mit einem ausgeprägten π -System handelt. Sie können anhand ihrer molaren Masse in zwei Gruppen eingeteilt werden: kleine Moleküle und Polymere. In Abbildung 7 ist eine Auswahl bekannter Vertreter gezeigt. Vor allem die Derivate TIPS-Pentacen⁵⁴ (6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene) und P3HT (Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl))⁵⁵ erreichten große Bedeutung in der Halbleiterindustrie.

Der Ladungstransport in organischen Halbleitern entspricht nicht dem klassischen Bändermodell der Anorganik. Die gängigste Theorie ist, dass die Ladung von Molekül zu Molekül hüpft (Hopping-Mechanismus).⁵⁶ Hierfür muss die Wellenfunktion der benachbarten Halbleitermoleküle ausreichend überlappen. Bei polymeren Halbleitern kann ein zusätzlicher Ladungstransport entlang des Polymerrückgrats stattfinden. Im Fall von kleinen Molekülen ist dies nicht möglich, so dass eine regelmäßige Anordnung der Moleküle im Festkörper mit geringem Abstand eine höhere Auswirkung auf den Ladungstransport hat.

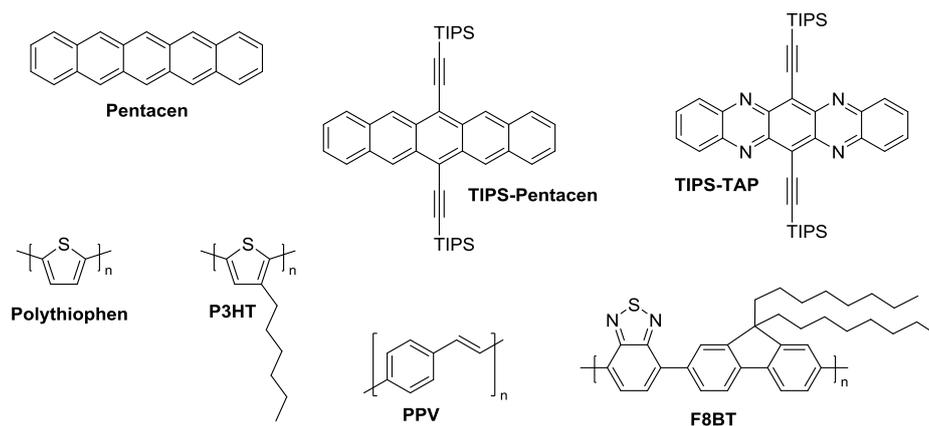


Abbildung 7: Strukturformeln bekannter Halbleiter. Kleine Moleküle: Pentacene, Triisopropyl (TIPS) Pentacene⁵⁴, TIPS Tetraazapentacene⁵⁷; Polymere: Polythiophen, Poly(3-hexylthiophen) (P3HT), Poly(p-phenylen-vinylen) (PPV), Poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazol) (F8BT).

2.2.1 Aufbau und Funktionsweise organischer Feldeffekttransistoren

Feldeffekttransistoren (FET) bilden in modernen, digitalen Geräten die Grundlage für jede Schaltung und zählen somit zu den wichtigsten elektronischen Bauelementen. Sie fungieren als Schalter, die sich gezielt und annähernd verlustlos über eine elektrische Spannung, auch Steuerspannung (U_G) genannt, ansprechen lassen.

Aufbau

FETs setzen sich aus mehreren Bestandteilen zusammen, wobei das zentrale Element ein Halbleiter ist. Organische Feldeffekttransistoren (OFETs) haben den gleichen Aufbau wie klassische, anorganische FETs. Sie unterscheiden sich nur dadurch, dass es sich zumindest bei dem Halbleiter um ein organisches Material handelt. Dieser wird direkt über zwei Elektroden kontaktiert zwischen denen im angeschalteten Betrieb ein Strom fließt. Sie werden üblicherweise, aus dem Englischen, als *Source S* und *Drain D* bezeichnet. Eine dritte Elektrode, die Steuerelektrode oder auch *Gate G* genannt wird, ist vom Halbleiter durch eine isolierende Schicht getrennt.

Die Anordnung der einzelnen Elemente im Transistor ist variabel und birgt jeweils Vor- und Nachteile. In Abbildung 8 sind die vier grundlegenden Architekturen gezeigt.

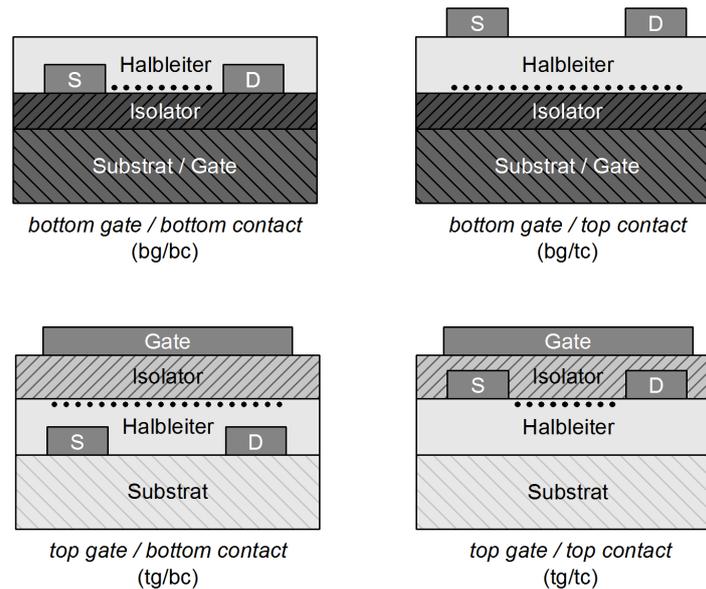


Abbildung 8: Transistorarchitekturen im Vergleich. Die schwarzen Punkte zeigen den Ladungsträgerkanal an.

Bottom gate/bottom contact (bg/bc) OFETs sind am schnellsten und einfachsten zu realisieren, wodurch sie sich vor allem für erste Testversuche eignen. Meist werden hierfür Silicium-Wafer mit einer thermischen Oxidschicht als Substrate eingesetzt. Dabei fungiert das dotierte Silicium als *Gate*-Elektrode und der oxidierte Bereich als Isolator. Nach der Strukturierung der *Source-Drain* Kontakte erfolgt als letzter Schritt das Aufbringen des organischen Halbleiters. Dieser Aufbau ist jedoch dadurch beeinträchtigt, dass die Leistung des Transistors stark von der Grenzfläche Substrat/Halbleiter abhängig ist, da der Stromfluss entlang der Isolatoroberfläche stattfindet (gepunktete Linie in Abbildung 8). Dies kann durch eine *top gate* Struktur minimiert werden. Vor- und Nachteil bei diesem Aufbau ist, dass der Isolator nach dem Halbleiter aufgebracht wird. Der Einfluss des Substrats auf die Organik wird so verringert und ein für den Halbleiter geeigneter Isolator kann gewählt werden. Jedoch muss darauf geachtet werden, dass die Aufbringung des Dielektrikums die Organik nicht löst oder anderweitig angreift. Bei Transistoren im gestapelten Aufbau (*bg/tc* und *tg/bc*) ist die Halbleiterschicht zwischen den Kontakten eingebettet. Dies führt dazu, dass die Ladungsträger zuerst vom Kontakt bis an die Isolator/Halbleiter Grenzfläche wandern müssen, dafür wird über die gesamte Elektrode injiziert.

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich *bg/bc* und *tg/bc* Transistoren untersucht. Die *bg/bc* Bauteile wurden dabei teilweise modifiziert indem eine weitere Isolatorschicht und ein

zusätzliches *top gate* aufgebracht wurden. Die so erzeugten Systeme besitzen zwei *Gate*-Elektroden und werden entsprechend als *Dual-Gate* Transistoren bezeichnet.

Funktionsweise

Wird das Bauelement in Betrieb genommen, kann in Abhängigkeit von der angelegten Spannung am *Gate* der Strom zwischen *Source* und *Drain* geschaltet oder auch gesteuert werden. Normalerweise wird an der *Gate*- und *Drain*-Elektrode (U_G , U_D) eine Spannung angelegt, während die *Source*-Elektrode ($U_S = 0$) geerdet ist. Die Höhe des fließenden Stromes hängt dabei direkt von der Kanallänge L und Kanalweite W ab. L ergibt sich aus dem Abstand zwischen S und D , während W sich über die aktiv gegatete Strecke ergibt (Abbildung 9).

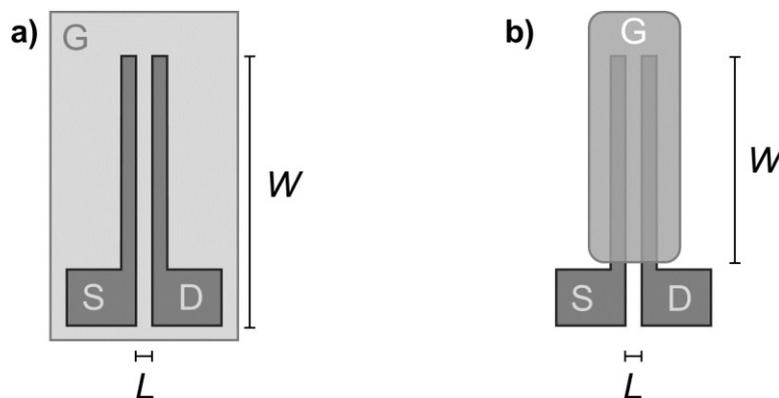


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines T-förmigen Transistors. a) Bsp. für einen *bg/bc* Transistor, W entspricht der Gesamtlänge der Kontakte. b) Bsp. für einen *tg/bc* Transistor, W ist hier kürzer und ergibt sich aus der tatsächlich vom Gate bedeckten Strecke.

Ist am *Gate* keine Spannung ($U_G = 0$ V) angelegt ist der Stromfluss unterbunden. Durch Erhöhung der Steuerspannung wird am *Gate* ein elektrisches Feld erzeugt und es kommt zu einer Anreicherung der Ladungsträger an der Halbleiter/Dielektrikum-Grenzfläche. Die Ladungsträger werden dabei immer vom *Source*-Kontakt injiziert. Die Majoritätsladungsträger im Halbleiter können dabei Elektronen oder Löcher (Defektelektronen) sein. Die intermediär auftretende Ladung wird in den delokalisierten Grenzorbitalen des Halbleiters aufgenommen und dadurch stabilisiert. Für $U_G > 0$ V werden Elektronen akkumuliert (n-Kanal), für $U_G < 0$ V werden Löcher akkumuliert (p-Kanal), wobei die Anzahl linear abhängig von U_G und C_{diel} ist.

Solange die Potentialdifferenz zwischen *Source* und *Drain* $U_{DS} = 0$ V beträgt ($U_S = U_D = 0$ V) sind die Ladungsträger gleichmäßig im Kanal verteilt. Durch Anlegen einer Spannung U_D entsteht ein Potentialgefälle und ein Strom fließt. Ob der Transistor als p-Typ

oder n-Typ betrieben wird, hängt davon ab welches Grenzorital des Halbleiters eine geringere Injektionsbarriere an der Halbleiter/*Source*-Grenzfläche aufweist.

Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Kennlinien beschreiben den Zusammenhang zwischen elektrischem Strom und Spannung. In Abbildung 10a ist eine typische Ausgangskennlinie für einen p-Typ Transistor gezeigt. Der gemessene Strom wird gegen U_{DS} für unterschiedliche konstante *Gate*-Spannungen aufgetragen. In diesen Kennlinienscharen sind der lineare Bereich für niedrige U_{DS} , sowie der saturierte Bereich für hohe U_{DS} erkennbar.

In der Transferkennlinie des gleichen Transistors (Abbildung 10b) wird für eine konstante U_{DS} der Strom logarithmisch gegen die *Gate*-Spannung aufgetragen. Für ein ideales Bauteil wären die zum Transport zur Verfügung stehenden Ladungsträger direkt proportional zu U_G . Bei realen Bauteilen existieren häufig Fallenzustände, die sich entweder im Halbleitermaterial selbst, oder auch an der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum finden. Die effektiv angelegte Spannung ist geringer als die tatsächliche, diese Differenz wird als Schwellspannung U_{Th} bezeichnet. Um sie zu bestimmen wird die Wurzel des *Source-Drain*-Stroms aufgetragen (Abbildung 10b). Durch lineare Extrapolation kann der Schnittpunkt mit der x-Achse bestimmt werden, dieser entspricht U_{Th} .

Weiterhin gilt, dass für ideale Bauteile kein Strom unterhalb der Schwellspannung, dem so genannten *Subthreshold*-Bereich, fließt. Vor allem organische Transistoren zeigen jedoch eine gewisse Leitfähigkeit in diesem Bereich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bereits bei Raumtemperatur thermisch aktivierte Ladungsträger im Material befinden. Für OFETs wird entsprechend zusätzlich die Anschaltspannung U_{on} angegeben. Diese gibt die tatsächliche Spannung an, ab der Strom fließt und wird aus dem log-Plot der Transferkennlinie bestimmt.

Eine weitere wichtige Größe, die aus der Transferkennlinie bestimmt werden kann ist das *on/off*-Verhältnis. Dieses ist definiert als das Verhältnis zwischen Strom im an- und ausgeschalteten Zustand. Hier ist ein möglichst großer Wert gewünscht, um ein sauberes An- und Ausschalten des Bauteils zu garantieren.

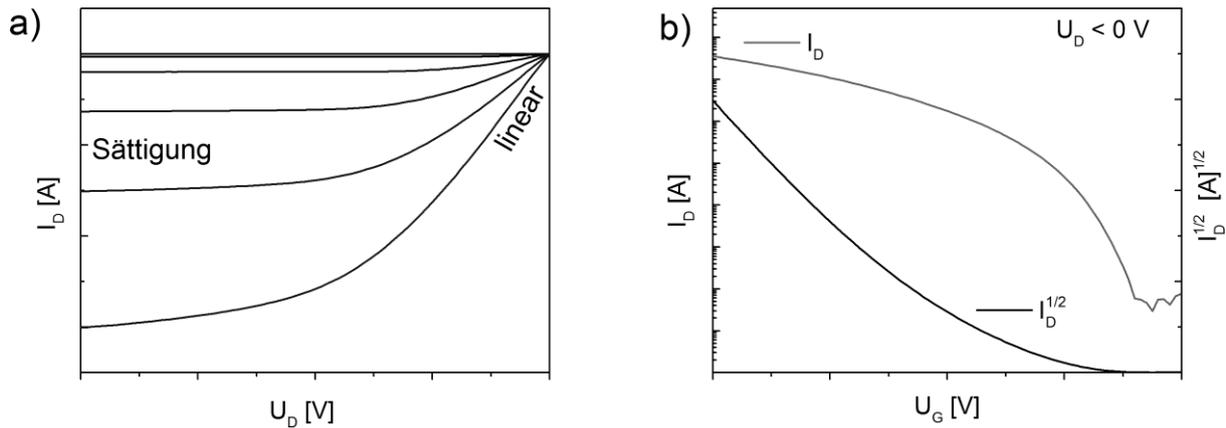


Abbildung 10: Kennlinien eines p-Typ Transistors: a) Ausgangskennlinie; b) Transferkennlinie und entsprechender Wurzelplot des Stroms.

Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ ist ein Maß für die Beweglichkeit der Elektronen bzw. Löcher im organischen Halbleiter. Sie ist im Idealfall nur abhängig vom angelegten elektrischen Feld und unabhängig von der Ladungsträgerdichte. Im linearen Bereich ergibt sich für den Strom I_{DS} :

$$I_{DS} = \frac{W\mu C_i}{L} \left[(U_G - U_{Th})U_D - \frac{1}{2}U_{DS}^2 \right]$$

Formel 1

Die Kapazität je Fläche des Dielektrikums C_{diel} wird für Bauteile typischerweise in F/cm² angegeben. Sie berechnet sich aus der Permittivität des Vakuums ϵ_0 , der relativen Permittivität ϵ_r und der Schichtdicke d des Isolators:

$$C_{diel} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{1}{d}$$

Formel 2

Für den linearen Bereich gilt $U_{DS} \ll U_G$, Formel 1 lässt sich vereinfachen zu:

$$I_{DS,lin} = \frac{W\mu_{lin}C_{diel}}{L} \cdot (U_G - U_{Th}) \cdot U_{DS}$$

Formel 3

Für $U_{DS} = \text{konstant}$ kann μ_{lin} aus der Steigung I_{DS} gegen U_G berechnet werden:

$$\mu_{lin} = \frac{\partial I_{DS}}{\partial U_G} \cdot \frac{L}{WC_{diel}U_{DS}}$$

Formel 4

Im Sättigungsbereich gilt $|U_{DS}| > |U_G - U_{Th}|$. Da der fließende Strom durch $U_G - U_{Th}$ limitiert ist kann U_{DS} in der Formel durch $U_G - U_{Th}$ ersetzt werden. Daraus folgt für den Sättigungsstrom $I_{DS,sat}$ und die Beweglichkeit μ_{sat} :

$$I_{DS,sat} = \frac{W\mu_{sat}C_{diel}}{2L} \cdot (U_G - U_{Th})^2$$

Formel 5

$$\mu_{sat} = \frac{I_{DS,sat}}{U_G} \cdot \frac{2L}{WC_{diel}(U_G - U_{Th})^2}$$

Formel 6

Bei organischen Materialien zeigt sich häufig eine Abhängigkeit Ladungsträgerbeweglichkeit/Gate-Spannung. In diesem Fall ist es sinnvoll sie als direkte Funktion von U_G darzustellen. Es ergibt sich für μ_{sat} :

$$\mu_{sat} = \left(\frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial U_G} \right)^2 \cdot \frac{2L}{WC_{diel}}$$

Formel 7

Die maximale Beweglichkeit kann anschließend aus dem μ gegen U_G Diagramm im Sättigungsbereich ausgelesen werden.

2.2.2 Einfluss der Halbleitermorphologie

Neben den intrinsischen Materialeigenschaften spielt die Morphologie organischer Halbleiter eine wichtige Rolle für den Ladungstransport im Transistor. Für kleine Moleküle zeigt sich dies deutlich, wenn hochkristalline oder Einkristall-Transistoren gebaut werden. Diese erreichen gegenüber ihrem amorphen Gegenpart ein Vielfaches der Leistung.⁵⁸

Polymere bilden typischerweise keine Einkristalle (Proteine seien hier als eine der großen Ausnahmen genannt⁵⁹), sondern formen teilkristalline Domänen. Viele der leistungsfähigsten polymeren Halbleiter besitzen eine ausgeprägte Ordnung und eine hohe Kristallinität. Diese wird stark beeinflusst durch die molekulare Struktur des Polymers. Im Falle von P3HT ist der direkte Zusammenhang zwischen Struktur/Kristallinität/Transistorleistung ausführlich untersucht.⁶⁰⁻⁶⁵ Regioregulares P3HT erreicht wesentlich höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten in Transistoren gegenüber seinem regiorandom Gegenstück. Dies wurde direkt darauf zurückgeführt, dass durch die gleichverteilten Seitenketten das regioregulare P3HT besser packt und im Film eine wesentlich höhere Ordnung aufweist. Die Bedeutung und Auswirkung der Kristallinität auf die Transistorleistung wurde für eine Vielzahl weiterer Polymere nachgewiesen.⁶⁶⁻⁶⁹

Entsprechend beschäftigen sich Forschungsgruppen mit der makroskopischen und mikroskopischen Ausrichtung von Polymeren.⁷⁰⁻⁷² Für gerichtete Polymere, wie z.B. **17** (Abbildung 11), wurden im OFET extrem hohe Beweglichkeiten bis zu $23.7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen.⁷¹

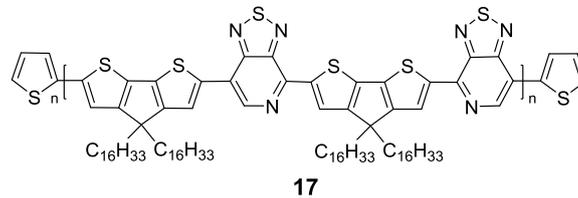


Abbildung 11: Dieses regioregulare Polymer (Poly[4-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-yl)-alt-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine], **17**) erreicht durch makroskopische Ausrichtung im Film hohe Beweglichkeiten.⁷¹

2.2.3 Modifizierung der Kontakte

Damit ein Strom im Transistor fließen kann müssen zuerst Ladungsträger von der Elektrode in das Halbleitermaterial gelangen. Abhängig davon ob es sich um n- oder p-Typ OFETs handelt, geschieht dies vom Kontakt ins LUMO- bzw. ins HOMO-Level. Die Anpassung der Austrittsarbeit an das Energielevel der aktiven Transportschicht ist dabei notwendig um die Injektionsbarriere an der Grenzfläche zu minimieren. Eine geringere Barriere führt zu einer verbesserten Ladungsträgerinjektion und hat entsprechend einen großen Einfluss auf die Leistung elektronischer Bauteile wie z.B. OFETs und OLEDs.⁷³⁻⁷⁴ Eine häufig genutzte Möglichkeit zur Modifizierung der Kontakte sind selbstordnende Monolagen (*self assembling monolayer*, SAM).⁷⁵⁻⁷⁶ Ein Beispiel sind Thiol-SAMs mit denen gezielt die Austrittsarbeit von Silber- und Goldelektroden geschoben werden kann.⁷⁷⁻⁷⁸ Nachteil hierbei ist jedoch, dass die S-Ag/Au-Bindung für viele Moleküle, wie z.B. 1H,1H,2H,2H-Perfluorodekanthiol, nur bis zu bestimmten Temperaturen stabil ist.⁷⁹ Danach degenerieren die SAMs zunehmend. Hierdurch wird diese Kontaktmodifizierung unattraktiv für Transistoren die höheren Temperaturen ausgesetzt sind.

Eine Alternative bieten die Übergangsmetalloxide.⁸⁰ Wird zum Beispiel eine Metallelektrode mit Molybdänoxid beschichtet kommt es zu einer Veränderung der Austrittsarbeit. Dabei wurde eine Abhängigkeit der Verschiebung von der Oxidschichtdicke vorgefunden.⁸¹ Es wurden jedoch unterschiedliche Trends beobachtet und verschiedene ‚optimale‘ MoO₃-Schichtdicken gefunden. Daher ist eine Feineinstellung für das jeweilige eigene Bauteil unerlässlich.⁸²⁻⁸³

2.2.4 PPEs als OFET Materialien

PPEs erhielten im Vergleich zu den verwandten PPVs für lange Zeit nur wenig Aufmerksamkeit, wenn es um die Anwendung in elektronischen Bauteilen ging. Standard Alkyl-PPEs erbrachten keine bis geringe Leistung als Halbleitermaterialien, da die tiefe

Lage ihres HOMOs zu einer schlechten Lochinjektion führte.⁸⁴⁻⁸⁵ Sie sind jedoch im Vergleich zu vielen anderen Halbleitern luftstabil, photostabil und zeigen eine hohe thermische Stabilität. 2002 kombinierten Bunz *et al.* die Eigenschaften der PPEs mit der guten Ladungsträgerinjektion der PPVs. Sie synthetisierten das PPE **18** als Copolymer mit Styrol- und Ethylhexyl-Seitenketten (Abbildung 12a).⁸⁶ Mit diesem Material konnten später OFETs gebaut werden.⁸⁷ Einem ähnlichen Ansatz folgten Egbe *et al.*, sie inkorporierten PPV-Einheiten bei **19** direkt in die Hauptkette (Abbildung 12b).⁸⁸

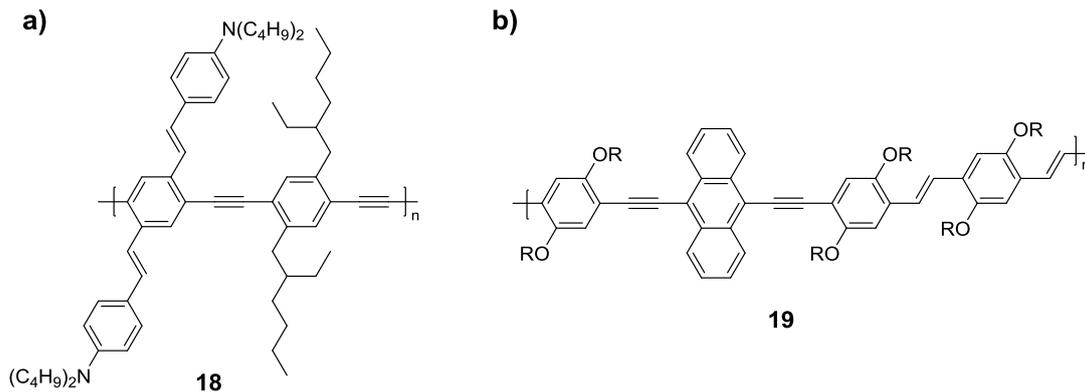


Abbildung 12: PPE/PPV-OFET Materialien: a) PPE mit Styrol-Seitenketten;⁸⁶ b) PPE-PPV-Copolymer.⁸⁸

Des Weiteren zeichnete sich ab, dass Alkoxy-PPEs aufgrund der etwas höheren Lage des HOMOs und der verringerten Bandlücke geeignete Halbleitermaterialien sind.

Dünnschichttransistoren mit Hexyloxy-PPE **15** zeigten in *bg/tc* OFETs eine Ladungsträgerbeweglichkeit bis zu $4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Abbildung 13a).⁸⁹ Dieselbe Arbeitsgruppe berichtete auch von Transistoren mit Nanodrähten bestehend aus **15**, die Ladungsträgerbeweglichkeiten bis zu $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aufwiesen.²⁸ In Laufzeitverfahren-Experimenten wurde für das Alkoxy-Copolymer **16** ein ambipolarer Ladungstransport gezeigt (Abbildung 13b).⁹⁰ Dieser konnte in Verbindung mit Pt^0 in einem organometallischem Netzwerk erhöht werden.⁹¹ Für Löcher wurden Ladungsträgerbeweglichkeiten bis zu $0.014 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, für Elektronen bis zu $0.016 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gefunden.

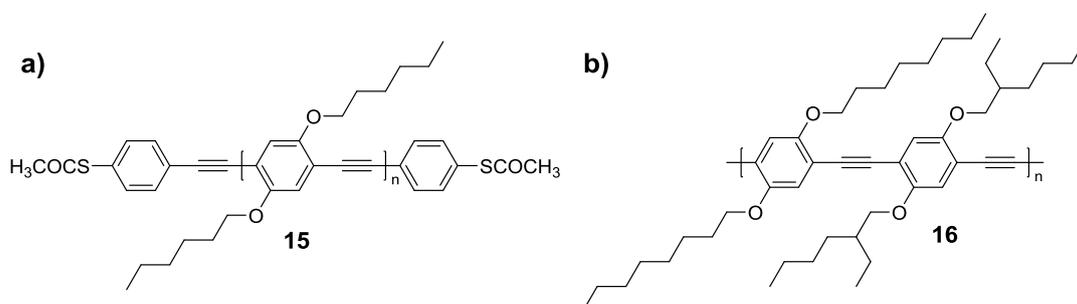


Abbildung 13: Alkoxy-PPE OFET Materialien: a) mit Thioacetalgruppen endverkapptes Hexyloxy-PPE **15**; b) Octyloxy-EtHexoxy-Copolymer **16**.

2.3 Mikroskopie, Optische und Morphologische Charakterisierung

Mikroskope erlauben es Objekte und Strukturen, die mit dem menschlichen Auge nicht mehr wahrgenommen werden können, zu vergrößern und bildlich darzustellen. Es gibt eine Vielzahl an Mikroskopen, die auf unterschiedliche Art und Weise Strukturen sichtbar machen. Eine kurze Übersicht der Auflösungsgrenzen verschiedener Mikroskope ist in Abbildung 14 gegeben.⁹²⁻⁹⁵

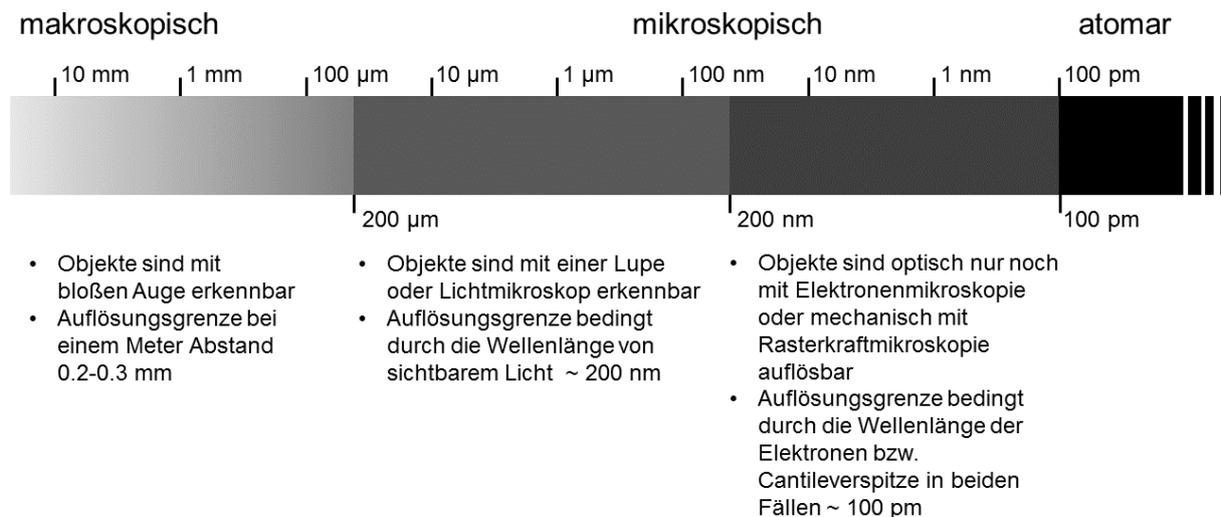


Abbildung 14: Mikroskope bieten die Möglichkeit, auch kleinste Objekte im atomaren Bereich sichtbar zu machen.

2.3.1 Licht-, Polarisations- und Fluoreszenzmikroskopie

Auflösung

Die Auflösung eines Lichtmikroskops kann durch verschiedene Faktoren begrenzt sein, grundsätzlich wird darunter die fundamentale Limitierung durch Beugung verstanden. Besitzen zwei Strukturen einen zu geringen Abstand, können diese nicht mehr aufgelöst werden und erscheinen als ein Objekt. Die Auflösungsgrenze wurde zuerst 1873 von Abbe für ein beleuchtetes optisches Gitter beschrieben und wird auch als Abbe-Limit bezeichnet.⁹⁶

$$d_{min} = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} = \frac{\lambda}{2 NA}$$

Formel 8

d ist der Mindestabstand, λ die Lichtwellenlänge, n der Brechungsindex des Mediums zwischen Gegenstand/Objektiv und α der halbe Öffnungswinkel des Objektivs. Der Nenner $n \sin \alpha$ wird auch als numerische Apertur (NA) bezeichnet.

Rayleigh beschrieb das Phänomen näher an der Auflösung zweier Lichtquellen.⁹⁷ Diese sind gerade dann noch auflösbar, wenn der Beugungsring der ersten Quelle das erste Minimum des Beugungsringes der anderen Quelle überschneidet. Damit folgt:

$$d_{min} = \frac{1.22 \lambda}{2n \sin \alpha} = 0.61 \frac{\lambda}{NA}$$

Formel 9

Objektive erreichen eine NA von 1.2 – 1.4, dadurch ergibt sich für sichtbares Licht eine maximale Auflösung von ca. 200 - 400 nm.

Hell- und Dunkelfeld

Unter dem normalen Betriebsmodus für Lichtmikroskopie versteht man die Hellfeldmikroskopie, die nach ihrem Gegenstück, der Dunkelfeldmikroskopie bezeichnet wird. Hell- und Dunkelfeld-Aufnahmen liefern unterschiedliche, sich ergänzende Informationen über die betrachtete Oberfläche. Im Hellfeld wird das gesamte reflektierte Licht der Probe gesammelt. Das erzeugte Bild entspricht dem vergrößerten Objekt in Echtfarben, wie es auch mit dem Auge wahrgenommen werden würde.

Beim Dunkelfeld wird das direkt-reflektierte Licht ausgeblendet und das gestreute gesammelt. Dadurch erscheinen glatte Bereiche, die stark reflektieren aber kaum streuen, dunkel. Kanten und Unebenheiten leuchten auf. Da die gesammelte Lichtmenge beim Dunkelfeld wesentlich geringer ist als beim Hellfeld, werden längere Belichtungszeiten benötigt. Information wie z.B. die Echtfarben, gehen verloren, dafür sind Unebenheiten besser zu erkennen und Umrisse schärfer abgebildet.

Die Dunkelfeldmikroskopie ist für die Untersuchung von organischen Dünnschichten und Transistorstrukturen vorteilhaft. In Abbildung 15 sind Goldkontakte gezeigt, auf die ein organischer Film aufgeschleudert wurde. Im Hellfeld ist nicht eindeutig zu erkennen ob es sich um einen geschlossenen Film handelt. Betrachtet man die Probe im Dunkelfeld sind die entnetzen Stellen als ‚schwarze‘ Löcher zu erkennen. Zusätzlich zeichnet sich eine Oberflächenstruktur im Film ab, die im Hellfeld nicht ersichtlich ist. Die Kanten der Goldkontakte sind schärfer abgebildet, was die Bestimmung der Kanallänge vereinfacht.

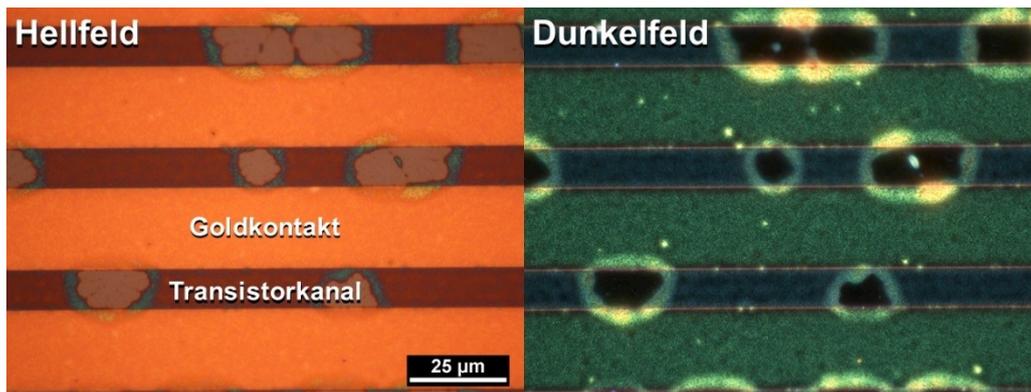


Abbildung 15: Die Mikroskopaufnahmen zeigen eine Kontaktstruktur im Hellfeld (links) sowie im Dunkelfeld (rechts). Im Dunkelfeld gehen Farbinformationen verloren, wodurch es hier z.B. erschwert wird zwischen Kontakt und Kanal zu unterscheiden. Dafür kann direkt die Entnetzung des Materials erkannt werden.

Polarisationsmikroskopie (PoIMik)

Polarisiertes Licht wird in der Mikroskopie verwendet um kontrastverstärkte Bilder von Materialien mit Doppelbrechung zu erhalten. Typische doppelbrechende Objekte sind Kristalle und Mineralien (Eigendoppelbrechung), aber auch andere Materialien, die eine optische Anisotropie aufweisen, können mit der Polarisationsmikroskopie (PoIMik) untersucht werden.

Diese Art der Mikroskopie beruht auf der Anwendung von linearisiertem Licht zur Untersuchung der Probe. Dazu wird das Mikroskoplicht zuerst durch den Polarisator geführt. Dieser lässt nur Licht einer Schwingungsebene, die parallel zum Filter orientiert ist, hindurch. Der austretende Lichtstrahl ist linear polarisiert. Trifft dieser nun auf ein doppelbrechendes Objekt kommt es zu einer Drehung der Schwingungsebene. Hinter der Probe ist ein zweiter Filter, der Analysator, um 90° gedreht zum Polarisator angebracht. Wie zuvor wird nur die Schwingungsebene parallel zur Filterausrichtung durchgelassen. Entsprechend kann nur der gedrehte Teil des Lichts passieren. Die erzeugte Mikroskopaufnahme bildet die doppelbrechenden Bestandteile der Probe ab. Bei optisch isotropen Materialien kommt es zur Auslöschung des Lichts, sie erscheinen in der PoIMik-Aufnahme dunkel.

Fluoreszenzmikroskopie

Ein Fluoreszenzmikroskop nutzt Fluoreszenz und Phosphoreszenz zur Betrachtung von Objekten und wird vor allem in der Biologie vielfältig eingesetzt. Typischerweise handelt es sich dabei um ein Lichtmikroskop, das zusätzlich Fluoreszenzbilder generieren und aufnehmen kann. Dazu muss die Probe ein Fluorophor sein, oder sie muss mit Fluorochromen angefärbt werden.

Das Bild wird erzeugt indem das Objekt mit Licht einer spezifischen Wellenlänge (oder mehrerer) bestrahlt wird. Die Fluorophore werden dadurch angeregt und emittieren aufgrund der Stokesverschiebung langwelligeres Licht. Da die Emission schwächer ist als das Licht zur Anregung muss dieses herausgefiltert werden. Dazu werden Sperrfilter, auch Emissionsfilter genannt, eingesetzt, die das Anregungslicht eliminieren.

Fluoreszenzmikroskopie ist bedingt limitiert durch die Photobleichung der Fluorophore. Bei diesem Prozess wird das Molekül durch das Anregungslicht photochemisch zerstört und verliert seine Fluoreszenz.

Hell und Wichmann beschrieben 1994 eine neue Methodik, die es erlaubt mit einem Fluoreszenzmikroskop Strukturen deutlich unterhalb des Abbe-Limits aufzulösen.⁹⁸ Wenige Jahre später wurde die sogenannte *stimulated emission depletion* (STED)-Mikroskopie von Hell und Klar experimentell realisiert.⁹⁹ 2014 wurde Stefan Hell für die Entwicklung und Arbeit an der STED-Mikroskopie mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.¹⁰⁰

2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Das Rasterelektronenmikroskop (*scanning electron microscope*, SEM) ist ein Elektronenmikroskop, das eine Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abrastert. Durch die Interaktion der Elektronen mit den Atomen der zu messenden Probe werden Informationen gewonnen, wie die Topographie und die Zusammensetzung. SEM besticht mit einer hohen Auflösung, da die Wellenlänge von Elektronen um ein vielfaches kleiner ist als die von sichtbarem Licht. Ernst Ruska⁹⁴, der Entwickler des ersten Elektronenmikroskops, berechnete die Auflösungsgrenze anhand der de Broglie-Wellenlänge¹⁰¹⁻¹⁰² λ_{el} für Elektronen:

$$\lambda_{el} = \frac{h}{m_0 v} = \sqrt{\frac{150}{U_B}} \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Formel 10

Mit h = planksches Wirkungsquantum, m_0 = Ruhemasse des e^- , v = Geschwindigkeit des e^- , U_B = Beschleunigungsspannung. Für $U_B = 1500 \text{ V}$ bzw. $U_B = 75000 \text{ V}$ ergibt sich nach dem Abbe-Limit (Formel 9) eine Auflösungsgrenze von 15 \AA bzw. 2.2 \AA .

SEM erlaubt auch Aufnahmen bei geringer Auflösung, was Übersichtsbilder ermöglicht. Um dies zu veranschaulichen ist in Abbildung 16 eine Bilderserie eines nicht-identifizierten Partikels gezeigt.

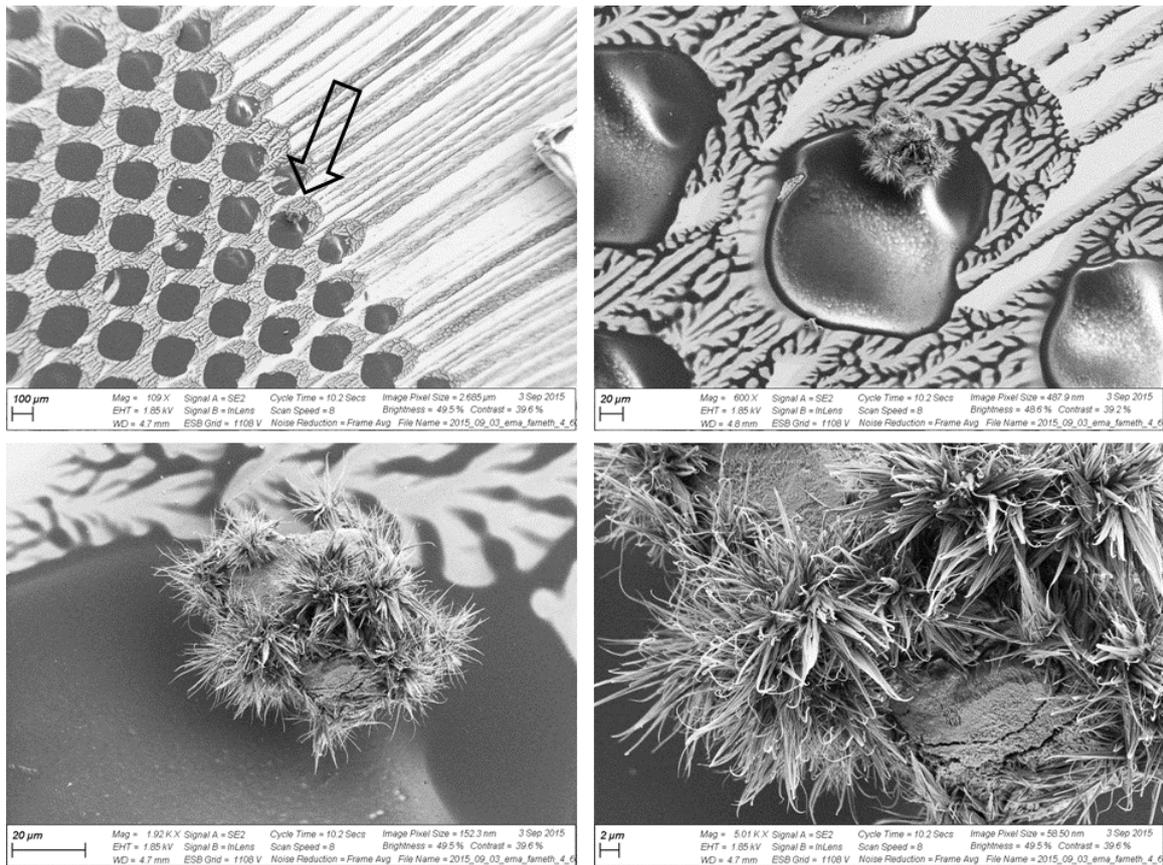


Abbildung 16: SEM-Aufnahmen eines organischen Partikels mit hoher Schärfentiefe und zunehmender Auflösung (Substrat: Druckprobe von Emanuel Smarsly, AK Bunz).

Typischerweise wird der Elektronenstrahl mit einer Elektronenquelle erzeugt, die ein Wolfram-Filament oder LaB_6 -Kristalle enthält. Durch elektronisches Erhitzen dieser Glühkathode kommt es zur Emission von Elektronen, welche in einem elektrischen Feld gerichtet und beschleunigt werden. Teurere Geräte nutzen eine Feldemissionskathode (*field emission gun*, FEG), wobei in kalte und thermische Feldemission unterschieden wird. Bei der kalten tunneln die Elektronen durch Anlegen einer hohen elektrischen Feldstärke aus einer Wolframspitze. Die thermische nutzt eine Schottky-Kathode die geheizt wird. Instrumente mit thermischer Feldemission zeichnen sich durch eine bessere Bildqualität aus, die aufgrund der definierten Elektronengeschwindigkeit zustande kommt.

Der Elektronenstrahl wird mittels Kondensorenllinsen und Magnetspulen fokussiert und rasternd über die Probe bewegt (Abbildung 17a). Trifft er auf das Substrat interagieren diese so genannten Primärelektronen mit den ersten Nanometern der Oberfläche. Bei der Wechselwirkung mit den Atomen des zu untersuchenden Objekts werden unterschiedliche Signale erzeugt. Zu den wichtigsten Signalarten zählen die zurückgestreuten Elektronen (BSE, *backscattered electrones*) und Sekundärelektronen (SE, *secondary electrones*) (Abbildung 17b,c).

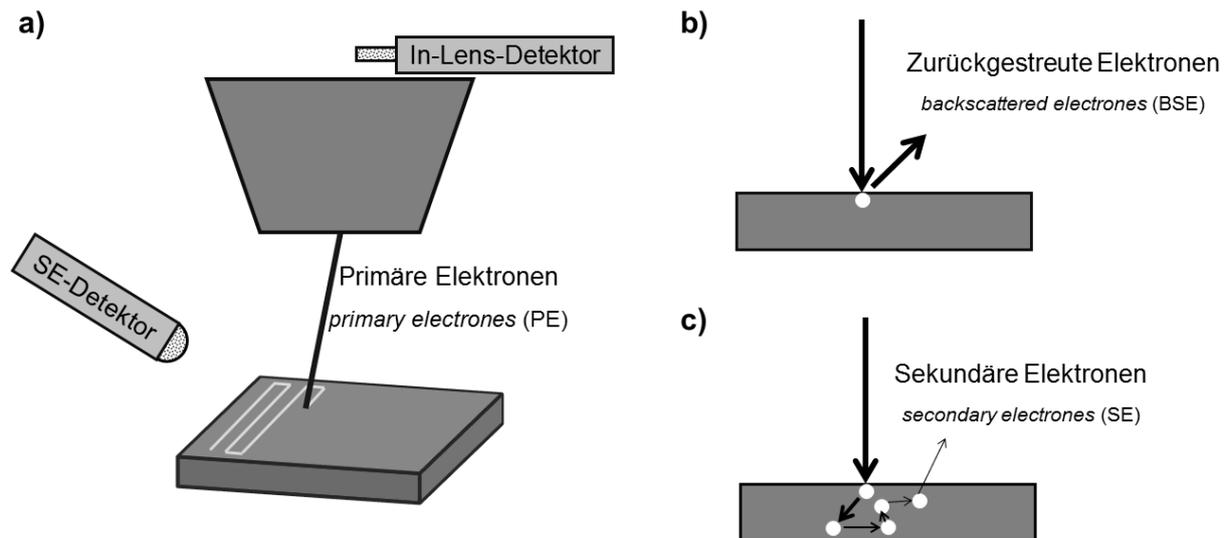


Abbildung 17: a) Schematische Zeichnung eines SEM mit Position der Detektoren. b) Primärelektronen treffen auf die Oberfläche und werden zurückgestreut. c) Primärelektronen interagieren mit den ersten Nanometern der Oberfläche, es werden Sekundärelektronen mit geringerer Energie freigesetzt.

BSE besitzen den Großteil ihrer ursprünglichen Energie im Bereich von einigen keV. Ihre Signalintensität hängt hauptsächlich von der mittleren Ordnungszahl des Materials auf das sie treffen ab. Entsprechend sind im so genannten Materialkontrastbild leichte Elemente dunkler, da sie weniger zurückstreuen; schwere Elemente werden aufgrund ihrer stärkeren Rückstreuung heller abgebildet.¹⁰³

SE dringen in die ersten paar Nanometer der Oberfläche ein und bilden die Topografie des Objekts ab. Aufgrund der mehrfachen Wechselwirkung mit anderen Atomen besitzen sie nur eine geringe Energie von wenigen Elektronenvolt. SE können von einem Everhart-Thornley-Detektor (ETD) oder von einem sogenannten In-Lens-Detektor (Detektor sitzt in der Säule) erfasst werden.¹⁰³

2.3.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Während Lichtmikroskopbilder einen guten ersten Eindruck über die Beschaffenheit des Dünnschlimes vermitteln ist die Auflösung nicht ausreichend um die feinen Details im Film aufzunehmen. Des Weiteren kann mit Standard-Lichtmikroskopen keine oder nur geringe Information über die Höhenunterschiede im Film gewonnen werden. Das Rasterkraftmikroskop (AFM), entwickelt von Binnig, Quate und Gerber,¹⁰⁴ ermöglicht hierbei tiefere Einblicke. Es kann zum Beispiel die Rauigkeit des Films im Nanometerbereich bestimmt werden. AFM zählt somit zu den wichtigsten Charakterisierungsmöglichkeiten für Filme.¹⁰⁵

Bei der Messung wird ein Cantilever, der meist aus Silicium gefertigt ist und eine feine Spitze im atomarem Bereich ($< 10 \text{ nm}$) besitzt, über die Oberfläche gerastert. Das Höhenprofil wird über die Auslenkung des Cantilevers ermittelt. Die Rasterung wird durch die Verwendung eines Piezoelements, das akkurate, kleinste Bewegungen ermöglicht, erreicht. Die xy-Rasterdimensionen können von wenigen nm^2 bis zu mehreren μm^2 reichen. Dadurch ist die Größe des erzeugten Rasters jedoch limitiert. Um für größere Aufnahmen zu generieren kann *stitching* (engl. für Nähen, Flicker) angewandt werden. Dabei werden mehrere einzelne Messungen zu einem Gesamtprofil zusammengerechnet. Ein AFM kann in unterschiedlichen Modi betrieben werden. Die gängigen Modi sind Kontakt-, Nicht-Kontakt- und Intermittierender-Modus (Abbildung 18). Zusätzlich wurde von Bruker 2011 der *PeakForce Tapping™* (PFT) Modus eingeführt, der eine Weiterentwicklung des Intermittierender-Modus ist.¹⁰⁶

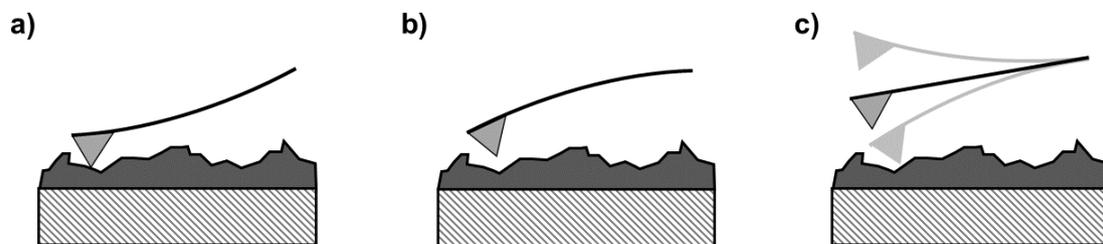


Abbildung 18: Die unterschiedlichen Modi der AFM Messung: a) Kontakt-Modus, die Spitze tastet die Oberfläche direkt ab; b) Nicht-Kontakt-Modus, die Spitze berührt die Oberfläche nicht; c) Intermittierender- und PFT-Modus, der Cantilever schwingt in der Eigenfrequenz, bzw. einer angelegten Frequenz und tippt die Oberfläche an.

Fortführend werden die in dieser Arbeit verwendeten Modi, Intermittierend und *PeakForce Tapping™*, näher erklärt.

Beim Intermittierenden Modus wird der Cantilever zuerst im freien Raum in Bewegung versetzt und schwingt dabei in seiner Eigenfrequenz. Wird die Spitze Richtung Oberfläche bewegt treten abstoßende sowie anziehende Wechselwirkungen auf. Die Schwingungsfrequenz ändert sich. Diese Abweichung wird über einen Laser registriert und mit entsprechender Software umgerechnet in ein Höhenprofil. Da der Cantilever in diesem Modus immer nur für einen sehr kurzen Moment in Kontakt mit dem Substrat ist wird er im englischen *tapping mode* (Anklopf Modus) genannt. Dieser Modus wird bevorzugt angewendet, da er weniger invasiv ist als der Kontakt Modus und eine höhere Auflösung als der Nicht-Kontakt Modus liefert.

Der *PeakForce Tapping™* Modus kontaktiert, wie der Intermittierende Modus, immer nur kurz die Oberfläche. Er unterscheidet sich jedoch dadurch, dass der Cantilever nicht in der Eigenfrequenz sondern in niedrigeren Bereichen schwingt. Die gezielt angelegte Frequenz

erlaubt ein direktes Einstellen mit welcher Kraft die Spitze die Oberfläche berührt. Durch den veränderten Betrieb wird die Kraftkurve in einer Sinus- anstatt einer Triangularwelle moduliert und erzeugt weniger ungewollte Resonanz. Die Auflösung und Störsignalunterdrückung sind dadurch, im Vergleich zum Intermittierenden Modus, größer.

3 Zielsetzung

PPEs sind eine attraktive Verbindungsklasse an der bereits seit Jahrzehnten intensiv geforscht wird.¹¹⁻¹² Bislang wurden sie hauptsächlich als Chemosensoren eingesetzt.²⁵⁻²⁷ Untersuchungen zu ihrer Eignung als Halbleitermaterial in OFETs²⁸ und OLEDs²⁹, lieferten im Allgemeinen keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Die Ursachen hierfür wurden bislang jedoch nicht tiefergehend erforscht.

Im Rahmen einer Masterarbeit zeigte sich, dass durch das Tempern von Didodecyloxy-PPE-Filmen die Ordnung der Moleküle erhöht wurde und dadurch ein um Größenordnungen verbesserter Ladungsträgertransport im Transistor auftrat.¹⁰⁷ Dies warf zwei große Fragen auf: Wie kann die Morphologie der PPE-Filme beeinflusst werden und was ist das tatsächliche Potential von PPEs in organischer Elektronik?

Das übergreifende Ziel dieser Arbeit war es diese Fragen zu beantworten und PPEs als Halbleitermaterialien für organische Elektronik, spezifisch OFETs, zu untersuchen. Dies sollte in drei aufeinander aufbauenden Schritten angegangen werden um ein möglichst umfassendes Verständnis zu gewinnen.

Zuerst sollten halbleitende PPEs mit unterschiedlichen Eigenschaften synthetisiert werden. Durch die Wahl geeigneter Seitenketten sollten so z.B. PPEs mit niedrigeren Schmelzpunkten dargestellt werden. Dabei sollte darauf geachtet werden, nur geringe Variationen an der Grundstruktur vorzunehmen, um die Vergleichbarkeit der einzelnen Polymere zu erhalten.

Anschließend sollte eine ausführliche Charakterisierung der Morphologie erfolgen. Das Hauptaugenmerk sollte hier auf die Abhängigkeit der Filmeigenschaften vom Temperaturprogramm und der Substratoberfläche gelegt werden.

Darauffolgend sollte der Fokus auf die Untersuchung und Optimierung im Bauteil gerichtet werden. Dazu sollten der Einfluss des Substrats, der Kontakte und des eingesetzten Dielektrikums getestet werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese und Charakterisierung der Dialkoxy-poly(*para*-phenylenethinylene)

4.1.1 Eingesetzte Monomere

Als Ausgangsbausteine für die darzustellenden Polymere dienten verschiedene Monomere, auf die hier kurz eingegangen werden soll. Eine Übersicht aller dargestellten bzw. verwendeten Bausteine ist in Abbildung 19 gegeben.

Die Polymerisierung der Bausteine sollte mittels einer Sonogashira-Kupplung stattfinden. Um eine hohe Reaktivität zu gewährleisten wurden daher Iodide eingesetzt. Die Alkine wurden als Trimethylsilyl (TMS)-Verbindungen aufbewahrt und direkt vor der Umsetzung entschützt. Für die Darstellung der PPEs wurde auf die Didodecyloxyderivate **24** bzw. **25** zurückgegriffen, da die Ionisierungspotentiale von Alkoxy-PPEs typischerweise um die 5.8 eV⁸⁵ (Au 5.1 eV¹⁰⁸) liegen. Hierdurch ist die Injektionsbarriere zu Goldkontakten gering genug um funktionierende p-Typ-OFETs zu bauen.

Die Synthese der Monomere erfolgte im Arbeitskreis Bunz (**20**¹¹,**21**¹⁰⁹,**22**¹¹⁰) oder durch den Autor im Laufe der Master- bzw. Doktorarbeit (**23**³⁹,**24**³⁹,**25**¹¹¹,**26**¹¹²).

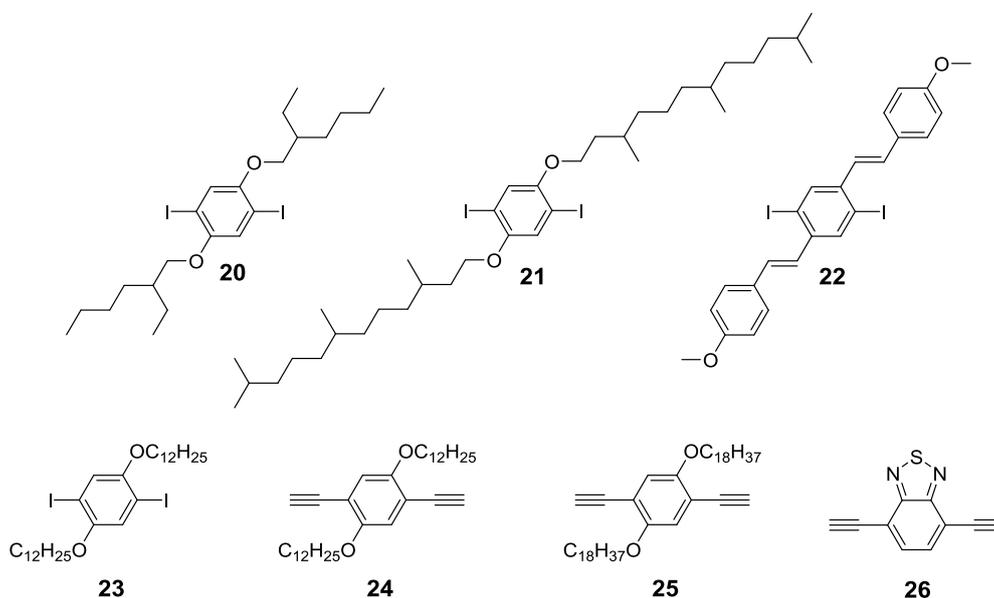
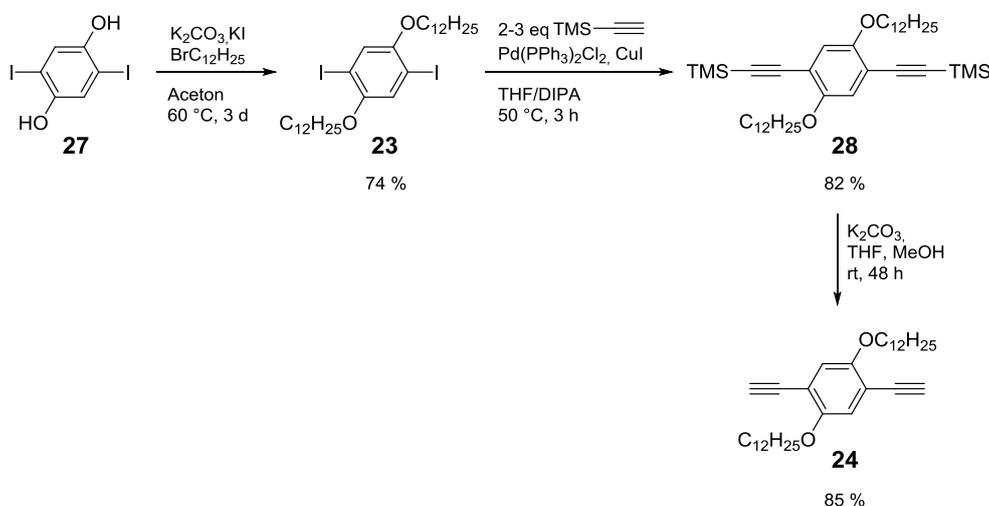


Abbildung 19: Für die Polymerisation eingesetzte Monomere.

In Schema 3 ist die Synthese der Monomere am Beispiel der Dodecyloxyderivate **23** und **24** ausgehend von 2,5-Diiodhydrochinon **27** gezeigt. Zunächst wurden die Alkylseitenketten nach Deprotonierung und anschließender nucleophiler

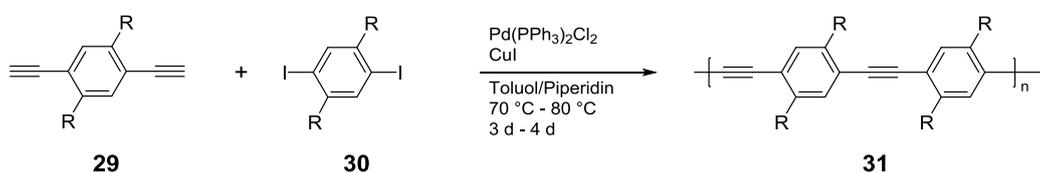
Substitutionsreaktion an **27** eingeführt. Anschließend wurde das so erhaltene Diiodid **23** mittels Sonogashira-Kupplung mit TMS-Acetylen zum silylierten Alkinderivat **28** umgesetzt. Die darauffolgende Entschützung mit Kaliumcarbonat lieferte das Diin **24**.



Schema 3: Synthese der Monomere **23** und **24**.

4.1.2 Synthese der Dialkoxy-poly(*para*-phenylenethinylene)

Es wurden sechs Polymere über eine Sonogashira-Kupplung dargestellt (Schema 4, Abbildung 20). Die Synthese erfolgte nach einem literaturbekanntem Protokoll.¹¹⁻¹² Als Lösungsmittelgemisch wurde Toluol/Piperidin im Verhältnis 1:1 verwendet, das vor der Reaktion ausgiebig entgast wurde. Die Katalysatormengen wurden mit 0.2 mol% Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 0.4 mol% CuI relativ gering gewählt. Die Alkin- und Iod-Monomere (**29,30**) wurden äquivalent eingesetzt. Um einen frühzeitigen Reaktionsabbruch durch das Ausfallen der Polymerketten zu verhindern wurde die Reaktion bei Temperaturen zwischen 70 °C und 80 °C durchgeführt. Die Glaser-Kupplungsprodukte²³ wurde durch das Arbeiten unter Schlenk-Bedingungen unterbunden.



Schema 4: Allgemeines Syntheschema zur Kupplung der Homo- bzw. Copolymere mittels Sonogashira-Reaktion.

Um Katalysatorreste und andere Verunreinigungen zu entfernen wurde ein mehrstufiger Reinigungsprozess durchgeführt. Die Polymere wurden in heißem Toluol gelöst und in Methanol gefällt um kurze Kettenstücke zu entfernen. Anschließend wurde der Komplexbildner (E)-*N,N*-diethyl-2-phenyldiazencarbothioamid als Palladiumfänger

zugesetzt und die Polymere erneut aus Lösung gefällt, wobei der freie und im Komplex gebundene Ligand in Lösung verblieb.²⁴ Die so gewonnenen PPEs wiesen eine hohe Reinheit auf, eine zwingende Bedingung für Halbleiter. Die synthetisierten Homo- und Copolymere, sowie die entsprechenden Ausbeuten, sind in Abbildung 20 gezeigt. Die geringen Ausbeuten bei **OD-D-OPPE** und **EtHex-D-OPPE** konnten nicht erklärt werden. Erneute Synthese von **OD-D-OPPE** führte zu Ausbeuten von 88-99 % (durchgeführt von Lennart Schleper im Rahmen der Bachelorarbeit¹¹³).

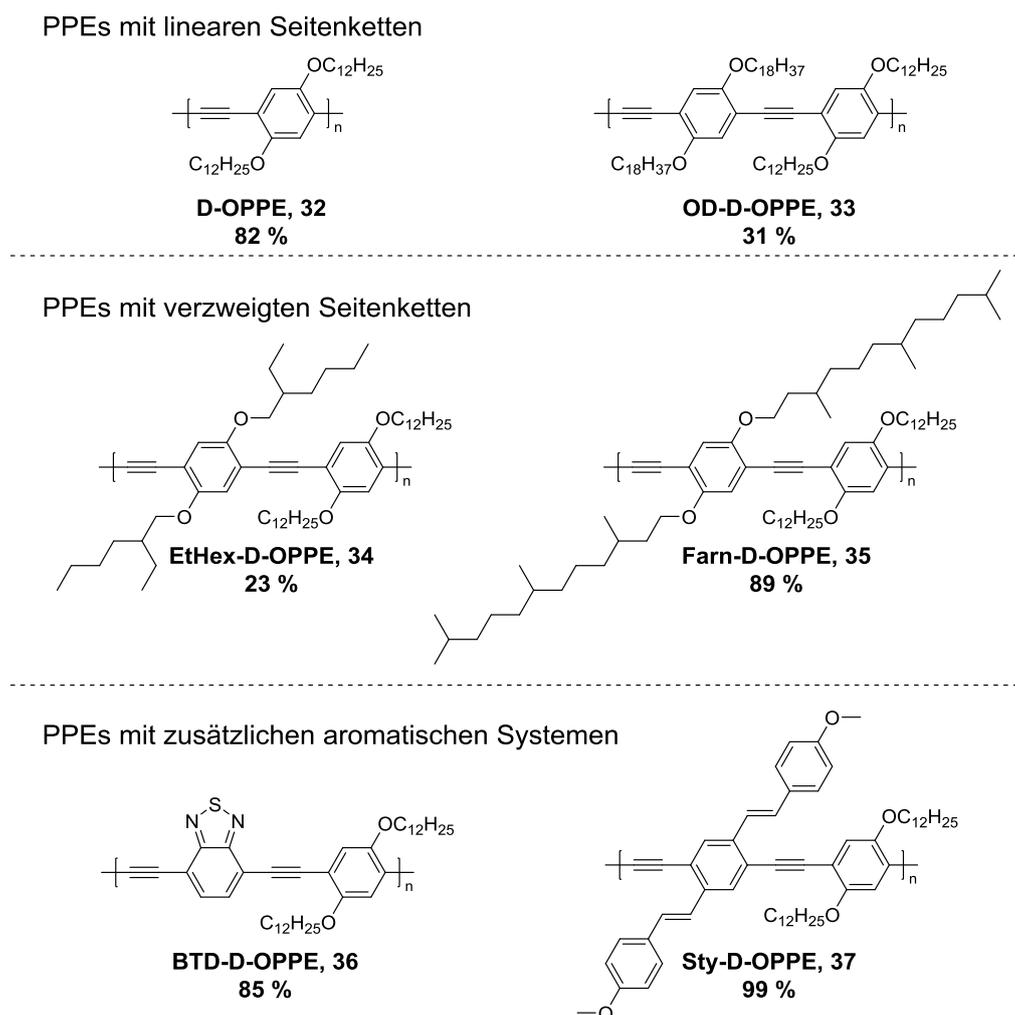


Abbildung 20: Synthetisierte PPEs zur Untersuchung ihrer halbleitenden Eigenschaften. Bei **D-OPPE**¹¹⁴, **EtHex-D-OPPE**¹¹⁵, **Farn-D-OPPE**¹¹¹, **BTD-D-OPPE**¹¹⁶⁻¹¹⁷ handelt es sich um literaturbekannte Polymere.

Die Nomenklatur der Polymer-Kurznamen erfolgte anhand ihrer Seitenketten und Zusammensetzung. Das O steht dabei für *oxy*, da die Seitenketten über Sauerstoff angebunden sind.

Dodecyloxy-PPE	D-OPPE	32
Octadecyloxy-Dodecyloxy-PPE	OD-D-OPPE	33
Ethylhexyloxy-Dodecyloxy-PPE	EtHex-D-OPPE	34
Farnesanyloxy-Dodecyloxy-PPE	Farn-D-OPPE	35
Benzothiadiazol-Dodecyloxy-PPE	BTD-D-OPPE	36
Methoxy-Styryl- Dodecyloxy-PPE	Sty-D-OPPE	37

Die dargestellten PPEs sollten mehrere Bedingungen erfüllen, zum einen sollte es sich um halbleitende Polymere handeln, die geeignet sind für OFETs, zum anderen sollten sie eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und optimaler Weise einen moderaten Schmelzpunkt um die 120 °C - 140 °C aufweisen. **D-OPPE** wurde bereits zuvor in OFETs untersucht und zeigte halbleitende Eigenschaften im Transistor.¹⁰⁷ Entsprechend wurden sämtliche PPEs auf dem 1,4-Bis(dodecyloxy)benzol aufgebaut. Zusätzlich sollten die relativ langen C₁₂H₂₅-Seitenketten sich positiv auf die Löslichkeit der Polymere auswirken. Es wurden zwei Polymere, **D-OPPE** und **OD-D-OPPE**, mit linearen Alkyl-Seitenketten dargestellt. **D-OPPE** wurde als Referenzsubstanz sowie für weiterführende morphologische Untersuchungen verwendet. Bei **OD-D-OPPE** wurden Octadecyl-Seitenketten eingeführt um, bei ähnlichen morphologischen und elektronischen Eigenschaften, die Löslichkeit des Polymers zu erhöhen.

Durch die verzweigten Seitenketten des **EtHex-D-OPPEs** und **Farn-D-OPPEs** wurde die Löslichkeit gesteigert und der Schmelzpunkt gesenkt. Zusätzlich sollte der Einfluss der Verzweigung auf die Kristallisation im Film des jeweiligen Polymers untersucht werden.

Die letzte Gruppe bildeten **BTD-D-OPPE** und **Sty-D-OPPE**. Durch Inkorporation einer Donor-/Akzeptoreinheit wurden hier gezielt die Bandlücken der Polymere in Hinsicht auf Ladungsträgerinjektion und -transport modifiziert. Die Co-Polymerisation mit Benzothiadiazol (**BTD**) zielte darauf die Bandlücke zu verringern und ein Donor-Akzeptor-System aufzubauen.¹¹⁶⁻¹¹⁷ Dieses ist potentiell dazu in der Lage, Löcher sowie Elektronen zu leiten.

Die Umsetzung mit einem Styrol-Derivat erfolgte um ausgeprägte $\pi\pi$ -Wechselwirkungen im Film zu ermöglichen und damit einen erhöhten Ladungstransport zu gewinnen. Bunz *et al.* zeigten bereits 2002, dass durch die Einführung von Styryl-Substituenten in der Seitenkette die Leitfähigkeit der PPEs signifikant beeinflusst werden kann.²²

Physikalische Eigenschaften der Polymere

Die physikalischen Eigenschaften, Polymergewicht, Schmelzpunkt, Zersetzungspunkt und Farbe sind in Tabelle 1 gegeben. Bis auf **Sty-D-O-PPE** waren sämtliche PPEs unter Erwärmen gut löslich in Chloroform und Toluol. Dies erschwerte die Analytik bei **Sty-D-OPPE** und verfälschte einige Werte.

Das Molekulargewicht der PPEs wurde mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Die reinen Alkoxy-PPEs zeigten ein Molekulargewicht von $M_n = 10^4$ - 10^5 g/mol. Für **BTD-D-OPPE** und **Sty-D-OPPE** wurden nur kurze Oligomere vorgefunden. Trotz mehrfacher Syntheseversuche von **BTD-D-OPPE** konnten keine längeren Polymerketten gewonnen werden ($M_n = 4.1 \times 10^3$ g/mol). Ein Problem hierbei ist, dass diese Gemische keine einheitlichen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt und Lage der Grenzorbitale aufweisen. Aufgrund der durchaus attraktiven Halbleitereigenschaften von **BTD-Derivaten**⁴⁹ wurde das Thema auf einem anderen Weg weiterverfolgt. Es wurden definierte Oligomere dargestellt, deren Synthese und Eigenschaften in Kapitel 4.2 besprochen werden.

Bei **Sty-D-OPPE** konnte keine Aussage über die tatsächliche Kettenlänge getroffen werden, da sich das Polymer nicht vollständig löste. Dies ist vermutlich auf die hohen Wechselwirkungen der Styryl-Seitenketten zurückzuführen, wodurch es zur Aggregation kam. Vor der GPC-Messung wurden die Lösungen filtriert, was dazu führte, dass bei **Sty-D-OPPE** die länger-kettigen, ungelösten Bestandteile im Filter zurückblieben und nur die kürzeren gelösten Trimere und Tetramere detektiert werden konnten.

Die Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen der PPEs wurden über dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, *differential scanning calorimetry*) und thermogravimetrische Analyse (TGA) gemessen (TGA- und DSC-Messkurven sämtlicher PPEs sind im Anhang gezeigt). Alle Verbindungen zeigten eine hohe Zersetzungstemperatur >236 °C. Mit der DSC wurden nur Schmelzpunkte für **D-OPPE**, **OD-D-OPPE** und **Farn-D-OPPE** gefunden. Interessanterweise zeigte **OD-D-OPPE** als einziges Polymer zwei definierte Übergänge in der DSC bei 103 °C und 168 °C. Durch die verzweigten Seitenketten wurde der Schmelzpunkt bei **Farn-D-OPPE** im Vergleich zu **D-OPPE** deutlich von $M_p(\text{D-OPPE}) = 187$ °C auf $M_p(\text{Farn-D-OPPE}) = 139$ °C gesenkt. Dies macht **Farn-D-OPPE** interessant, da es den Einsatz von SAMs zur Modifizierung der Oberflächen im Transistor erlaubt.

Tabelle 1: Übersicht der dargestellten Polymere. Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mittels TGA/DSC ermittelt. Das Molekulargewicht wurde mittels GPC (Polystyrol-Standard) bestimmt.

#	Polymer	Lit.	M _n [g/mol] PDI	^a Pn	Schmelzpunkt Mp [°C]	Zersetzung Zers. [°C]	Habitus
32	D-OPPE	¹¹⁴	1.6x10 ⁴ 2.36	17	187	261	gelb-orange Feststoff
33	OD-D-OPPE		9.7x10 ³ 2.84	18	(^b 103) 168	260	gelb-orange Feststoff
34	EtHex-D- OPPE	¹¹⁵	1.4x10 ⁴ 2.73	32	--	236	orange Feststoff
35	Farn-D-OPPE	¹¹¹	1.3x10 ⁵ 6.15	130	139	277	gelb-orange Feststoff
36	BTD-D-OPPE	¹¹⁶⁻ ¹¹⁷	4.1x10 ³ 6.15	14	--	254	dunkelrot, metallisch Feststoff
37	Sty-D-OPPE		^c 2.8x10 ³ 1.71	^b 3	--	242	dunkelorange Feststoff

^aAnzahl der Phenyleinheiten. ^bGlasübergang. ^cAufgrund der geringen Löslichkeit ist dieser Wert nicht repräsentativ für das Polymer.

4.1.3 Photophysikalische Eigenschaften der Polymere

Um Einsicht in die elektronischen Wechselwirkungen der PPEs zu bekommen wurden Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen. Abbildung 21 zeigt eine Fotoaufnahme der Polymerlösungen bei Tageslicht sowie im UV-Licht ($\lambda = 365$ nm). Alle sechs PPEs fluoreszierten in gering konzentrierten Lösungen. Dabei zeigte sich bereits der charakteristische Unterschied zwischen reinen Alkoxy-PPEs und PPEs mit veränderten elektronischen Strukturen. **D-OPPE**, **OD-D-OPPE**, **EtHex-D-OPPE** und **Farn-D-OPPE** besaßen nahezu die gleiche Farbgebung, während **Sty-D-OPPE** eine blaue, **BTD-D-OPPE** eine orange Fluoreszenz zeigte. Die blaue Färbung der **Sty-D-OPPE**-Lösung kam dadurch zustande, dass nur die kurzen Oligomere in Lösung vorlagen.

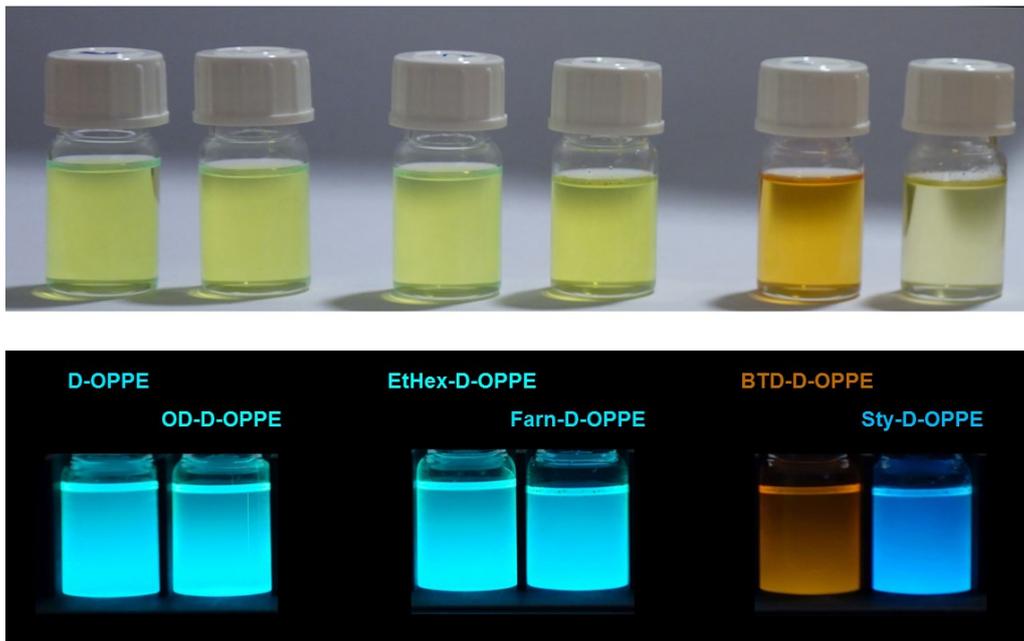


Abbildung 21: Fotografien der PPE-Lösungen in Chloroform (0.05 mg/mL): oben Tageslicht, unten UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

In Chloroform (0.01 mg/mL) zeigten die reinen Alkoxy-PPEs eine vergleichbare Absorption und Emission, während **BTD-D-OPPE** und **Sty-D-OPPE** stärker abwichen (Abbildung 22, Tabelle 2).

D-OPPE und **OD-D-OPPE** unterschieden sich nur in der Länge ihrer Seitenketten und besaßen somit eine vergleichbare elektronische Struktur. Entsprechend zeigte sich für beide PPEs ein vergleichbares Spektrum mit einer ausgeprägten Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{abs}} = 449 \text{ nm}$ (Literatur: $\lambda_{\text{D-OPPE}} = 425 \text{ nm}$ in THF¹¹⁴). Während **EtHex-D-OPPE** sich kaum von den Derivaten mit Dodecyl- bzw. Octadecyl-Seitenketten unterschied, zeigte **Farn-D-OPPE** eine leichte hypsochrome Verschiebung um 5 nm in der Absorption. Die optische Bandlücke wurde für die vier Alkoxy-PPEs mit $E_{\text{opt}} = 2.6 \text{ eV}$ bestimmt.

BTD-D-OPPE und **Sty-D-OPPE** wichen in ihrem Grundgerüst stärker von den reinen Alkoxy-Derivaten ab. Sie besaßen weitere chromophore Systeme, wodurch sich die Absorption signifikant unterschied. Für **BTD-D-OPPE** wurden zwei breite Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{abs}} = 321 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{abs}} = 471 \text{ nm}$ gefunden. In der Emission zeigte sich nur eine Bande. Das Spektrum von **Sty-D-OPPE** wies einen ungewöhnlichen Verlauf auf. Dies entstand vermutlich dadurch, dass sich nur die kürzeren Oligomere gelöst hatten. Für **BTD-D-OPPE** und **Sty-D-OPPE** war keine eindeutige Absorptionskante vorhanden, weswegen die optische Bandlücke nicht bestimmbar war.

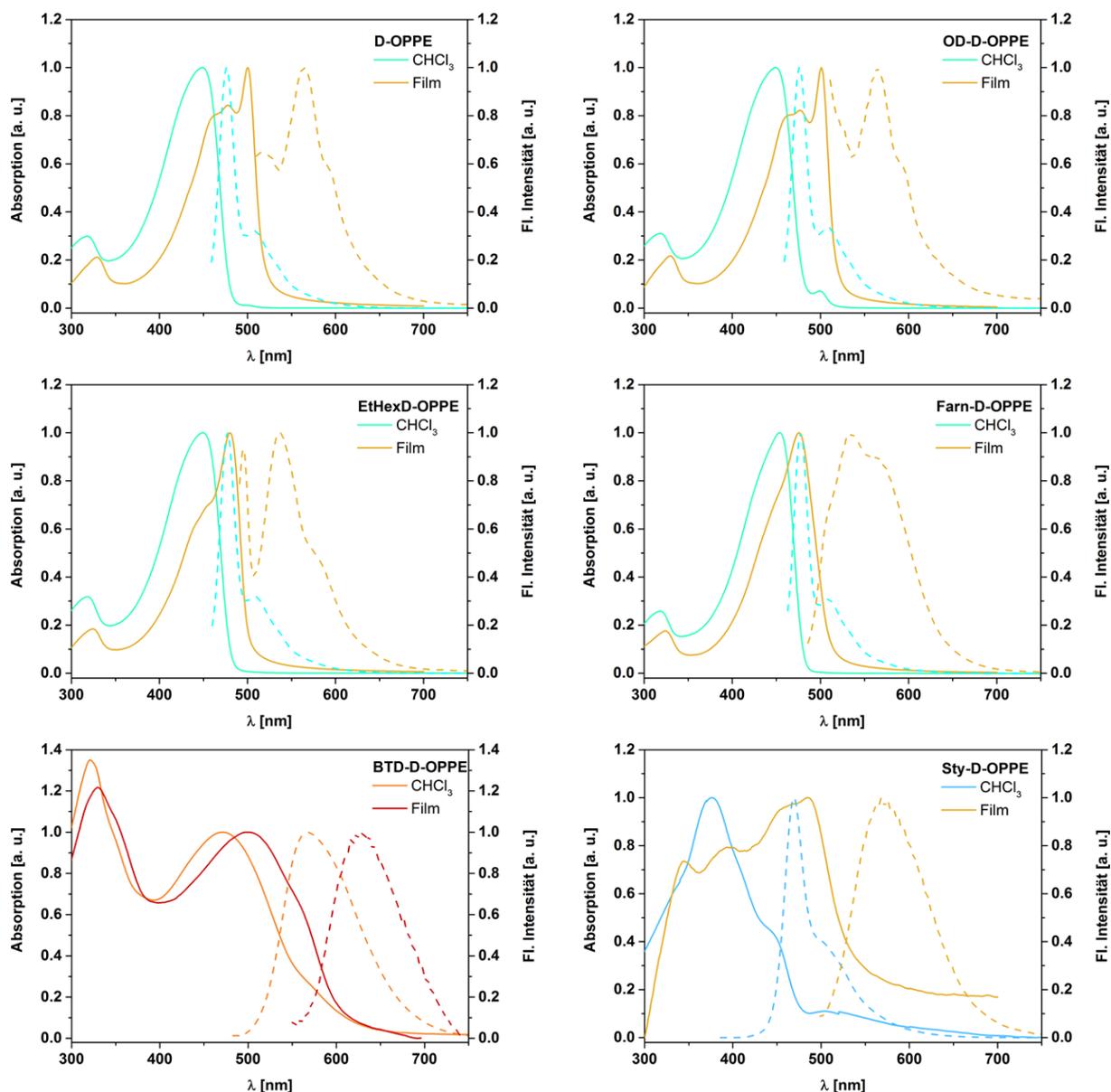


Abbildung 22: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der PPEs in CHCl_3 und im Film.

Tabelle 2: Photophysikalische Eigenschaften der PPEs in Chloroform.

Polymer	$\lambda_{\text{abs,max}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em,max}}$ [nm]	Stokes Verschiebung [cm^{-1}]	E_{opt} [eV]
D-OPPE	319,449	476,507	1263	2.6
OD-D-OPPE	319,449	476,509	1263	2.6
EtHex-D-OPPE	319,449	477,508	1307	2.6
Farn-D-OPPE	318,454	478,509	1106	2.6
BTD-D-OPPE	321,471	568	3626	--
Sty-D-OPPE	376	469	5274	--

Um die photophysikalischen Eigenschaften der PPEs im Festkörper zu bestimmen wurden dünne Filme auf Glassubstrate aufgeschleudert (3 mg/mL, Toluol). Im Film wurde für die

PPEs im Vergleich zur Lösung eine bathochrome Verschiebung der Banden beobachtet (Abbildung 22, Tabelle 3).^{40, 118} Dies ist zurückzuführen auf eine Planarisierung des Polymerrückgrats. **EtHex-D-OPPE** und **Farn-D-OPPE** zeigten eine geringere Verschiebung und weniger Feinstruktur als die Derivate mit linearen Seitenketten. Durch die verzweigten Reste war die Rotation um die Hauptachse sterisch gehindert und die Planarisierung daher weniger ausgeprägt (Abbildung 23).

Die Spektren im Film sowie in Lösung stimmen für **BTD-D-OPPE** gut mit der Literatur überein.¹¹⁶ Die Absorption von **PPE Sty-D-OPPE** lag bei 700 nm noch bei ca. 20 %, was vermutlich auf Lichtstreuung am PPE-Film zurückzuführen war und auf eine schlechte Qualität des PPE-Films hinwies.

Tabelle 3: Photophysikalische Eigenschaften der PPEs im Film.

Polymer	$\lambda_{\text{abs,max}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em,max}}$ [nm]	Stokes Verschiebung [cm ⁻¹]	E_{opt} [eV]	Verschiebung $\lambda_{\text{abs,max}}$ Lösung → Film [nm]
D-OPPE	329,478,500	564,509	2270	2.4	51
OD-D-OPPE	330,477,501	564,509	2230	2.4	52
EtHex-D-OPPE	480	537	2211	2.5	31
Farn-D-OPPE	476	536	2352	2.4	22
BTD-D-OPPE	330,499	664	4980	--	9 bzw. 28
Sty-D-OPPE	345,394,485	568	3013	--	--

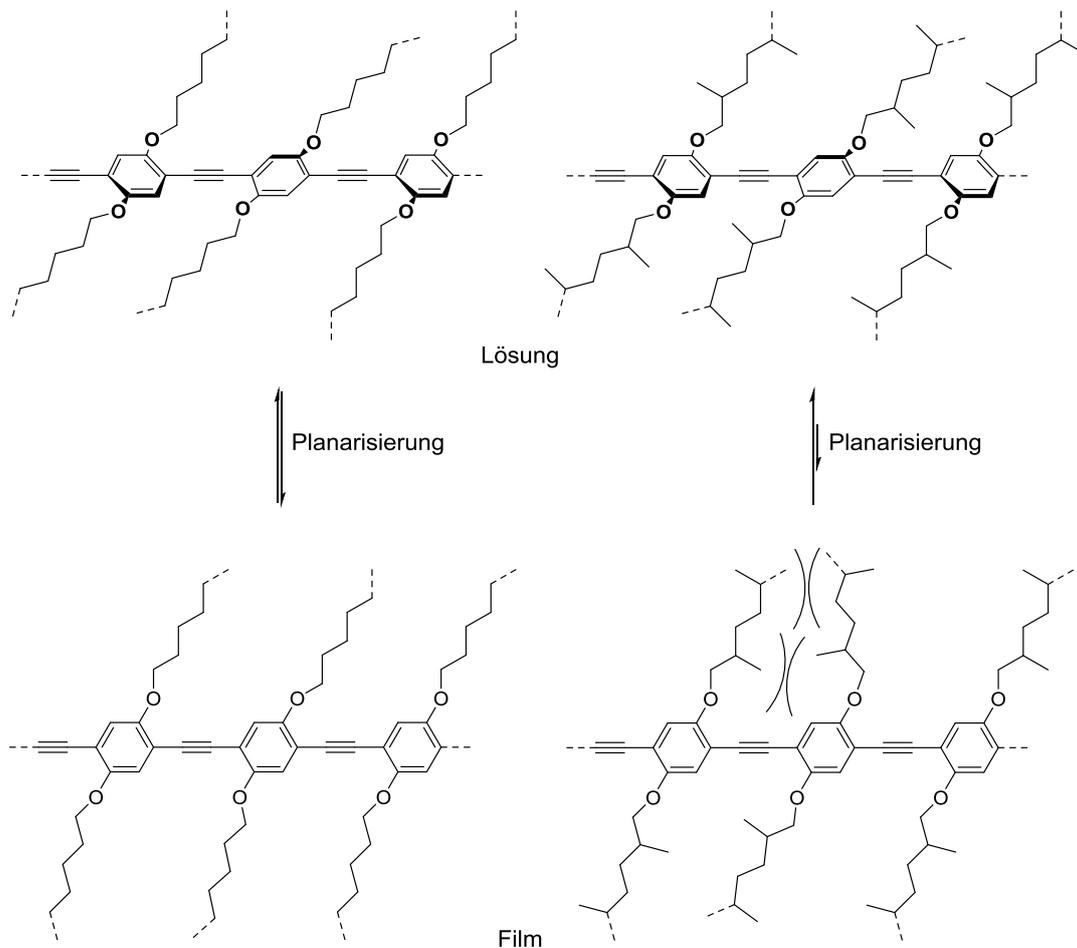


Abbildung 23: Während bei PPEs mit linearen Seitenketten die Planarisierung des Rückgrats die Wechselwirkungen der Ketten erhöht, kommt es bei PPEs mit verzweigten Seitenketten eher zu einer sterischen Abstoßung.

4.1.4 Untersuchung der Filmeigenschaften und Eignung als Halbleitermaterial

Die dargestellten PPEs sollten als Halbleitermaterial in OFETs verwendet werden. Die zwei wichtigsten Kriterien hierfür sind, dass sie deckende Filme bilden, die einen Ladungstransport im Transistor ermöglichen und dass es sich tatsächlich um halbleitende Materialien handelt. So können auch Materialien, die passende Grenzorbitale aufweisen, als Halbleiter ungeeignet sein. Dies wird auf verschiedene Faktoren zurückgeführt. Zum Beispiel, dass im Film eine unzureichende Interaktion der einzelnen Moleküle vorliegt (Ladungsträgertransport unterbunden), oder dass das Material sich durch die Ladungsträger zersetzt oder auflädt.

Es wurde daher als sinnvoll erachtet, sämtliche dargestellten PPEs zuerst in einer einfachen Testreihe auf ihre Filmbildungs- und Halbleitereigenschaften zu untersuchen, bevor Optimierungsversuche im OFET durchgeführt werden. Dies wurde in einem einzigen Durchlauf realisiert, indem Transistoren gebaut wurden und die Filme nach dem Aufschleudern und Tempern mit dem PolMik untersucht wurden.

Es wurde ein simpler Aufbau gewählt, der auf IPMS (Institut Photonische Mikrosysteme Substrate) als Grundlage basierte (Abbildung 24, Kapitel 6.4). IPMS sind Siliciumsubstrate, die bereits vorstrukturierte Transistorkontakte und eine 230 nm Schicht SiO₂ als Dielektrikum besitzen. Sie sind somit perfekt geeignet um eine erste Evaluierung eines Materials durchzuführen.

Um die Prozessierung zu vereinfachen wurden beim ersten Testdurchlauf, unabhängig vom eingesetzten PPE, alle Transistoren identisch hergestellt. Es wurde eine filtrierte Polymerlösung (3 mg/mL Toluol) auf die Substrate aufgeschleudert. Da die Ladungsträgerbeweglichkeit stark von der Ordnung im PPE-Film abhängt, wurden alle Filme getempert, was zu einer deutlichen Verbesserung der Polykristallinität führen kann.¹⁰⁷

Die Bauteile wurden auf der Heizplatte auf 220 °C erhitzt, die Temperatur für 15 min gehalten und abschließend wurde mit ~10 °C/min abgekühlt. Die 220 °C wurden gewählt, um zu gewährleisten, dass zumindest **D-OPPE**, **OD-D-OPPE** und **Farn-D-OPPE** zeitweise in der Schmelze vorlagen. Gleichzeitig ist diese Temperatur noch deutlich unter dem Zersetzungspunkt der Polymere. Anschließend wurde PMMA als Dielektrikum aufgebracht. Vor dem Aufbringen des *top gates* wurden PolMik-Bilder aufgenommen um Filmbildungseigenschaften auf Si/SiO₂ und die Kristallisation im Kanal zu untersuchen. Im letzten Schritt wurde die *Gate*-Elektrode aufgedampft. Die so gebauten *dual gate* OFETs erlaubten es Messungen als *bg/bc* und *tg/bc* durchzuführen.

Aus vorherigen Arbeiten¹⁰⁷ war bekannt, dass **D-OPPE**-Transistoren höhere Stromstärken zeigten, wenn das Feld über das *top* anstatt *bottom gate* angelegt wurde. Entsprechend wurden, wenn möglich, die OFETs in der *tg/bc*-Konfiguration gemessen. Für die hier synthetisierten PPEs wurde ein Lochtransportverhalten erwartet und die Spannungen daher im negativen Bereich angelegt. Bei **BTD-D-OPPE** wurde als Ausnahme aufgrund seiner elektronischen Struktur der p- sowie n-Kanal getestet.

Es wurde beispielhaft jeweils ein Transistor vollständig charakterisiert. Eine tabellarische Zusammenstellung aller charakteristischen Werte der PPE-OFETs ist am Ende des Kapitels gegeben (Tabelle 4).

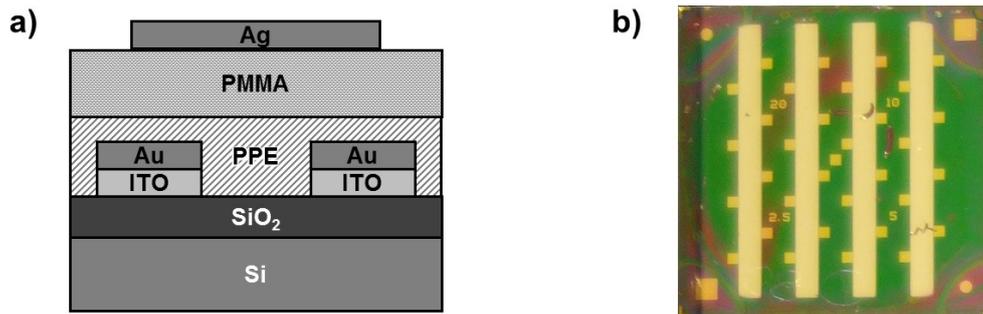


Abbildung 24: a) Querschnitt eines IPMS-Transistors in der *dual-gate* Architektur. b) Fotografie eines fertiggestellten IPMS (Institut Photonische Mikrosysteme Substrat) mit 4x4 Transistoren, $L = 2.5, 5, 10, 20 \mu\text{m}$, $W = 10 \text{ mm}$.

Transistoren mit D-OPPE

Unter dem PolMik wurde für **D-OPPE** auf IPMS ein geschlossener, polykristalliner Film vorgefunden (Abbildung 25). Die Schichtdicke des Polymerfilms und des PMMAs wurden mit einem Profilometer auf $d_{D-OPPE} \sim 15 \text{ nm}$ und $d_{PMMA} \sim 315 \text{ nm}$ bestimmt.

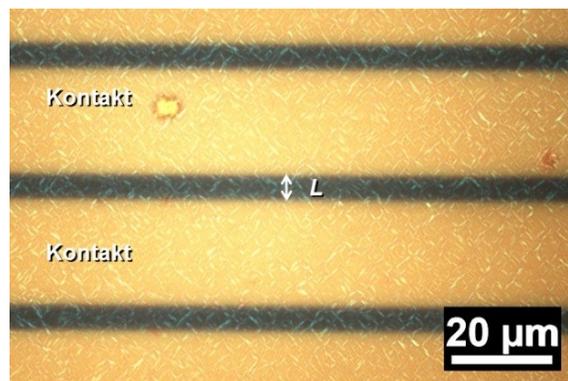


Abbildung 25: Auf IPMS gesponnener, getemperter **D-OPPE**-Film unter gekreuzten Filtern im PolMik. Eine Kristallisation war eindeutig vorhanden. $L = 5 \mu\text{m}$.

Beispielhafte Kennlinien sind in Abbildung 26 gezeigt. Die große Hysterese in den Ausgangs- und Transferkennlinien wurde vermutlich durch mehrere Faktoren verursacht. Zum einen besitzt die Siliciumoberfläche Fallenzustände, zum anderen zeichnete sich ab, dass eine nicht optimale Kristallisation ebenso zu ausgeprägten Hysteresen führt.

Die hohe Anschlag- und Schwellspannung ($U_{on,hin} = -12 \text{ V}$, $U_{Th} = -57 \text{ V}$) sowie die ausgeprägte S-Kurve in der Ausgangskennlinie ließen auf Injektionsprobleme schließen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ($\mu_{sat,max} = 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) der **D-OPPE**-OFETs lag in der Größenordnung zuvor charakterisierter Dialkoxy-Transistoren.^{107, 119}

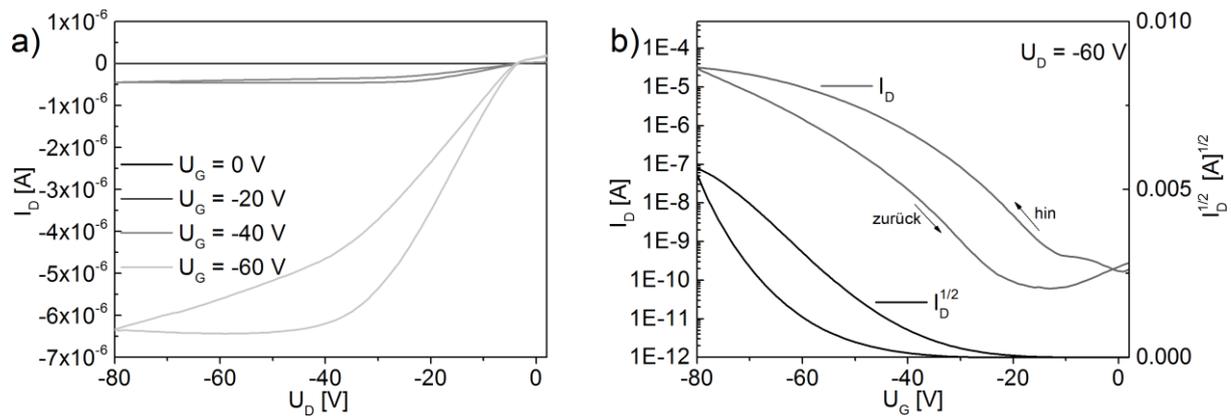


Abbildung 26: Beispielhafte a) Ausgangs- und b) Transferkennlinie, $L = 10 \mu\text{m}$, tg/bc .

Eine ausführliche Untersuchung der **D-OPPE**-OFETs ist in Kapitel 4.4 und 4.7 gegeben. Dabei wurden unter anderem Lochbeweglichkeiten bis zu $0.071 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden und es wurden mechanisch flexible OFETs gebaut.

Transistoren mit OD-D-OPPE

Der **OD-D-OPPE**-Film wies im PolMik eine geringe Kristallisationstendenz auf (Abbildung 25). Dies sprach dafür, dass das Tempern der Probe durchaus zur Kristallisation des Films führte, jedoch eine Anpassung des Temperaturprogramms erfolgen muss, um größere kristalline Bereiche zu erzeugen. Da sich eine leichte Entnetzung andeutete (punktförmiges Zusammenziehen des Materials) wurden dementsprechend tiefere Temperaturen für weitere Temper-Untersuchungen verwendet. Die Schichtdicke des Polymerfilms und von PMMA wurde mit einem Profilometer auf $d_{OD-D-OPPE} \sim 11 \text{ nm}$ und $d_{PMMA} \sim 308 \text{ nm}$ bestimmt.

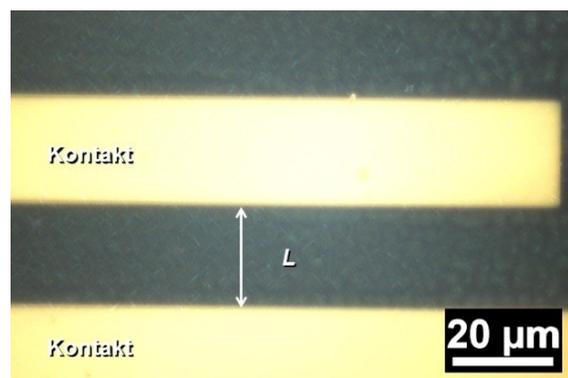


Abbildung 27: Auf IPMS gesponnener, getemperter **OD-D-OPPE**-Film unter gekreuzten Filtern im PolMik. Der Film wies eine geringe Kristallisation auf. $L = 20 \mu\text{m}$.

OD-D-OPPE wies ein zu **D-OPPE** vergleichbares Transistorverhalten auf (Abbildung 28). Es wurde eine Anschlag- und Schwellspannung von $U_{on,hin} = -9 \text{ V}$, $U_{Th} \approx -47 \text{ V}$ vorgefunden. Auch hier wurde vermutet, dass die Hysterese der Transistoren auf eine unzureichende Kristallisation des Filmes hinwies. Dies führt zu einer Unterschätzung der

Transistorleistung. Es wurde eine Lochbeweglichkeit im Bereich von $\mu_{sat} = 10^{-3}$ - 10^{-2} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ vorgefunden.

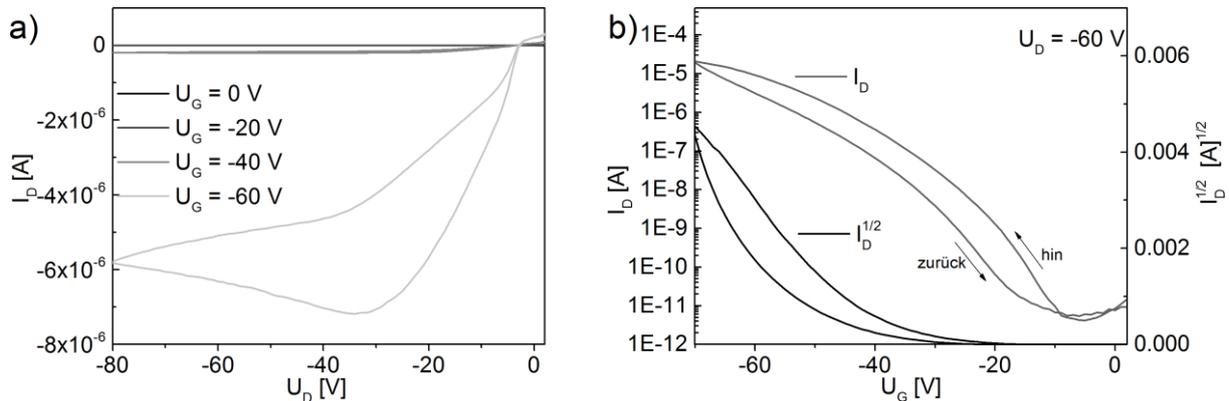


Abbildung 28: Beispielhafte a) Ausgangs- und b) Transferkennlinie, $L = 10 \mu\text{m}$.

Fortführende Untersuchungen zur Optimierung der **OD-D-OPPE-OFETs** sind in Kapitel 4.5 gegeben.

Transistoren mit EtHex-D-OPPE

Der **EtHex-D-OPPE**-Film lag nach dem Tempern komplett amorph vor (Abbildung 29). Dieses PPE besaß den niedrigsten Zersetzungspunkt (Zers. $236 \text{ }^\circ\text{C}$). Es ist daher nicht auszuschließen, dass das Polymer durch das Tempern zerstört wurde.

Die Schichtdicke des Polymerfilms und von PMMA wurde mit einem Profilometer auf $d_{\text{EtHex-D-OPPE}} \sim 12 \text{ nm}$ und $d_{\text{PMMA}} \sim 303 \text{ nm}$ bestimmt.

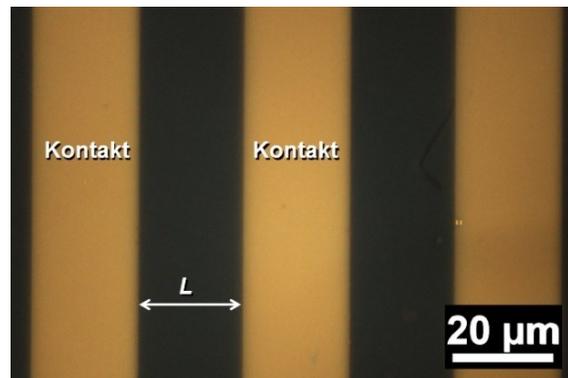


Abbildung 29: Auf IPMS gesponnener, getemperter **EtHex-D-OPPE**-Film unter gekreuzten Filtern im PolMik. Der Film wies keine Kristallisation auf. $L = 20 \mu\text{m}$.

Es wurden keine eindeutigen Transistorcharakteristika gefunden (Abbildung 30). Die in der Ausgangskennlinie gemessenen Ströme zeigten weder ein lineares Verhalten beim Anschalten noch eine Sättigung. Die Transferkennlinie wies einen Knick kurz nach dem Anschalten auf, wodurch die Schwellspannung nicht bestimmbar war. Insgesamt wurden für den Transistor nur geringe Ströme gemessen.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit wurde mit $\mu_{sat} \approx 10^{-5}$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ grob abgeschätzt. Grund für die geringe Leistung von **EtHex-D-OPPE** war vermutlich, dass der Film entweder durch

die hohen Temperaturen zersetzt war oder komplett amorph vorlag und daher kein Ladungstransport stattfand.

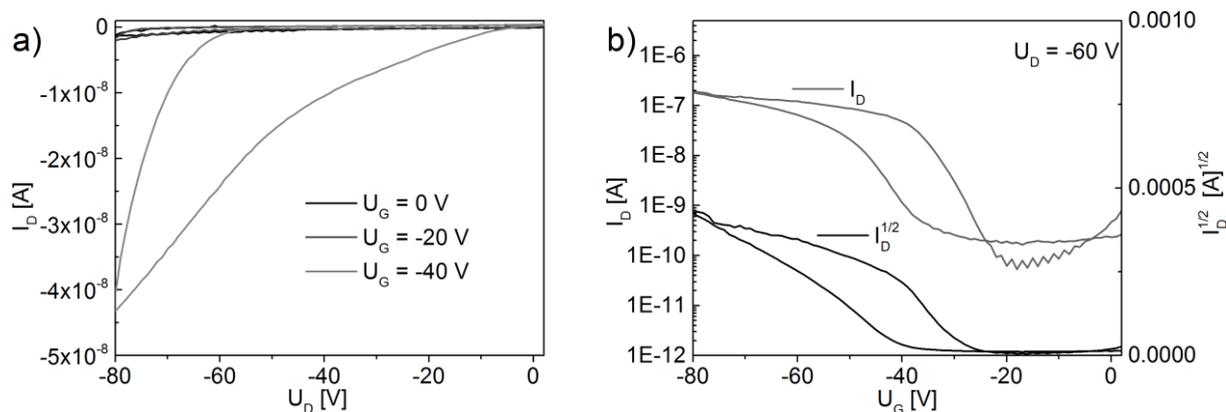


Abbildung 30: Beispielhafte a) Ausgangs- und b) Transferkennlinie, $L = 5 \mu\text{m}$.

Um zu testen, ob das Bauteil aufgrund der zu hoch gewählten Temperatur nicht funktionierte wurde es ein weiteres Mal gebaut. Die Temperatur beim Tempern wurde auf 180°C gesenkt. Unter gekreuzten Filtern zeigte sich weiterhin nur ein amorpher Film (Abbildung 31). Da für **EtHex-D-OPPE** zuvor kein Schmelzpunkt gefunden wurde, liegt die Vermutung nahe, dass durch Tempern keine Verbesserung der Morphologie erreichbar ist.

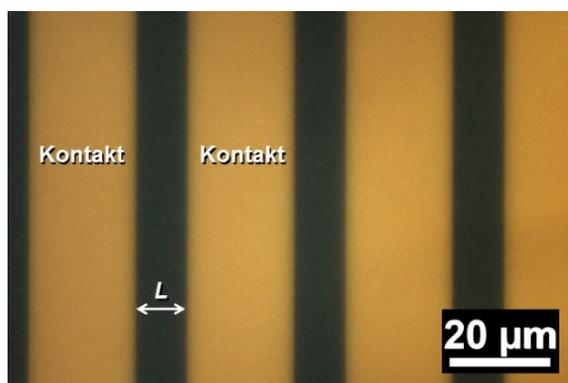


Abbildung 31: Bei 180°C getempertes **EtHex-D-OPPE**-Film. Es zeigte sich keine Kristallisation. $L = 10 \mu\text{m}$.

In den Transistorkennlinien wurde eine Verbesserung beobachtet (Abbildung 32). Die Ausgangs- und Transferkennlinien zeigten andeutungsweise einen charakteristischen Verlauf. Die Transferkurve ließ jedoch eine Zersetzung des Materials beim Messen vermuten. Die Rückkurve war weit zu höheren Spannungen verschoben und zeigte einen vollständig anderen Verlauf als die Hinkurve ($U_{on,hin} = -16$ V, $U_{on,rück} = -53$ V). Die Schwellspannung war nicht bestimmbar. Für die Hinkurve im Transferplot wurde eine maximale Beweglichkeit von $\mu_{sat} = 10^{-5} \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gefunden, die zwei bis drei Größenordnungen unter denen für PPEs mit linearen Seitenketten lag.

Da diese Experimente sich als nicht aussichtsreich erwiesen wurden keine weiterführenden Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

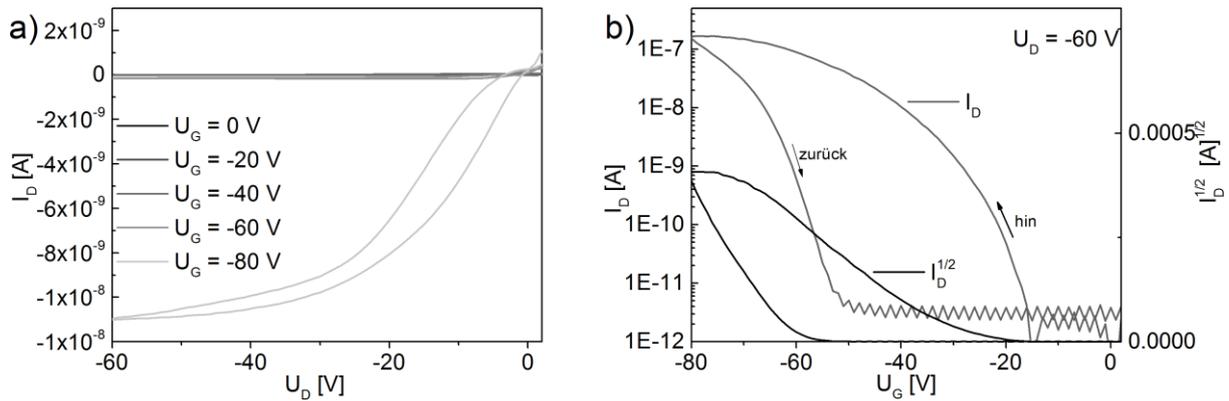


Abbildung 32: Transistorkennlinien des bei 180 °C getemperten EtHex-D-OPPE-Bauteils. a) Ausgangskennlinie, b) Transferkennlinie.

Transistoren mit Farn-D-OPPE

Farn-D-OPPE zeigte im Film keine größeren kristallinen Domänen (Abbildung 25). Es wurden aber feinkörnige Punkte, die eine Kristallisationstendenz zeigten, beobachtet. Dies sprach dafür, dass durch ein angepasstes Temperaturprogramm durchaus eine gute Polykristallinität im Film erreicht werden könnte. Die Schichtdicke des Polymerfilms und von PMMA wurde mit einem Profilometer auf $d_{\text{Farn-D-OPPE}} \sim 16$ nm und $d_{\text{PMMA}} \sim 311$ nm bestimmt.

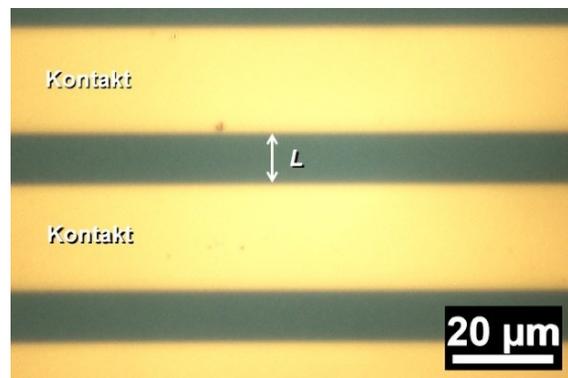


Abbildung 33: Farn-D-OPPE-Film auf IPMS unter gekreuzten Filtern im PolMik. Der Film wies eine geringe Kristallisationstendenz auf. $L = 10$ µm.

OFETs mit Farn-D-OPPE zeigten Kennlinien mit geringen Hysteresen (Abbildung 34). Für die Ausgangskennlinie wurde der erwartete Verlauf vorgefunden. Es zeigte sich eine Verschiebung aus dem Nullpunkt heraus, was eine Aufladung und damit eine Verschiebung des Feldpotentials vermuten ließ. Die Anschaltspannung war im Vergleich zu den Polymeren mit linearen Seitenketten stark zu höheren Spannungen verschoben ($U_{\text{on,hin}} = -18$ V). Die gefundene Beweglichkeit betrug $\mu_{\text{sat}} \approx 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

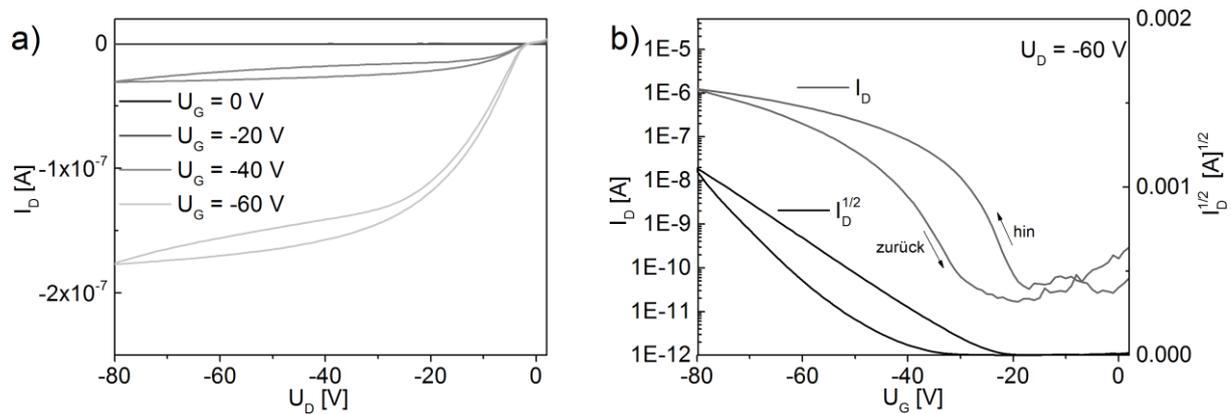


Abbildung 34: Beispielhafte a) Ausgangs- und b) Transferkennlinie, $L = 10 \mu\text{m}$.

Fortführende Untersuchungen der **Farn-D-OPPE**-OFETs sind in Kapitel 4.6 gegeben.

Transistoren mit **BTD-D-OPPE**

Bei **BTD-D-OPPE** zeigte sich auf IPMS nach dem Tempern eine Entnetzung (Abbildung 35). Das Material zog sich punktförmig zusammen und bildete einen sehr ungleichmäßigen, rauen Film. Es zeigte sich keine Kristallisation. Ursache für die Entnetzung war vermutlich das geringe Molekulargewicht des Polymers.

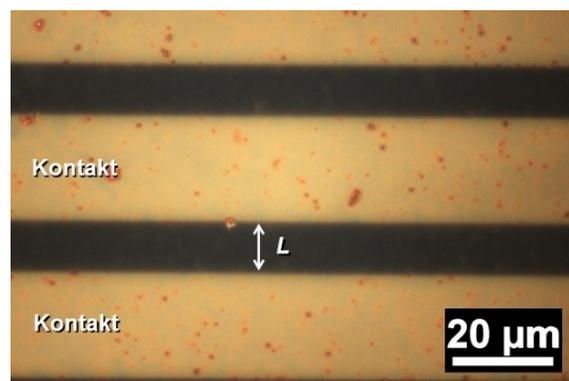


Abbildung 35: Kontaktstruktur eines $L = 10 \mu\text{m}$ Transistors mit **BTD-D-OPPE**.

Aufgrund der Rauheit im Film wurde kein *top gate* aufgebracht und stattdessen versucht das Bauteil als *bg/bc* zu betreiben. Bei der Messung wurde getestet den Transistor im p-Kanal sowie n-Kanal anzusprechen, da es sich bei **BTD-D-OPPE** um ein Donor-Akzeptor-Polymer handelt. Theoretisch sollte es beide Ladungsträgereinheiten leiten. In beiden Fällen wurden keine Transistoreigenschaften vorgefunden. Als Hauptursache wurde die Entnetzung des Films vermutet. Ohne einen geschlossenen Film kann kein Stromfluss stattfinden. Es wurde getestet dickere Filmschichten zu tempern. Diese entnetzten jedoch ebenfalls und die Transistoren wiesen keinen Stromfluss auf.

Mit **BTD-D-OPPE** wurden keine weiterführenden Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Stattdessen wurde beschlossen die Benzothiadiazol-Einheit in

Oligomere zu inkorporieren und diese anstelle des Polymers auf ein ambipolares Verhalten zu untersuchen (Kapitel 4.2.5).

Transistoren mit Sty-D-OPPE

Bereits bei der mehrstufigen Aufreinigung zeigte sich, dass das **Sty-D-OPPE** wenig geeignet als Halbleitermaterial war. Es besaß eine zu geringe Löslichkeit, wodurch die Analytik nur bedingt durchgeführt werden konnte. Um einen Film zu fabrizieren, der auch die länger-kettigen Einheiten enthält, wurde die Lösung vor dem Aufschleudern nicht filtriert. Dadurch bildete sich ein inhomogener Film mit großen Unebenheiten aus (Abbildung 36). Die unfiltrierte Lösung wies große Agglomerate auf, die unter gekreuzten Filtern eine Polykristallinität zeigten.

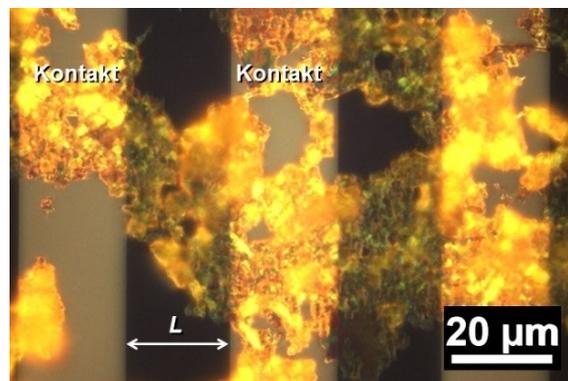


Abbildung 36: Kontaktstruktur eines $L = 20 \mu\text{m}$ Transistors mit **Sty-D-OPPE**.

Aufgrund der Filmrauheit wurde auf das *top gate* verzichtet. Messungen des Bauteils als *bg/bc* zeigten keine Transistoreigenschaften.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aufgrund der geringen Löslichkeit von **Sty-D-OPPE** ebenfalls keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Die Agglomeration in Lösung spricht jedoch auch dafür, dass das Polymer eine hohe Tendenz hat sich zu ordnen. Es wäre daher durchaus interessant dieses Material synthetisch zu modifizieren und weiter zu untersuchen. Eine Möglichkeit um die Löslichkeit heraufzusetzen wäre das Einführen von längeren Alkylresten am Styrol oder verzweigten Seitenketten.⁸⁶

Zusammenfassung und Vergleich der PPEs

Es wurde im ersten Versuch gezeigt, dass vier der sechs synthetisierten PPEs direkt in Transistoren als Halbleitermaterial einsetzbar waren. Die Werte sind in Tabelle 4 zusammengefasst, wobei die Schwellspannung und die Beweglichkeit aufgrund der Hysterese sämtlicher Bauteile nur grob abgeschätzt werden konnten.

Tabelle 4: Transistorkennwerte der IPMS-OFETs.

Polymer	Kristallisation im Film (Temp. 220 °C)	Beweglichkeit $\mu_{\text{sat,max}}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Schwell- Spannung $U_{\text{Th,avg}}$ [V]	Anschalt- Spannung $U_{\text{on,hin}}$ [V]	Anschalt- Spannung $U_{\text{on,rück}}$ [V]
D-OPPE	Ja	10 ⁻²	-57	-12	-22
OD-D-OPPE	Ja	10 ⁻²	-47	-9	-18
EtHex-D-OPPE^a	Nein	10 ⁻⁵	--	-16	-53
Farn-D-OPPE	Potentiell	10 ⁻⁴	-35	-18	-30
BTD-D-OPPE	Nein	--	--	--	--
Sty-D-OPPE	Nein	--	--	--	--

^aWerte für den bei 180 °C getemperten OFET bestimmt.

D-OPPE und **OD-D-OPPE** wiesen die größte Kristallinität im Film und die höchsten Lochbeweglichkeiten im OFET ($\mu_{\text{sat}} = >10^{-2}$ cm²V⁻¹s⁻¹) auf. Folglich wurden vor allem diese Materialien für nähere Untersuchungen zur Optimierung herangezogen.

Im direkten Vergleich dazu stehen die PPEs mit verzweigten Seitenketten, **EtHex-D-OPPE** und **Farn-D-OPPE**. Sie schnitten insgesamt schlechter ab. Nach dem Tempern zeigte sich nur für **Farn-D-OPPE** eine gewisse Kristallinität, während der Film bei **EtHex-D-OPPE** komplett amorph vorlag.

Für **BTD-D-OPPE** und **Sty-D-OPPE** konnten keine funktionierenden Transistoren gebaut werden. Dies war an dieser Stelle auf die unzureichende Qualität der beiden Polymere zurückzuführen. Im Fall von **BTD-D-OPPE** kam es vermutlich aufgrund des geringen Molekulargewichts zu einer Entnetzung des Films. **Sty-D-OPPE** erwies sich als schwer löslich und entsprechend schwer zu prozessieren.

4.2 Definierte Oligo(*para*-phenylenethinylene) (OPEs)

PPEs lagern sich zu interessanten Strukturen, vornehmlich Fäden, zusammen.³³⁻³⁴ Sie bestehen jedoch mechanistisch bedingt aus einem Gemisch verschiedener Kettenlängen, was es erschwert konkrete Aussagen über die Anordnung der Polymere innerhalb dieser Fäden zu treffen. Meist wird von einer lamellaren Struktur ausgegangen, bei der zwei einzelne Polymere sich gemeinsam zu einem Stäbchen anlagern, welches wiederum mit anderen wechselwirkt.^{36, 39-41} Eine großflächige, einheitliche Kristallisation der PPE-Filme wäre äußerst interessant für OFETs, wurde aber bisher nicht erreicht.

Definierte Oligo(*para*-phenylenethinylene) (OPEs) liefern eine Vielzahl Informationen über ihre homologen PPEs. Angefangen bei der Synthese, über die Charakterisierung bis zur Anwendung in OFETs können Bezüge zur Kettenlänge beobachtet werden. Hier wurde das Hauptaugenmerk auf Anordnung der OPEs im Festkörper und im Film, also vor allem auf die Morphologie gelegt.

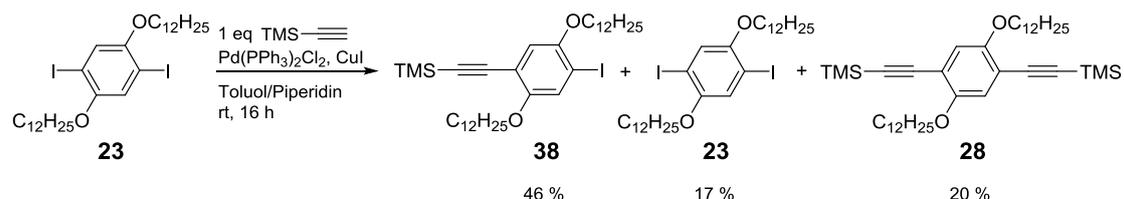
Dabei bieten OPEs die Möglichkeit nachzuprüfen, ob für ein ‚perfektes‘ einheitliches, homologes PPE eine makroskopische Kristallisation des Filmes erreichbar wäre. Des Weiteren liefert das Kristallisationsverhalten und die Anordnung der OPEs Anhaltspunkte, wie sich PPEs hinsichtlich ihres Packverhaltens optimieren lassen. Zusätzlich besitzen OPEs definierte, einheitliche Eigenschaften, wie z.B. Schmelzpunkt, Lage der Grenzorbitale, etc. Dies spielt für ihre potentielle Anwendung als Halbleitermaterial eine wichtige Rolle.

Die in diesem Kapitel besprochenen Oligomere wurden spezifisch ausgewählt. Zum einen sollten homologe OPEs zu **D-OPPE** dargestellt werden, die als Referenzsystem dienen und vor allem auf ihre Anordnung im Festkörper und Film untersucht werden sollten. Des Weiteren wurden OPEs mit Benzothiadiazol (**BTD**) als zentralem Baustein dargestellt. Sie sollten zum einen erlauben strukturelle Einflüsse auf das Kristallisationsverhalten zu untersuchen, zum anderen sollten diese Donor-Akzeptor Moleküle anstatt des **BTD-D-OPPEs** auf einen ambipolaren Ladungsträgertransport untersucht werden.

4.2.1 Synthese der Oligomere

Für den Aufbau der definierten Oligo(*para*-phenylenethinylene) (OPEs) wurde eine asymmetrische Verbindung benötigt. Hierfür wurde ((2,5-Bis(dodecyloxy)-4-iodophenyl)ethynyl)trimethylsilan **38** ausgewählt.¹²⁰ Dies erlaubte, beginnend bei der Synthese, einen direkten Vergleich zwischen Oligomeren und Polymeren, da die OPEs mit diesem Baustein ebenfalls über eine Sonogashira-Kupplung dargestellt werden konnten.

Das Diiodid **23** wurde zusammen mit dem Katalysator in Toluol/Piperidin vorgelegt. Das TMS-Acetylen wurde unter kräftigem Rühren langsam zur Reaktion zugetropft. Die entstandene Mischung aus Edukt **23**, Di-TMS-Acetylen **28** und dem Produkt **38** wurde säulenchromatographisch aufgetrennt. Das gewünschte Produkt **38** wurde mit einer Ausbeute von 46 % erhalten.¹²⁰ Unter Berücksichtigung des rückgewonnenen Edukts **23** (17 % des Ausgangsmaterials) wurde eine gute Ausbeute von 55 % erreicht.

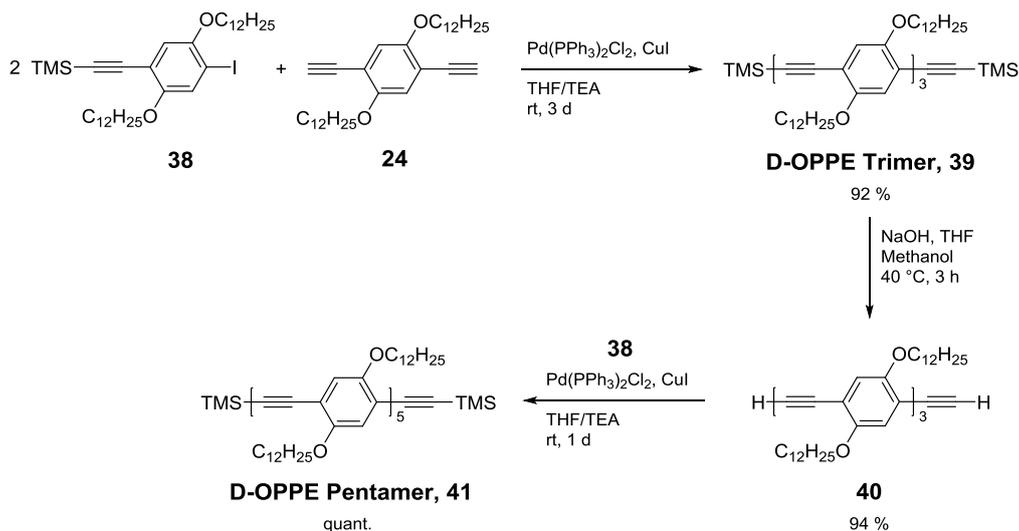


Schema 5: Synthese des asymmetrischen Bausteins **38**.

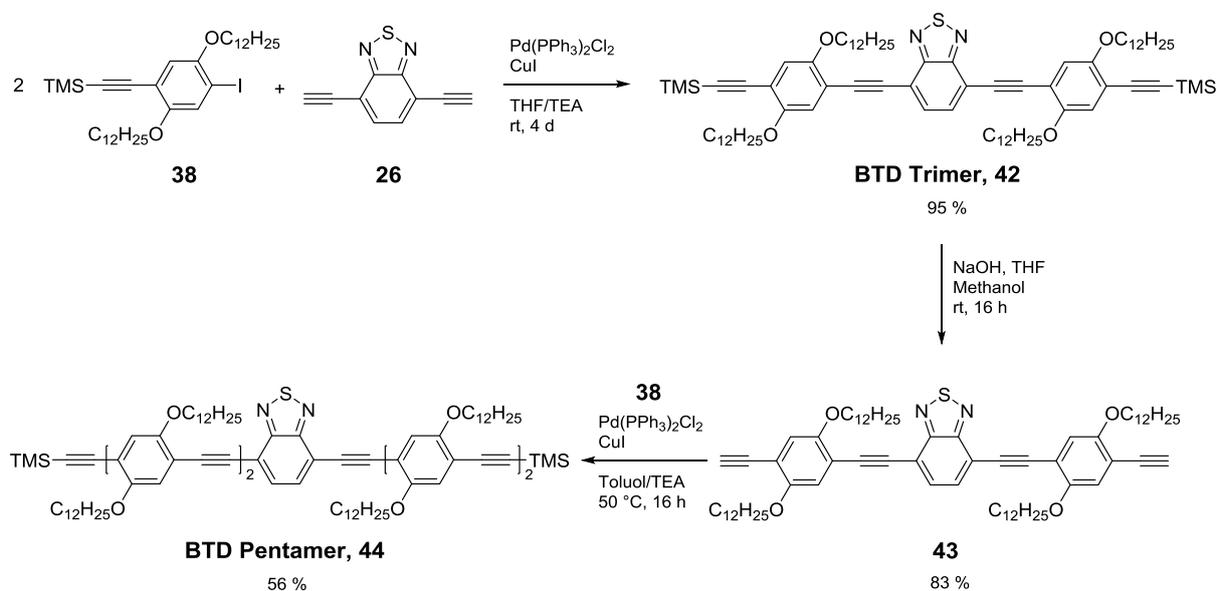
Die Synthese der OPEs wurde, wie die Polymerisation, mittels der Sonogashira-Kupplung durchgeführt (Schema 6, Schema 7). Im ersten Schritt wurden die TMS-geschützten Trimere **39** bzw. **42** dargestellt. Hierzu wurde das Dialkin **24** bzw. **26** mit zwei Äquivalenten der asymmetrischen Verbindung **38** gekuppelt.

Für die Synthese der Pentamere wurden die Trimere entschützt und durch Kristallisation aufgereinigt. Anschließend wurden sie durch erneutes Kuppeln mit **38** vollständig zu **41** bzw. **44** umgesetzt. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in einem TEA/THF (1:1) bzw. TEA/Toluol (1:1) Lösungsmittelgemisch durchgeführt. Die vollständige Umsetzung konnte an der Farbänderung der Reaktionsmischung beobachtet werden. Die Aufreinigung der Verbindungen erfolgte über das Rühren mit dem Komplexbilder **9** und dem anschließenden Ausfällen in Methanol.

Ausgehend von **24** wurden so das **D-OPPE** homologe Trimer **39** und darauf aufbauend das Pentamer **41** in guten Ausbeuten gewonnen (Schema 6). Das auf Benzothiadiazol (**BTD**) basierten Trimer **42** wurde ebenfalls in guten Ausbeuten dargestellt (Schema 7). Bei dem entsprechenden Pentamer **44** wurden jedoch nur 56 % erreicht.



Scheme 6: Syntheserouten für die Darstellung der **D-OPPE** homologen OPEs.



Scheme 7: Syntheserouten für die Darstellung der **BTD** basierten OPEs.

Die Schmelzpunkte der OPEs wurden bestimmt und sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Der für das **D-OPPE Trimer** gefundene Schmelzpunkt $M_p = 82 \text{ }^\circ\text{C}$ lag etwas über dem Literaturwert von $M_p = \sim 68 \text{ }^\circ\text{C}$.¹²¹ Für die **BTD-OPEs** wurde eng beieinander liegende Schmelzpunkt gefunden, $M_p(\text{BTD Trimer}) = 77 \text{ }^\circ\text{C}$, $M_p(\text{BTD Pentamer}) = 78 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 5: Physikalischen Eigenschaften der dargestellten Oligomere.

#	OPE	Literatur	Ausbeute	Schmelzpunkt Mp [°C]	Habitus
39	D-OPPE Trimer	121	92 %	82	gelb Feststoff
41	D-OPPE Pentamer	Verbindung mit Iod- Endgruppen bekannt ⁴⁵	94 %	95	gelb Feststoff
42	BTD Trimer	unbekannt	95 %	77	orange Feststoff
44	BTD Pentamer	unbekannt	56 %	78	rot Feststoff

4.2.2 Photophysikalischen Eigenschaften der Oligomere

Die photophysikalischen Eigenschaften der Oligomere wurden zunächst in Chloroform bestimmt. Sie fluoreszierten unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) blau, grün, gelb und orange (Abbildung 37). Für die Anwendung als Halbleitermaterial spielten die Eigenschaften im Film eine große Rolle, weswegen zusätzlich Spektren im Dünnschicht aufgetragen wurden.

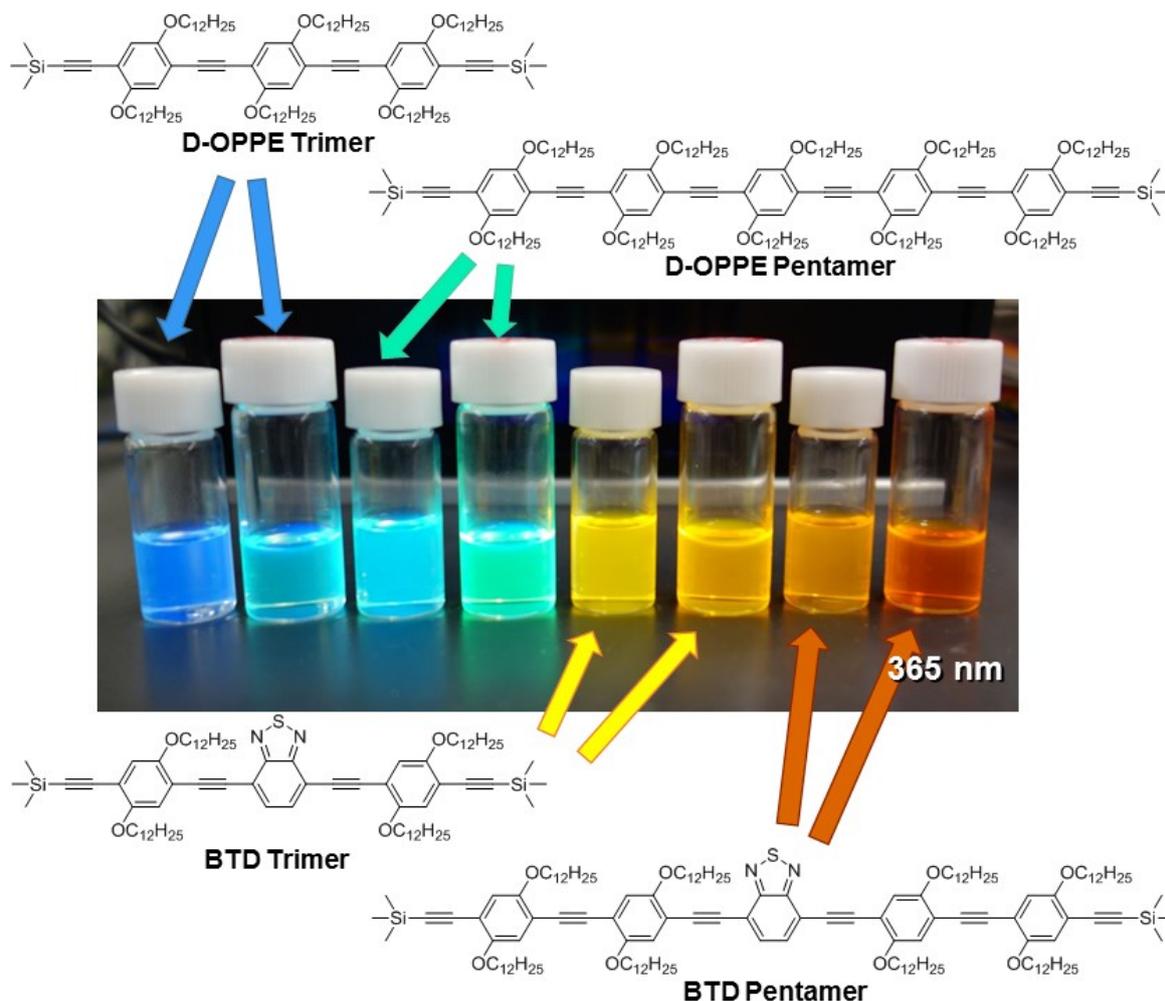


Abbildung 37: Lösungen der Oligomere in Chloroform unter UV-Licht (365 nm). Kleine Gläschen: 0.1 mg/mL ; große Gläschen: 0.5 mg/mL . Die konzentrationsabhängige Rotverschiebung deutete auf Agglomeration hin.

Abbildung 38a,b zeigt die normierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren der OPEs in Chloroform (0.1 mg/mL). Durch das erweiterte konjugierte System waren in allen Messungen die Emissionsmaxima der Pentamere im Vergleich zu den Trimeren bathochrom verschoben. Die Einführung des Elektronen-Akzeptors BTD verursachte eine zusätzliche Rotverschiebung der Banden. Durch das Einführen von BTD als zweites Chromophor trat eine weitere, breite Absorptionsbande auf.

Alle vier Verbindungen zeigten ebenfalls Fluoreszenz im Film (Abbildung 38c,d). Die Absorptionskurven der Filme waren im Vergleich zu den Messungen in Lösung feiner strukturiert. Sie wiesen zusätzliche Maxima auf, die leicht rotverschoben waren. Diese bathochrome Verschiebung von Lösung zu Film kann, wie bei den Polymeren, auf die Planarisierung der Phenyleinheiten in der Hauptachse zurückgeführt werden.³⁷ Die Emission besaß weiterhin ein breites Hauptsignal.

Tabelle 6 fasst die photophysikalischen Daten der Oligomere zusammen.

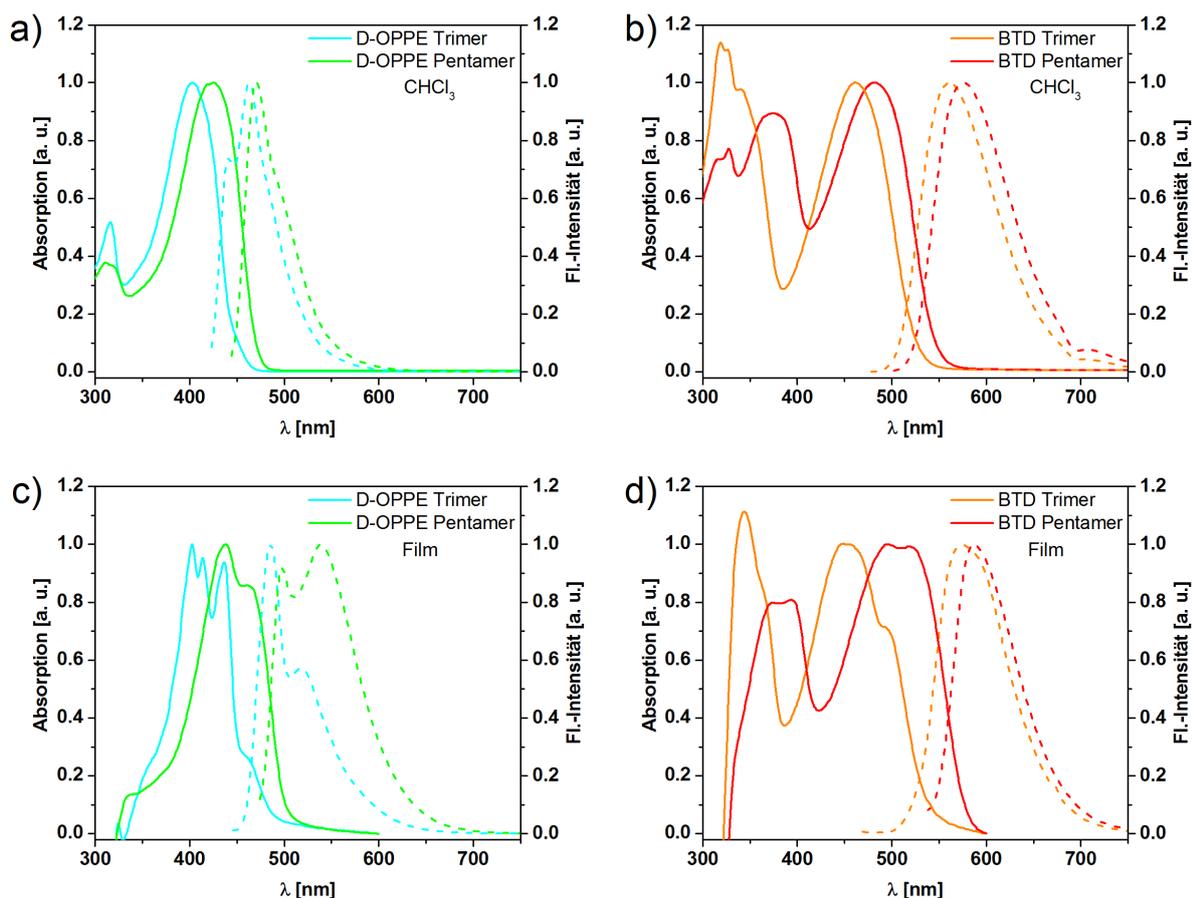


Abbildung 38: Normierte Absorptions- (durchgehende Linie) und Emissionsspektren (unterbrochene Linie) der Oligomere. a,b): 0.1 mg/mL in Chloroform; c,d): Film (~20 nm auf Glas).

Tabelle 6: Photophysikalische Eigenschaften der Trimere und Pentamere.

Kurzname	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Stokes Verschiebung [cm ⁻¹]	E_{opt} [eV]	Verschiebung Lösung→Film^a [nm]
in Chloroform					
D-OPPE Trimer	316,403	441,463	3215	2.77	--
D-OPPE Pentamer	310,425	471	2298	2.64	--
BTD Trimer	319,340,462	561,705	3820	2.36	--
BTD Pentamer	327,375,482	576,707	3386	2.27	--
im Film					
D-OPPE Trimer	403,414,435,462 ^{Sh}	485,519	2370	2.72	28
D-OPPE Pentamer	438,464	498,539	1471	2.48	39
BTD Trimer	345,450,495	576	4861	2.32	33
BTD Pentamer	374,394,497,519	588	2261	2.15	37

^aEs wurde jeweils das Signal mit der höchsten Wellenlänge herangezogen.

4.2.3 Selbstassemblierung der Oligomere aus Lösung

Um die Kristallisation der Oligomere kontrolliert und reproduzierbar durchzuführen wurde die Methode der Selbstassemblierung (SA) mit Hilfe von einem guten und einem schlechten Lösungsmittel eingesetzt (Abbildung 39).¹²² In dieser Arbeit wurde Chloroform als gutes und Methanol als schlechtes Lösungsmittel verwendet.

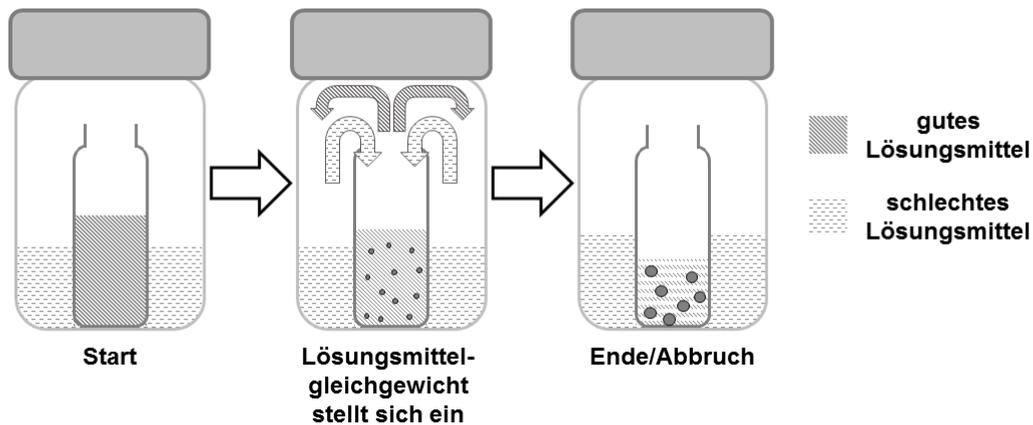


Abbildung 39: Zuerst liegt die Substanz vollständig gelöst vor. Durch den Lösungsmittelaustausch über die Gasphase kommt es zur Bildung von Kristallisationskeimen/Agglomeraten. Die SA wird entweder abgebrochen oder ist beendet, wenn keine Substanz mehr in Lösung vorliegt. Die Selbstassemblierung erfolgt typischerweise über einen längeren Zeitraum von mehreren Stunden bis Tagen.

Die Moleküle wurden in geringen Mengen (0.5 mg - 1 mg) in einem kleinen Gläschen in 2 mL Chloroform gelöst. Diese wurden offen in Schraubgläsern mit 5 mL Methanol platziert. Die Schraubgläser wurden auf 25 °C temperiert worauf sich ein Lösungsmittelgleichgewicht zwischen MeOH und CHCl_3 einstellte. Dadurch wurde die Löslichkeit der Substanz herabgesetzt und es kam je nach Oligomer zur Kristallisation oder zur Selbstassemblierung spezifischer Agglomerate. Die benötigte Zeitdauer hängt dabei von mehreren Faktoren ab, wie z.B. gewählte Lösungsmittel und Temperatur. Für diese Experimentreihe wurde bei der ersten Durchführung täglich der Fortschritt beobachtet. Dieser wurde im Fall der hier farbigen Substanzen mit dem bloßen Auge verfolgt und zeigte sich durch die Entfärbung der Lösung sowie Bildung von Agglomeraten/Kristallen (Abbildung 40). Nach einer Woche trat keine größere Veränderung mehr ein und die SA wurde gestoppt. Dabei wurde eine Abnahme der Lösungsmittelvolumen im kleinen Gläschen beobachtet. Dies wurde zurückgeführt auf den hohen Dampfdruck von Chloroform, was dazu führte, dass vor allem Chloroform verdampfte und sich in der Gasphase befand/im Methanol löste.

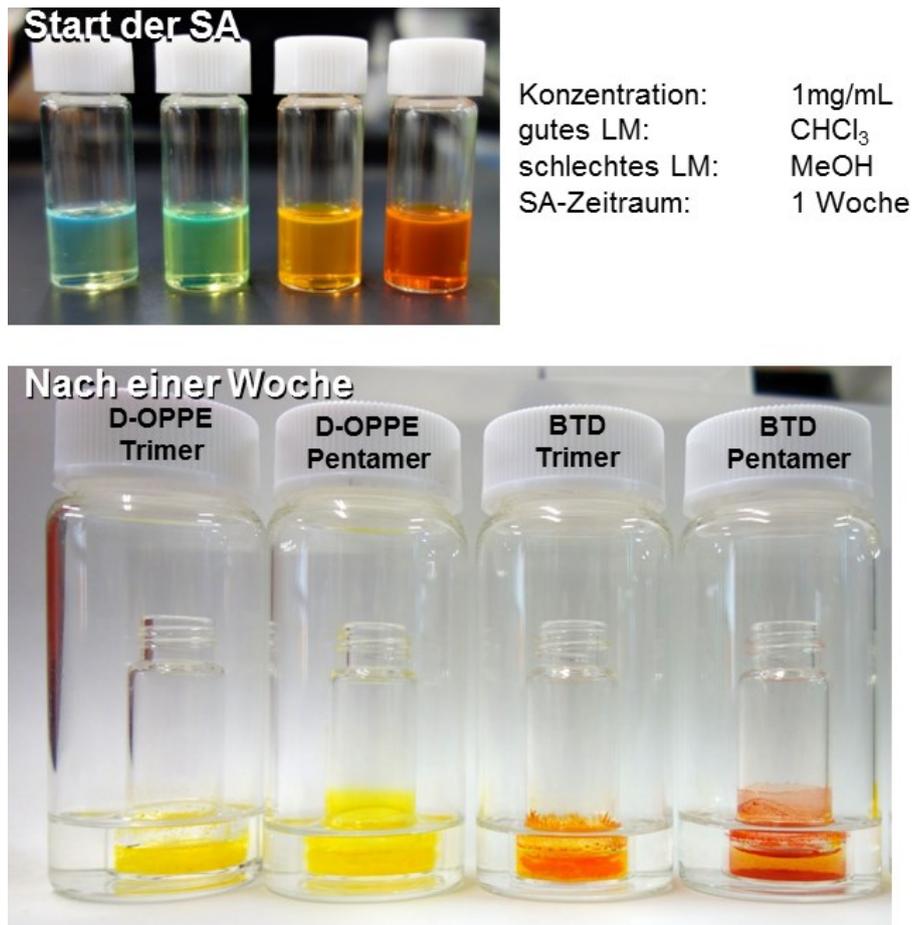


Abbildung 40: Selbst-Assemblierung der Oligomere aus Lösung nach einer Woche. Eine deutliche Veränderung der Lösung war zu erkennen.

Die SA wurde mit unterschiedlichen Konzentration getestet (0.5 mg/mL - 1 mg/mL). Für alle vier OPEs konnten jedes Mal Agglomerate bzw. Kristalle vorgefunden werden.

Die entstandenen Partikel-Suspensionen wurden anschließend auf Silicium-Wafer getropft um sie mit Licht-, Polarisations-, Fluoreszenz-, und Rasterelektronenmikroskopie untersuchen zu können. Dabei zeigten sich für eine Konzentration von 0.5 mg/mL die besten Ergebnisse, welche fortführend besprochen werden.

Licht-/Polarisationsmikroskopie

Für das **D-OPPE Trimer** (Abbildung 41) und **D-OPPE Pentamer** (Abbildung 42) wurden vergleichbare Agglomerate vorgefunden. Es zeigte sich, dass es sich dabei nicht um einzelne Partikel/Kristalle handelte, sondern dass die Oligomere augenscheinlich dichte Netzwerke aus Fäden unterschiedlicher Länge ausbildeten. In den Dunkelfeldaufnahmen waren deutliche Unebenheiten zu erkennen.

Unter gekreuzten Filtern zeigte sich, dass das Pentamer und Trimer in dem Netzwerk eine hohe Ordnung mit kristallinen Phasen besaßen. Beim **D-OPPE Pentamer** wurden im Netzwerk liegende kugelförmige Zusammenlagerungen beobachtet.

Die **BTD**-Derivate zeigten ein komplett anderes Assemblierungsverhalten als die **D-OPPE**-Derivate, obwohl sich die Oligomere nur in der zentralen Einheit unterschieden. Das **BTD Trimer** kristallisierte in 1-2 mm langen, orangefarbenen Nadeln, die mit dem bloßen Auge erkennbar waren (siehe Abbildung 40, Rand des **BTD Trimer** Gläschens). In Abbildung 43 sind kleinere Bruchstücke mit einem Durchmesser von ca. 10 μm gezeigt. Eine Kristallstruktur konnte jedoch trotz der Größe der Kristalle aufgrund der unzureichenden Beschaffenheit nicht gemessen werden.

Das **BTD Pentamer** agglomerierte kugelförmig in einheitlichen Größe von 10-20 μm (Abbildung 44). Die Kügelchen besaßen eine leuchtend rote Farbe. Anhand der Mikroskopbilder war es nicht möglich eine Aussage darüber zu treffen, ob es sich um zusammengelagerte Kristallite oder Agglomerate anderer Art handelte. Unter gekreuzten Filtern waren die Kügelchen eindeutig zu erkennen, es wurden aber keine größeren, einzelnen kristallinen Domänen beobachtet.

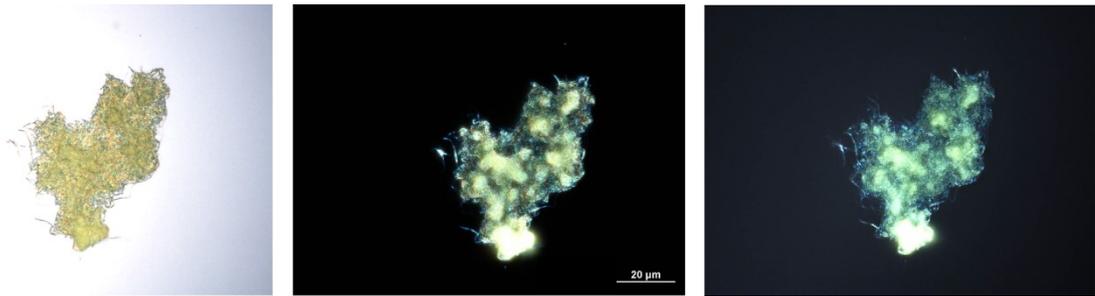


Abbildung 41: Das **D-OPPE Trimer** lagerte sich zu relativ flach erscheinende Strukturen zusammen. 100x-Vergrößerung; Hellfeld (links); Dunkelfeld (mittig); gekreuzte Filter (rechts). Maßstab 20 µm.

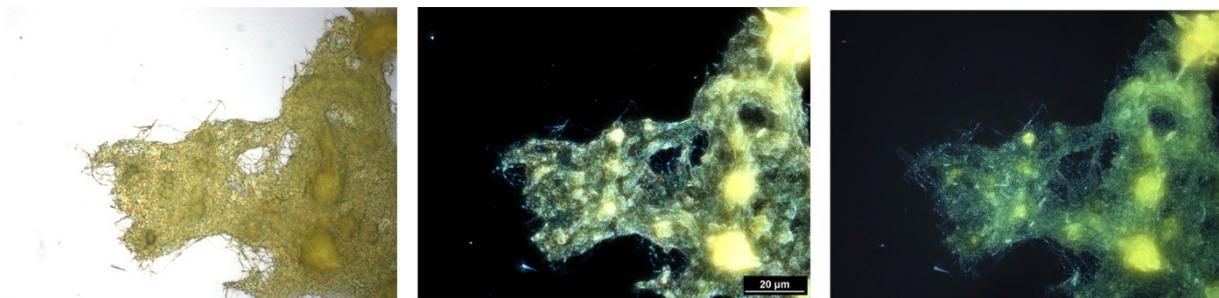


Abbildung 42: Mikroskopaufnahmen des **D-OPPE Pentamers** bei 100x-Vergrößerung; Hellfeld (links); Dunkelfeld (mittig); gekreuzte Filter (rechts). Maßstab 20 µm.

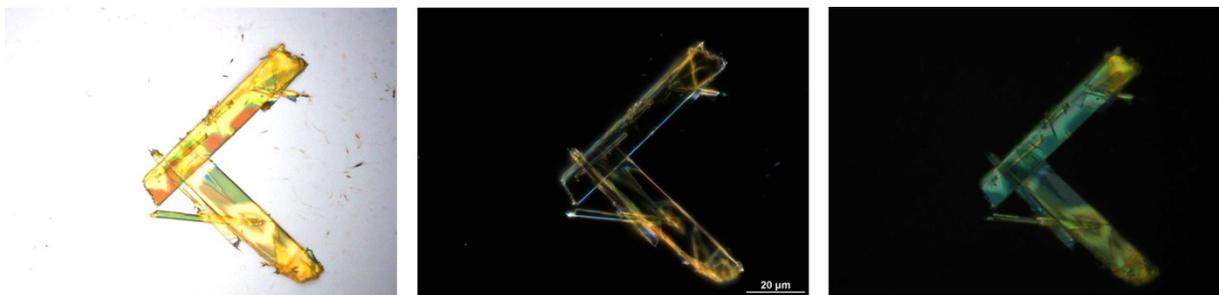


Abbildung 43: Kristallbruchstücke des **BTD Trimers** bei 100x-Vergrößerung; Hellfeld (links); Dunkelfeld (mittig); gekreuzte Filter (rechts). Maßstab 20 µm.

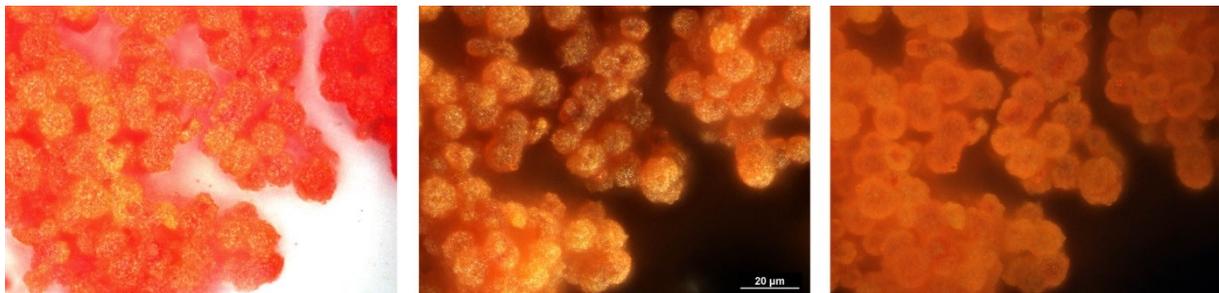


Abbildung 44: Einheitliche Kügelchen des **BTD Pentamers** bei 100x-Vergrößerung; Hellfeld (links); Dunkelfeld (mittig); gekreuzte Filter (rechts). Maßstab 20 µm.

Fluoreszenzmikroskopie

Alle vier Oligomere zeigten Fluoreszenzaktivität in den μm -großen Agglomeraten (Abbildung 45). Im Gegensatz zur Fluoreszenz in Lösung war die Emission, ebenso wie bei den Dünnschichten, deutlich rotverschoben (vergleiche Abbildung 38).

Mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie waren die einzelnen Fäden der D-OPPE-Derivate besser erkennbar. Für das **D-OPPE Trimer** wurden lange Bündel mit einer Länge $> 50 \mu\text{m}$ vorgefunden.

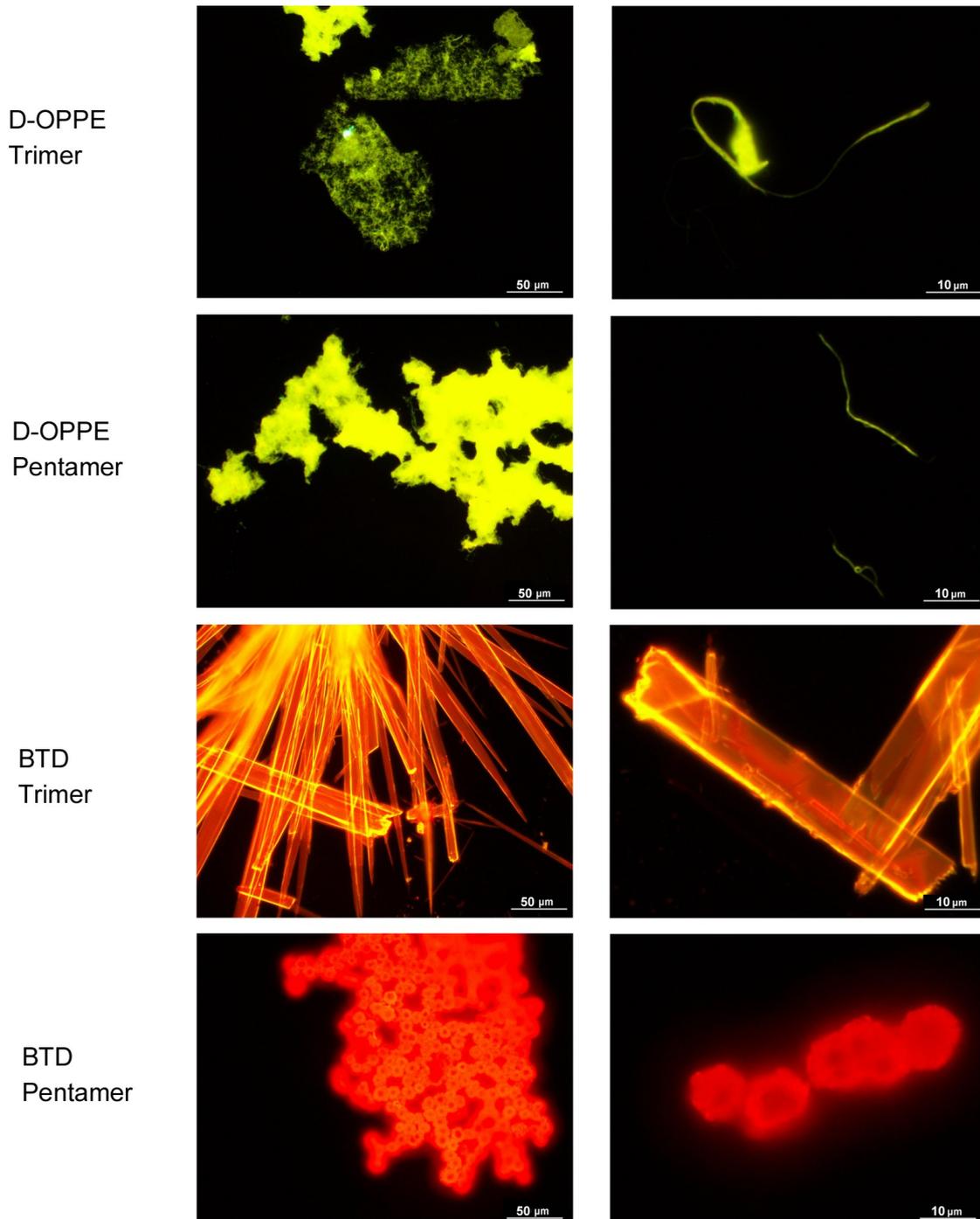


Abbildung 45: Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen im Festkörper (linke Spalte, Maßstab $50 \mu\text{m}$) und einzelne Partikel bei höherer Auflösung (rechte Spalte, Maßstab $10 \mu\text{m}$).

Rasterelektronenmikroskopie

Um höher aufgelöste Aufnahmen der Agglomerate zu gewinnen wurde auf Rasterelektronenmikroskopie (SEM, *scanning electron microscopy*) zugegriffen. Dies erlaubt eine Auslösung im Nanometerbereich und liefert somit Informationen über die Feinstruktur der zusammengelagerten OPEs.

Für das **D-OPPE Trimer** bestätigten sich die lichtmikroskopischen Beobachtungen (Abbildung 46). Es handelt sich um ein Netzwerk von Fäden, welche teils eine erhebliche Länge $> 11 \mu\text{m}$ aufwiesen. Der Durchmesser war für einen Faden sehr konstant, allgemein wurden unterschiedliche Dicken von bis zu 250 nm gemessen. Diese Fadenstrukturen wiesen eine hohe Ähnlichkeit mit anderen Lösungsmittel-geordneten Alkoxy-PPEs auf.¹¹⁹

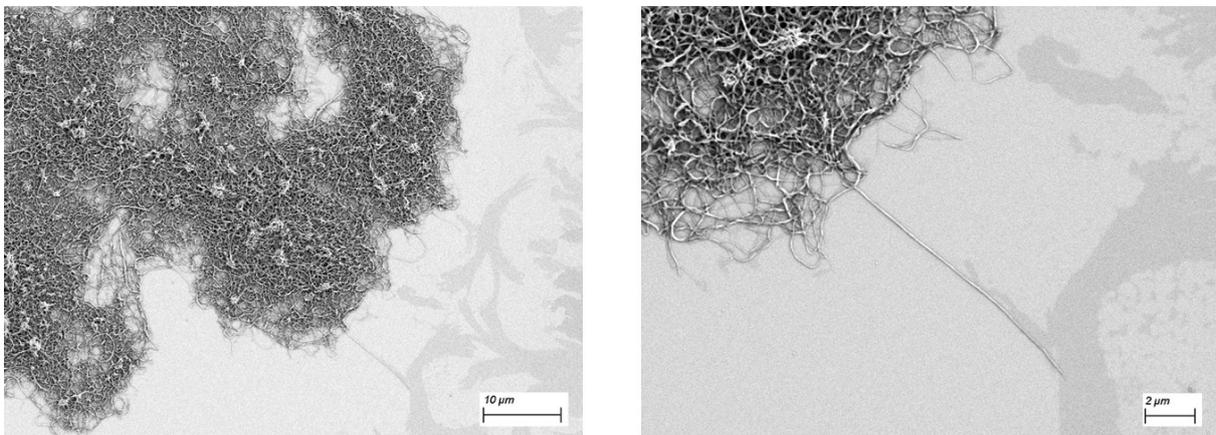


Abbildung 46: Fadennetzwerk des **D-OPPE Trimers** im SEM.

Das **D-OPPE Pentamer** zeigte ein dem Trimer sehr ähnliches Netzwerk (Abbildung 47). Auffällig waren die eingebetteten, kugelförmigen Agglomerate (Abbildung 47, links), die im Lichtmikroskop nur zu erahnen waren. Die Fäden wiesen einen Durchmesser von bis zu 200 nm auf. Die Kugeln besaßen Durchmesser von 5-15 μm .

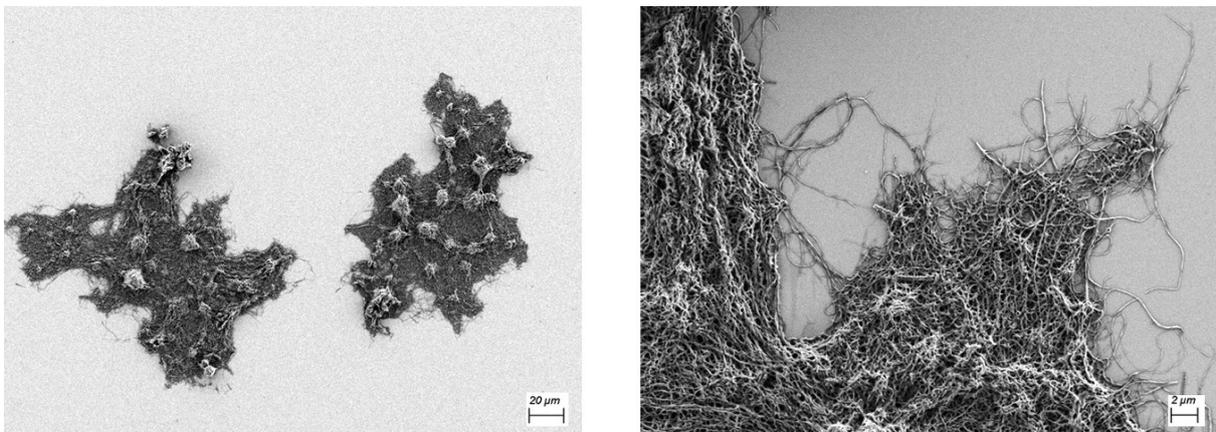


Abbildung 47: Im SEM zeigte sich, dass im Netzwerk des **D-OPPE Pentamers** kugelförmige Zusammenlagerungen eingebettet waren.

Da es sich bei dem **BTD Trimer** um makroskopische Kristalle handelte, konnte mit dem SEM keine zusätzliche Information gewonnen werden (Abbildung 48). Die Kristalle zeigten

eine starke Aufladung (helle Flecken). Dies behinderte die Aufnahme von höher aufgelösten Bildern. Die federartigen Zeichnungen auf dem Siliciumsubstrat (Abbildung 48 rechts) waren vermutlich Reste von noch gelöstem Trimer, das beim Auftropfen der Partikelsuspension auf dem Substrat antrocknete.

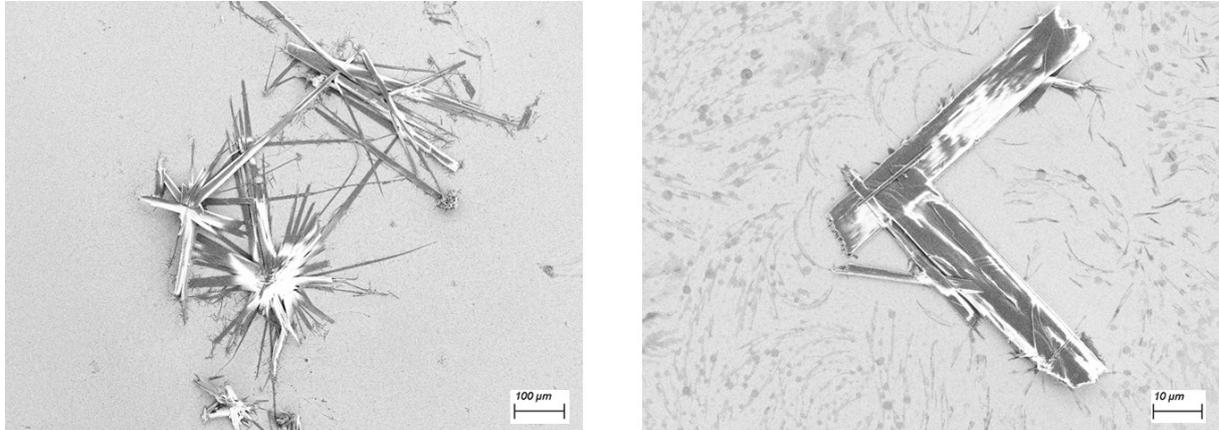


Abbildung 48: Kristalle des **BT D Trimers**. Die hellen Bereiche entstanden durch Aufladungseffekte.

Beim **BT D Pentamer** zeigte sich, dass es sich nicht um Kristallite, sondern um definierte, poröse Strukturen handelt (Abbildung 49). Die 10 µm Kügelchen wiesen Löcher von <math>< 1 \mu\text{m}</math> auf. Einzelne Kügelchen waren zusammengewachsen und bildeten größere Anhäufungen.

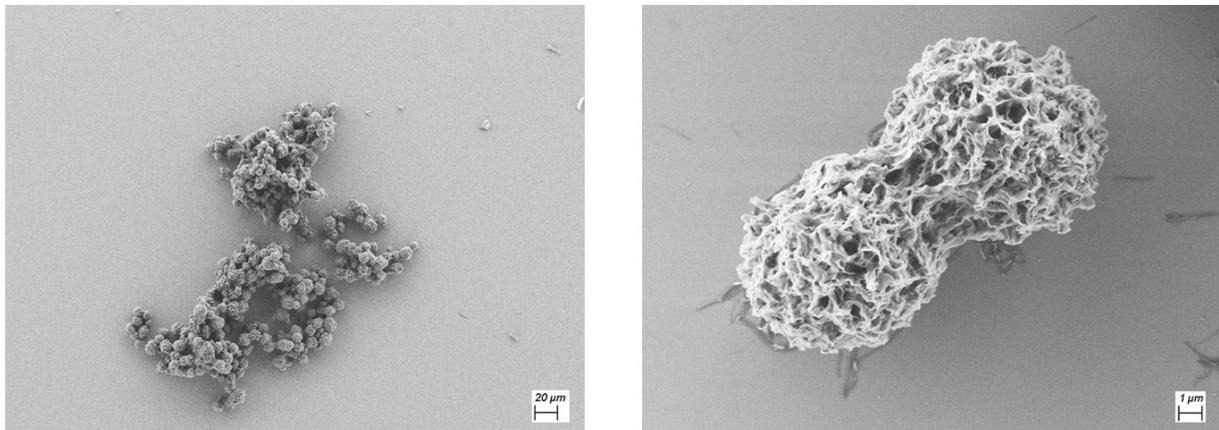


Abbildung 49: Das **BT D Pentamer** ordnete sich in definierten kugelförmigen Strukturen an.

4.2.4 Filmeigenschaften der Oligomere

PPEs bestehen aufgrund der Polymerisation aus einem Gemisch verschiedener Kettenlängen. Trotzdem zeigen sie im Film, dass aufgrund des steifen Rückgrats und der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Stäbchen eine hohe Ordnung möglich ist. Definierte OPEs erlauben einen tieferen Einblick, welcher Ordnungsgrad im Film für ein ‚perfektes‘ Polymer mit einem einheitlichen PDI erreichbar wäre. Des Weiteren können sie aufschlussreiche Informationen über die Anordnung der Stränge bei ihren homologen

Polymeren liefern. Die OPEs wurden aus Toluol (3 mg/mL) auf Silicium aufgeschleudert und die resultierenden Filme mit PolMik, AFM und XRD untersucht.

Polarisationsmikroskopie

Unter gekreuzten Filtern im PolMik zeigten die vier OPEs deutliche Unterschiede in der Morphologie (Abbildung 50). Das **D-OPPE Trimer** bildete, vergleichbar zu **D-OPPE**, einen amorphen Film. Das Pentamer zeigte hingegen einige feinkörnige, kristalline Bereiche. Für das **BTD Trimer** wurde ein vollständig kristalliner Film mit großen Domänen vorgefunden. Das **BTD Pentamer** besaß, wie das **D-OPPE Pentamer**, nur eine andeutete kristalline Ordnung. Vor allem die beiden Trimere besaßen somit eine große Differenz in der Anordnung. Dies zeigte, dass allein durch die Variation der zentralen Einheit in OPEs die Kristallinität im Film massiv beeinflusst werden kann. Fortführende Experimente, mit vollständig symmetrischen OPEs, die z.B. Anthracen oder Pentacen als zentralen Baustein besitzen, wären durchaus interessant.

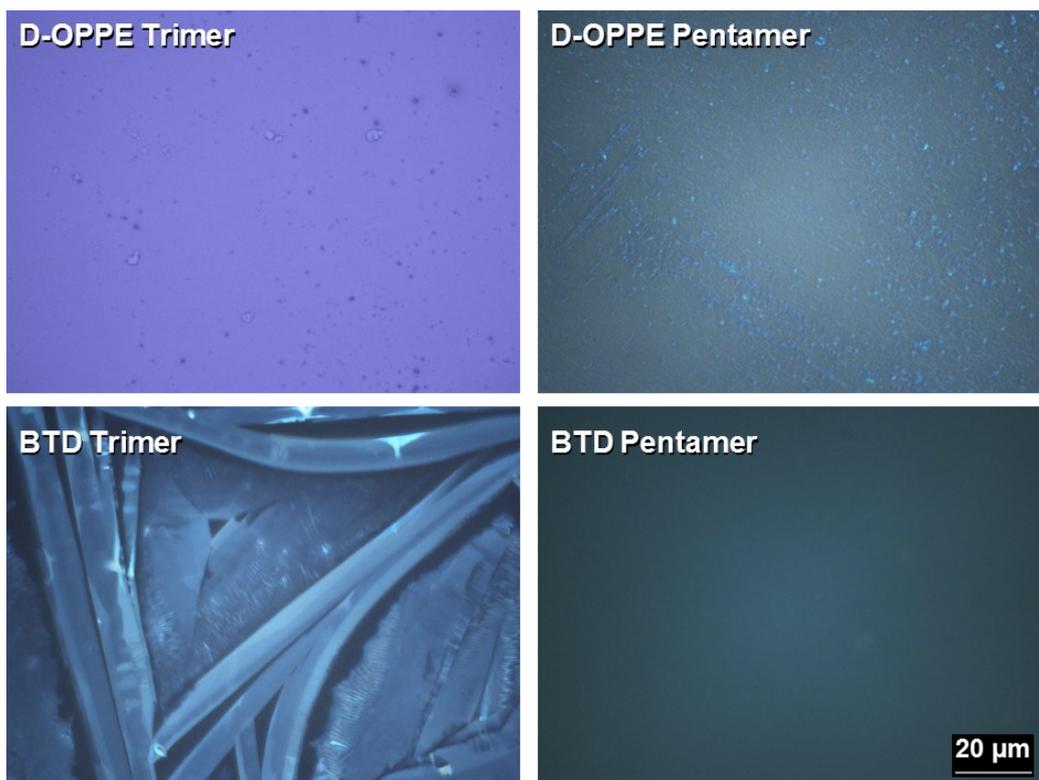


Abbildung 50: PolMik-Aufnahmen der Filme unter gekreuzten Filtern. Bis auf das **BTD Trimer** zeigen die OPEs keine bis geringe Kristallinität nach dem Aufschleudern.

Rasterkraftmikroskopie

Um die Filme im Detail zu betrachten wurden mit dem AFM die Oberflächen gerastert (Abbildung 51). Dabei wurden festgestellt, dass es sich bei den **D-OPPE**-Derivaten nicht

um geschlossene Filme, sondern tatsächlich um kleine, nadelförmige Partikel bzw. Kristallite handelte (siehe eingebettete Vergrößerung). Dies warf die Frage auf, ob durch eine geeignete Prozessierung ebenfalls kristalline Filme gewonnen werden können.

Für das **BTD Trimer** wurde eine wellige Morphologie mit regelmäßigen Lamellen vorgefunden. Ein Profilausschnitt über die Oberfläche ist in Abbildung 52 gezeigt. Der Durchmesser einer einzelnen Lamelle beträgt ca. 600 nm. Beim **BTD Pentamer** zeigten sich im AFM keine Strukturen. Es fand eine leichte Entnetzung des Films statt, die sich in bis zu Mikrometer großen Löchern widerspiegelte. Der Film wies dadurch eine hohe Rauheit von 16 nm auf. Die Filmeigenschaften der OPEs sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

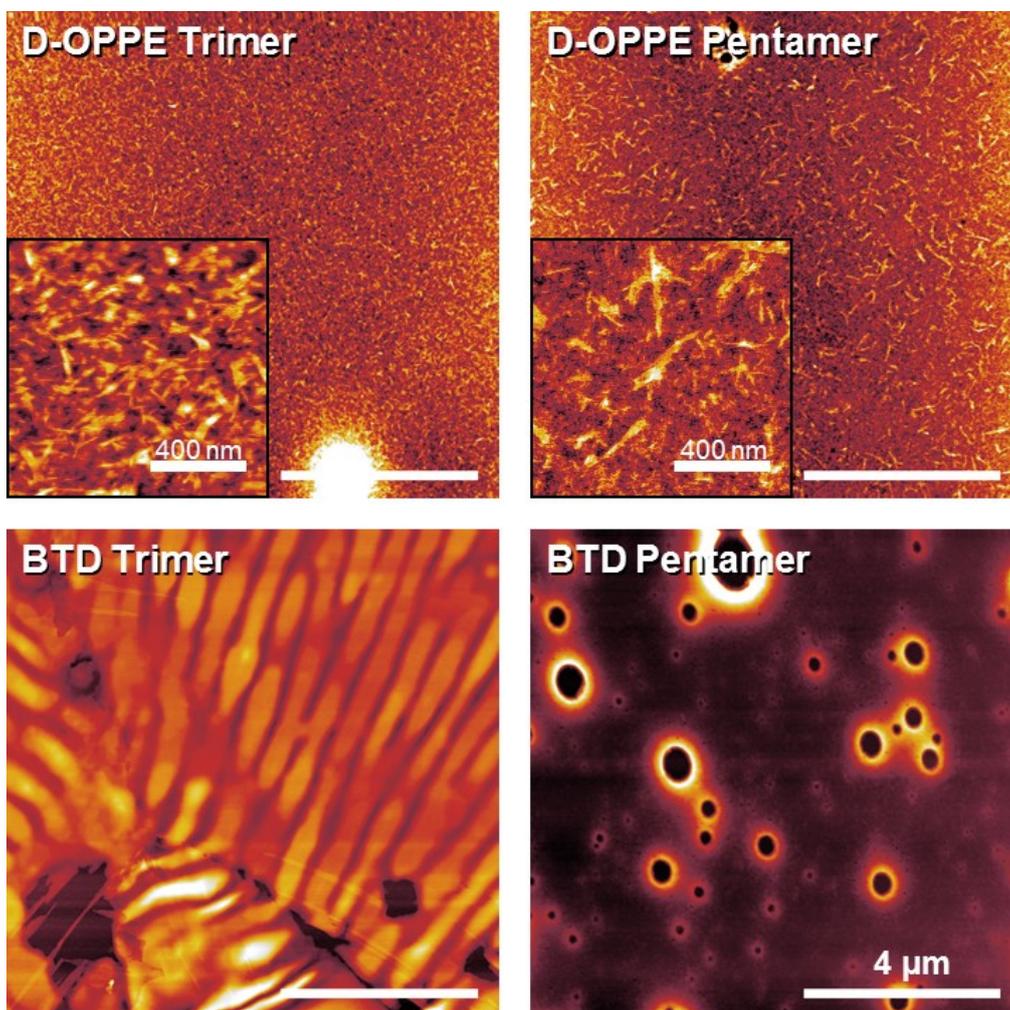


Abbildung 51: AFM-Aufnahmen der OPEs. Die eingebettete Vergrößerung bei den **D-OPPE**-Derivaten zeigt, dass es sich nicht um einen geschlossenen Film handelt. Beim **BTD Trimer** war das Zusammenstoßen von drei kristallinen Ebenen mit unterschiedlicher Vorzugsrichtung zu sehen. Das **BTD Pentamer** zeigte Entnetzung. Maßstab 4 μm.

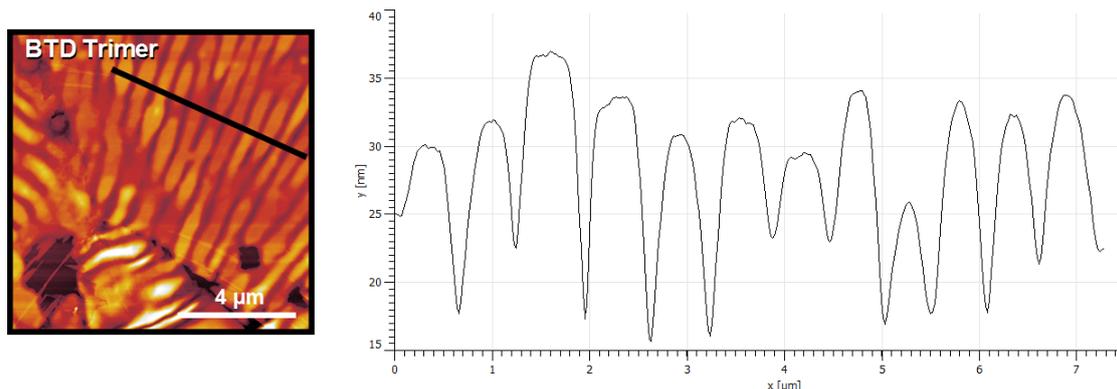


Abbildung 52: links: AFM-Aufnahme vom **BTD Trimer**, der schwarze Balken zeigt die Stelle, an der das Profil entnommen wurde. rechts: Profil der Oberfläche. Die Lamellen besaßen einen definierten Durchmesser um die 600 nm.

Tabelle 7: Filmeigenschaften der dargestellten Oligomere.

#	Kurzname	kristallin	Rauheit 10x10 [nm]
39	D-OPPE Trimer ¹²¹	eventuell	1.84
41	D-OPPE Pentamer	eventuell	1.49
42	BTD Trimer	ja	8.08
44	BTD Pentamer	nein	16.32

Röntgendiffraktometrie

Um Informationen über die intermolekulare Anordnung der OPEs im Film zu gewinnen wurden Untersuchungen mit einem Röntgendiffraktometer durchgeführt. In Abbildung 53 sind die entsprechenden XRD-Spektren gezeigt.

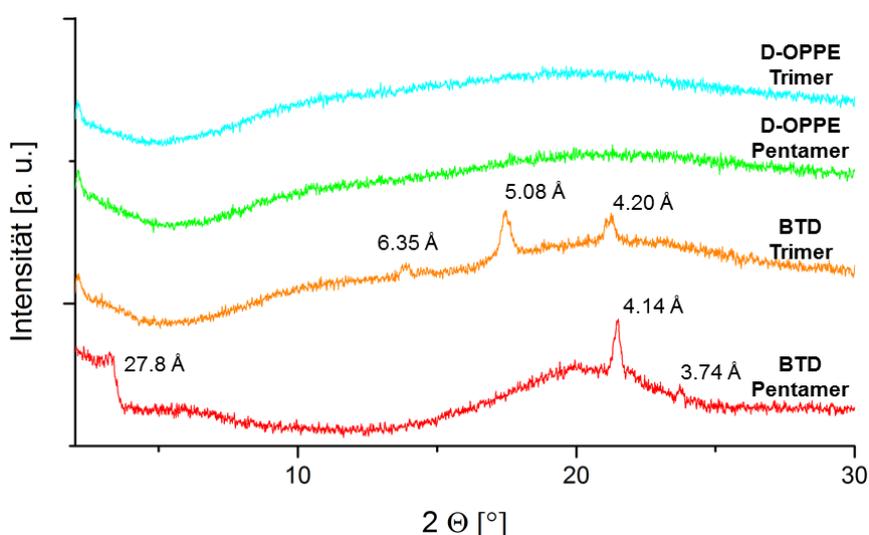


Abbildung 53: XRD-Spektren der OPE-Filme. Während die reinen **D-OPPE**-Derivate keine Beugungssignale zeigten, wurden für die OPEs mit **BTD** als zentralem Baustein jeweils drei Signale vorgefunden.

Für das **D-OPPE Trimer** und **D-OPPE Pentamer** konnten keine Signale gefunden werden. Die Filme erschienen im XRD vollkommen amorph. Die **BTD**-Derivate zeigten jedoch Beugungssignale. Das **BTD Trimer** besaß drei Signale bei 6.35 Å, 5.08 Å und 4.20 Å. Auffällig war hierbei die Abwesenheit von Signalen, die eine lamellare oder eine ineinandergreifende Anordnung der Seitenketten anzeigen würden (Abbildung 54a). Entsprechend wurde vermutet, dass die Ordnung im Film durch die Phenyleinheiten dominiert wurde. Das deutliche Signal bei 5.08 Å sprach für eine versetzte Anordnung der Moleküle in einem Ziegelmaermotiv (Abbildung 54b).³⁶ Die Signale bei 4.20 Å und 6.35 Å ließen weitere π -Stapel-Motive vermuten (Abbildung 54c,d).

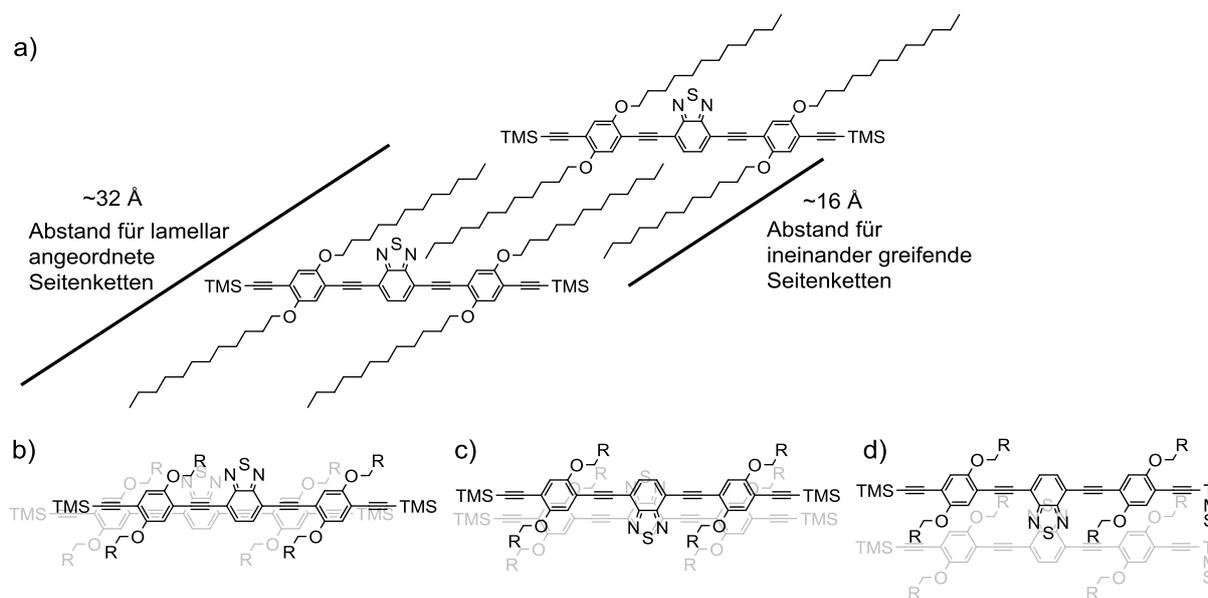


Abbildung 54: Mögliche Anordnungen des **BTD Trimers** im Film. a) Theoretische Abstände durch die Seitenketten in einer lamellaren, bzw. einer ineinandergreifenden Anordnung. b) Ziegelmaermotiv mit versetzten Phenyleinheiten.

Das **BTD Pentamer** zeigte ebenfalls drei Beugungssignale, jedoch bei 27.8 Å, 4.14 Å und 3.74 Å. Das Beugungssignal bei 27.8 Å entsprach der Distanz zwischen ausgestreckten Seitenketten (Abbildung 55). Dies sprach dafür, dass sich die Moleküle in lamellaren Lagen anordneten, vergleichbar dem Didoceyl-PPE³⁶, dessen Hauptsignal in der Pulverdiffraktometrie einen Abstand von 25.04 Å zeigte. Das vorgefundene Signal 3.74 Å lag im Bereich von typischen π -Stapeln. Der Abstand von 4.14 Å, der ebenfalls beim **BTD Trimer** auftrat, war hier deutlich ausgeprägt und ließ einen leichten Versatz der Phenyleinheiten vermuten.

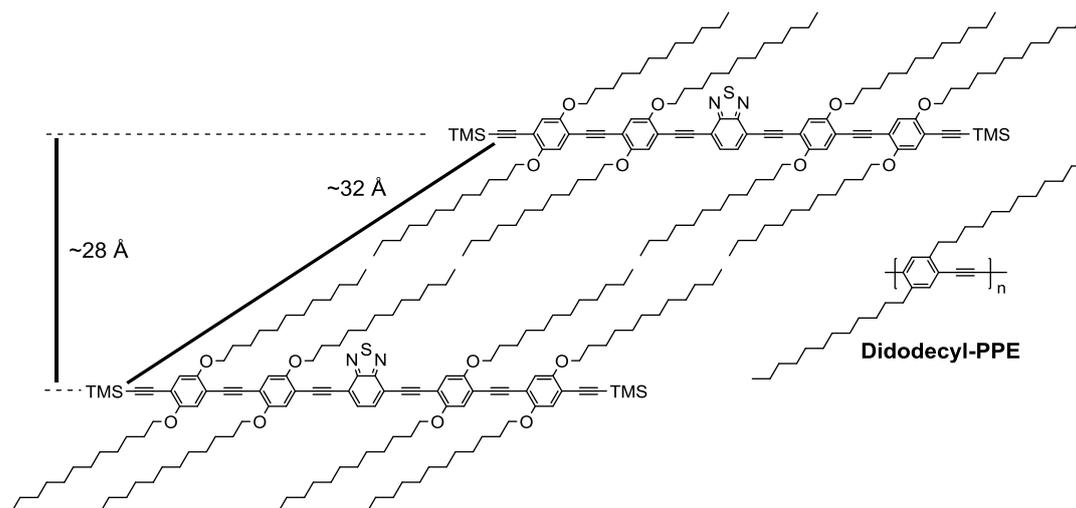


Abbildung 55: Mögliche lamellare Anordnung des **BTD Pentamers**.

4.2.5 Eignung als Halbleitermaterial in OFETs

Die dargestellten OPEs sollten als Halbleitermaterial in OFETs getestet werden. Hierzu wurde eine einfache Testreihe auf IPMS (Institut Photonische Mikrosysteme Substrate) durchgeführt (Abbildung 56, vgl. Kapitel 4.1.4). Durch Aufbringung eines zusätzlichen *Gates* konnten diese als *tg/bc* oder *bg/bc* betrieben werden. Die IPMS sind Siliciumsubstrate, welche vorstrukturierte Transistorstrukturen und eine 230 nm dicke Schicht SiO₂ als Dielektrikum besitzen. Es wurde eine filtrierte OPE-Lösung (3 mg/mL Toluol) auf die Substrate aufgeschleudert. Als zusätzliches Dielektrikum wurde mit einem kommerziellen System Parylene C aufgebracht (vgl. Kapitel 4.4.6). Abschließend wurde Silber als Gate-Elektrode aufgedampft.

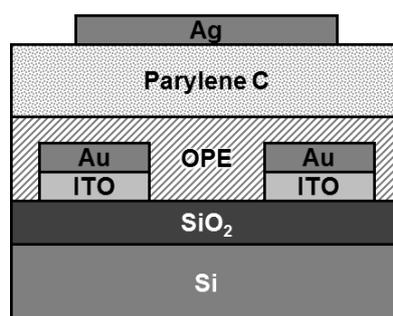


Abbildung 56: Schematischer Querschnitt eines als *dual gate* gebauten IPMS Transistors.

Bevor das Gate aufgedampft wurde, wurden PolMik-Bilder der OPE-Filme auf den Transistorstrukturen aufgenommen (Abbildung 57). Wie bereits im vorangegangenen Kapitel festgestellt, lagen auch hier das **D-OPPE Trimer**, **D-OPPE Pentamer** und **BTD Pentamer** als amorpher Film vor, während das **BTD Trimer** große kristalline Bereiche zeigte.

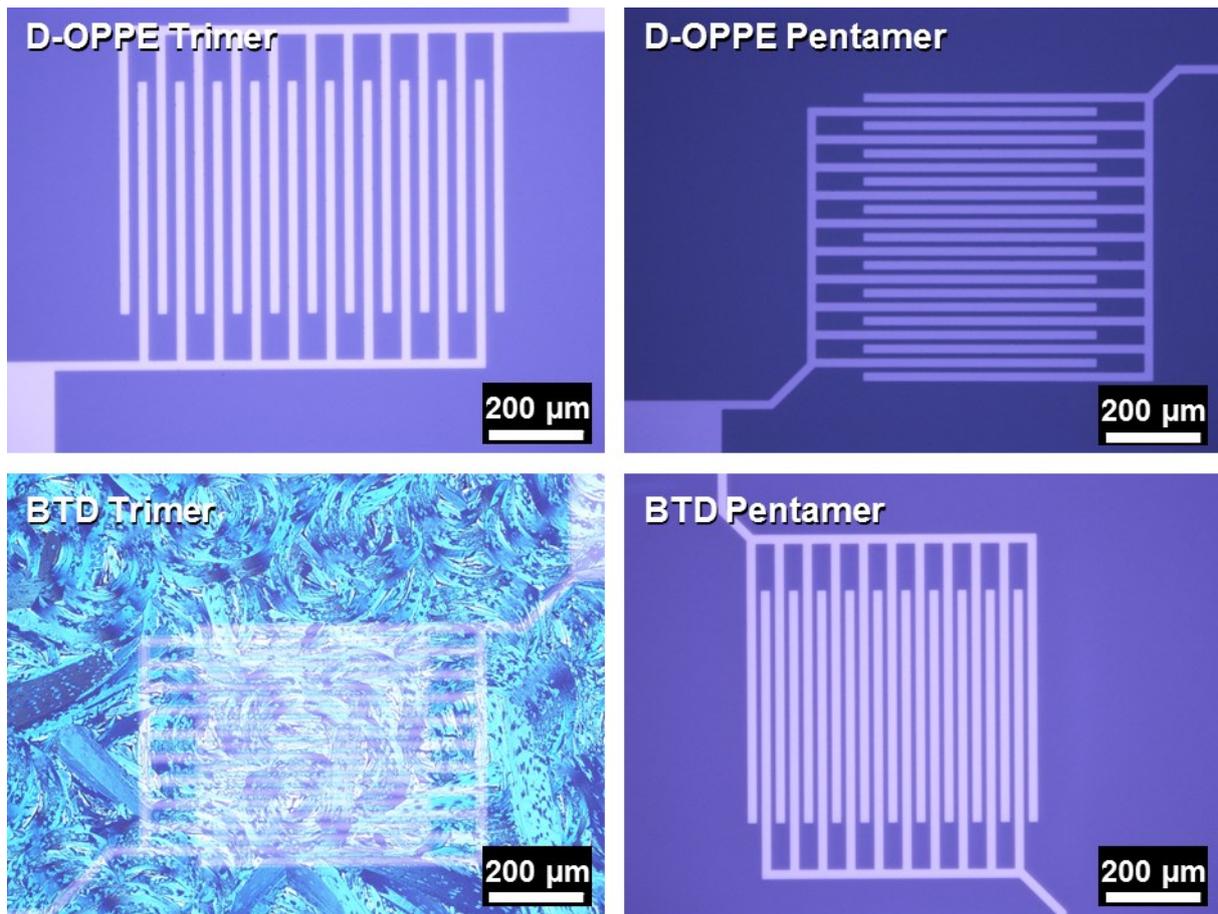


Abbildung 57: PolMik-Aufnahmen der OPE-Filme auf den Transistorstrukturen unter gekreuzten Filtern.

Die OFETs wurden in der *tg/bc*-Konfiguration gemessen. Für die **D-OPPE**-Derivate wurde ein Lochtransportverhalten erwartet. Für die **BTD**-Derivate wäre aufgrund der elektronischen Struktur ein ambipolarer Ladungstransport möglich, weswegen hier der p- sowie n-Kanal getestet wurde. Von den **D-OPPE**-Derivaten zeigte sich nur für das **D-OPPE Pentamer** ein Transistorverhalten (Abbildung 58). Die Ausgangskennlinie zeigte eine ausgeprägte S-Form, was für Probleme mit der Ladungsträgerinjektion sprach. In der Transferkennlinie zeigte sich eine große Hysterese. Diese erschwerte die Bestimmung der Anschalt- und Schwellspannung weswegen jeweils die Werte für die Hin- und Rückkurve getrennt bestimmt wurden: $U_{on,hin} = -3 \text{ V}$, $U_{on,rück} = \sim -30 \text{ V}$, $U_{Th,hin} = -10 \text{ V}$, $U_{Th,rück} = -40 \text{ V}$. Für die Beweglichkeiten ergab sich damit $\mu_{sat,hin} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ bzw. $\mu_{sat,rück} = 8.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

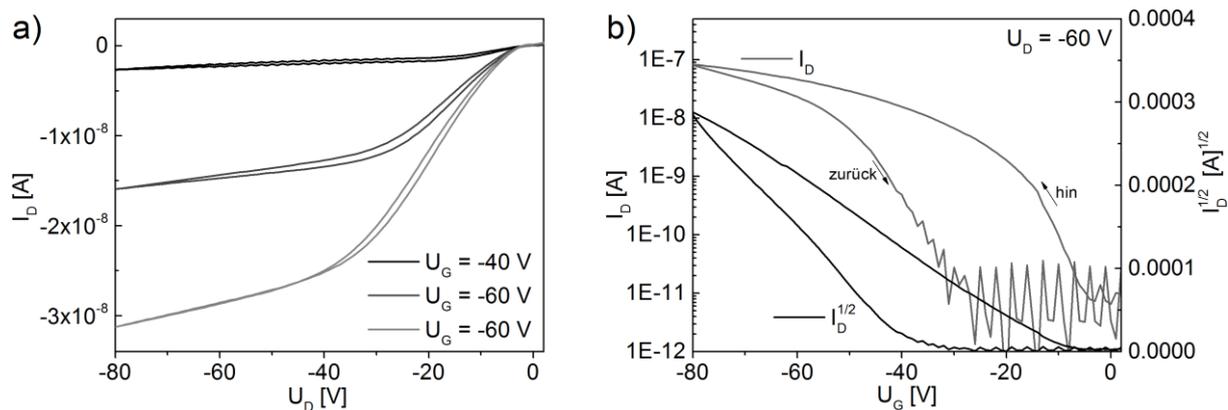


Abbildung 58: Beispielhafte a) Ausgangs- und b) Transferkennlinie eines **D-OPPE Pentamer-OFETs**, $L = 5 \mu\text{m}$.

Für die **BTD**-Derivate konnte nur im Fall vom **BTD Trimer** ein geringes Transistorpotential für den p-Kanal erkannt werden. Die Kurven wiesen jedoch keinen typischen Verlauf und eine große Hysterese auf, weswegen keine Kenngrößen bestimmt werden konnten (Abbildung 59). Im n-Kanal konnte keine Transistorfunktion vorgefunden werden.

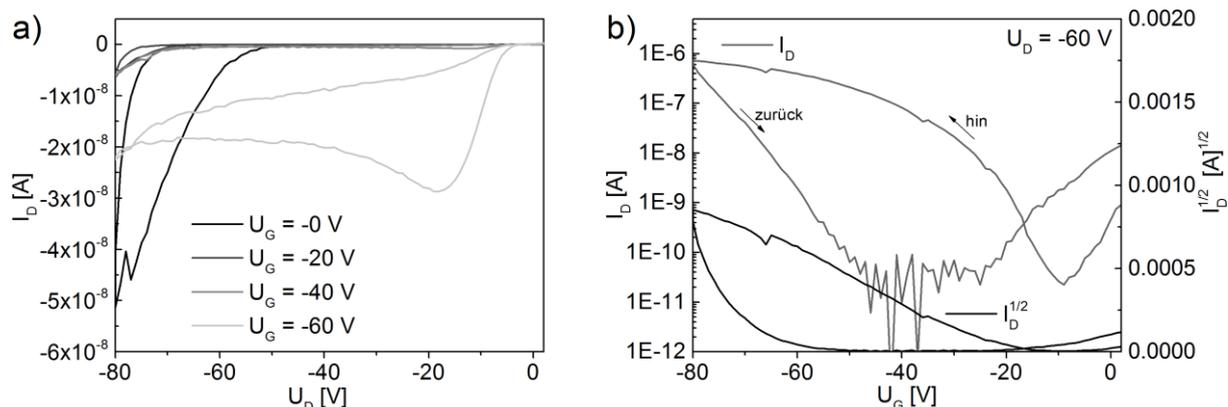


Abbildung 59: Beispielhafte a) Ausgangs- und b) Transferkennlinie eines **BTD Trimer-OFETs**, $L = 5 \mu\text{m}$.

In Kapitel 4.1.4 wurde gezeigt, dass die Morphologie von PPE-Filmen einen starken Einfluss auf die Transistorleistung hat. Entsprechend sollte getestet werden, inwiefern die Morphologie der OPEs durch Tempern beeinflusst werden kann und wie sich die Veränderung auf die Ladungsträgerbeweglichkeit auswirkt. Es wurden OPE-Filme auf IPMS aus 3 mg/mL Toluol aufgeschleudert. Anschließend wurden sämtliche Filme auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min getrocknet. Im zweiten Schritt wurde das **D-OPPE Trimer** für 5 min auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$, das **D-OPPE Pentamer** für 5 min auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Für die **BTD**-Derivate wurde von einem weiteren Tempersschritt abgesehen, da sich in Vorversuchen eine mögliche Zersetzung gezeigt hatte. In Abbildung 60 sind die getemperten bzw. getrockneten Filme gezeigt.

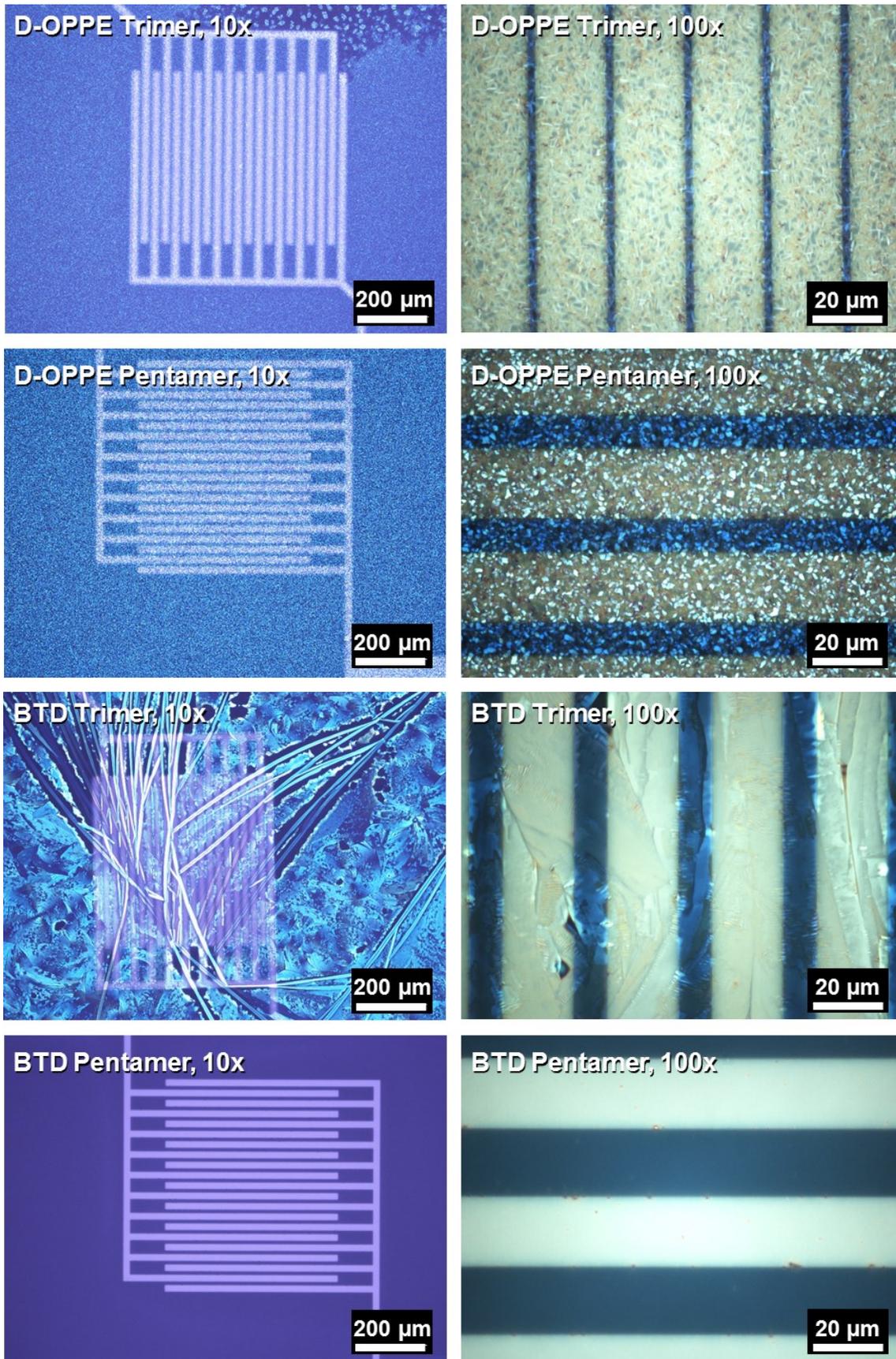


Abbildung 60: PolMik-Aufnahmen der getemperten bzw. getrockneten OPE-Filme unter gekreuzten Filtern.

In den Filmen wurde durch das Tempern eine deutliche Veränderung beobachtet. Die **D-OPPE**-Derivate wiesen eine Kristallisation mit Domänen im Mikrometerbereich auf. Das **D-OPPE Trimer** kristallisierte in feinen länglichen Strukturen, während das **D-OPPE Pentamer** eher runde Domänen aufwies. Beim **BTD Trimer** wurde eine Entnetzung des Films beobachtet. Das Material bildete beim Tempern lange, makroskopische Nadeln auf der Oberfläche aus. Der **BTD Pentamer**-Film lag weiterhin amorph vor.

Interessanterweise zeigte das **D-OPPE Trimer** nach dem Tempern ein Transistorverhalten (Abbildung 61), dass **D-OPPE Pentamer** jedoch nicht mehr. Die Ausgangskennlinie zeigte keine Sättigung, was auf mögliche Kurzkanaleffekte hinwies. In der Transferkennlinie zeigte sich eine große Hysterese. Die Bestimmung der An- und Schwelspannung erfolgte deswegen getrennt für die Hin- und Rückkurve: $U_{on,hin} = -11$ V, $U_{on,rück} = \sim -30$ V, $U_{Th,hin} = \sim -18$ V, $U_{Th,rück} = -56$ V. Für die Beweglichkeiten berechnete sich $\mu_{sat,hin} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $\mu_{sat,rück} = 8.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, wobei diese Werte nur als Schätzung betrachtet werden sollten.

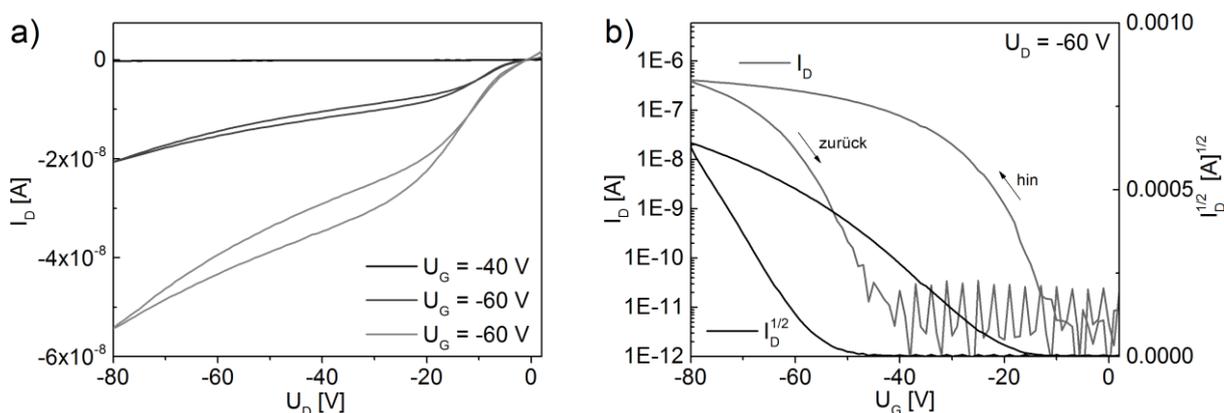


Abbildung 61: Beispielhafte a) Ausgangs- und b) Transferkennlinie eines getemperten **D-OPPE Trimer**-OFETs, $L = 5 \mu\text{m}$.

Für das **BTD Trimer** zeigte sich wie zuvor eine potentielle Funktion im Transistor, es konnten jedoch auch hier keine Größen bestimmt werden. Für das **BTD Pentamer** konnten keine Charakteristika gemessen werden. Weitergehende Untersuchungen sind hier durchaus interessant und sind Bestandteil der laufenden Dissertation von Silke Koser.

4.3 Morphologie von D-OPPE im Dünnsfilm

OFETs werden typischerweise als Dünnschichttransistoren gebaut, in denen das halbleitende Material in Filmen von wenigen Nanometern vorliegt. Die Eigenschaften des Dünnsfilmes unterscheiden sich dabei oft stark von denen in Lösung und im Festkörper. Daher ist eine ausführliche Untersuchung des Filmes unerlässlich um die Transporteigenschaften im Transistor zu verstehen und eine Optimierung zu ermöglichen. Der Hauptfokus dieser Arbeit wurde auf die Anwendung von D-OPPE als Halbleitermaterial gesetzt. Es wurden verschiedene Batches des Polymers verwendet, die alle eine geringe Kettenlänge von ~20 Wiederholeinheiten besaßen. Die **D-OPPE**-Batches wiesen in ihren Eigenschaften keine Unterschiede auf, weswegen auf die Differenzierung verzichtet wurde.

Sämtliche **D-OPPE**-Filme wurden, wenn nicht anders aufgeführt, auf dem entsprechenden Substrat aus einer 3 mg/mL Toluol Lösung aufgeschleudert (Kapitel 6.4). Die so erzeugten Filme besaßen eine Schichtdicke von ca. 20 nm.

4.3.1 Temperaturbehandlung der Filme

Bereits zuvor wurde gezeigt, dass Temperaturen von 10-20 °C über dem Schmelzpunkt notwendig sind um die Ordnung im PPE-Film zu erhöhen.¹⁰⁷ Treibende Kraft bei der Selbstassemblierung aus der Schmelze sind die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen PPE-Stäbchen. Um das Kristallisationsverhalten besser zu verstehen wurden daher weiterführende Experimente durchgeführt.

D-OPPE lag nach dem Aufschleudern als amorphe Schicht vor (Abbildung 62). Unter gekreuzten Filtern im PolMik zeigte sich daher nur ein schwarzes Bild. Unter dem AFM erschien der Film ebenfalls gleichmäßig und strukturloser. Er wies eine geringe Rauheit von $R_q = 0.92$ nm auf.

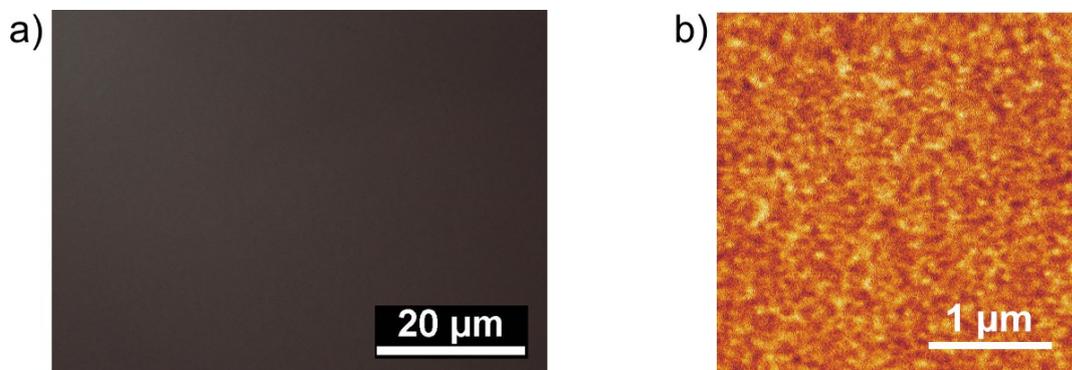


Abbildung 62: Aufnahmen des unbehandelten **D-OPPE**-Films auf einem Si/SiO₂-Substrat: a) PolMik unter gekreuzten Filtern; b) AFM Aufnahme.

Eine Temperaturbehandlung im unteren Bereich des Polymerschmelzpunktes bei 170 °C führte nur zu kleinen kristallinen Domänen (Abbildung 63a). Eine Temperierung bei 180 °C erzeugte größere Domänen, aber auch eine teilweise Entnetzung des Films (Abbildung 63b). Dies ist zurückzuführen auf die dünnen Filmdicken und die glatte Oberfläche des Siliciumoxidsubstrates, wodurch aufgrund von Oberflächenspannung des Materials das Entnetzen begünstigt wurde. Weder für Glas- noch Glimmersubstrate konnte eine Entnetzung der Polymere beobachtet werden (siehe nächstes Kapitel).

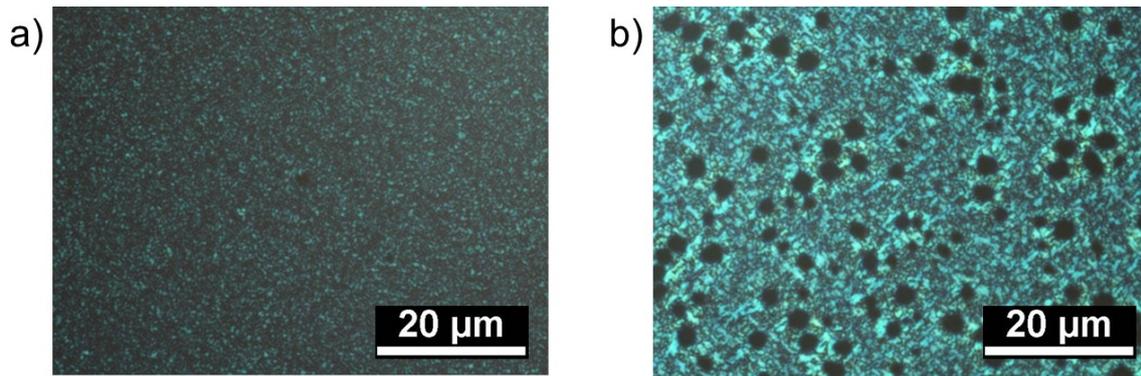


Abbildung 63: PolMik-Aufnahmen mit gekreuzten Filtern: a) bei 170 °C getemperter Film; b) bei 180 °C getemperter Film.

Mit einem angepassten Wärmeprogramm konnte eine Entnetzung umgangen werden (Abbildung 64). Im ersten Schritt wurde für 1 min 170 °C angelegt um die Bildung von kleinen Domänen zu erlauben. Im zweiten Schritt wurde die Temperatur für 30 s auf 180 °C gehalten. Abschließend wurde die Probe auf Raumtemperatur gebracht. Eine nähere Betrachtung des kontrolliert getemperten Filmes mit einem Rasterkraftmikroskop zeigte, dass **D-OPPE** fadenartige Strukturen ausbildete (Abbildung 64b). Diese lagerten sich zu Bündeln zusammen und bildeten ein poröses Netzwerk. Die Filmrauheit betrug $R_q = 2.92$ nm.

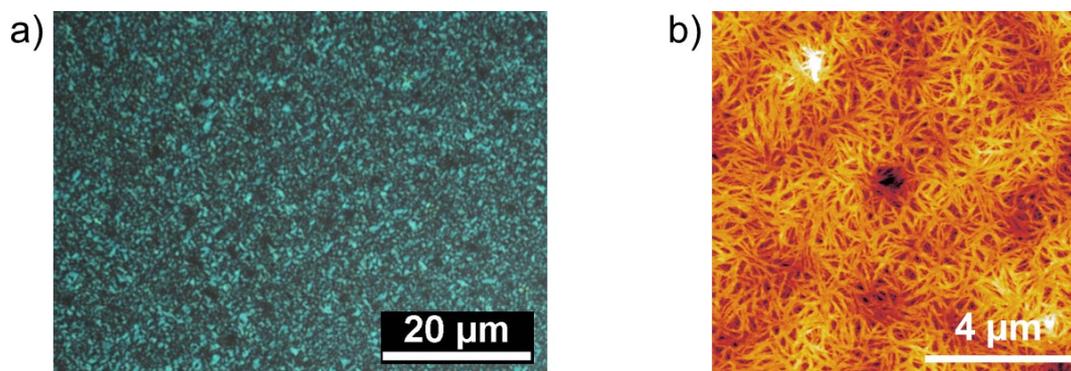


Abbildung 64: Aufnahmen des wärmebehandelten **D-OPPE**-Films: a) PolMik unter gekreuzten Filtern; b) AFM im intermittierenden Modus.

4.3.2 Abhängigkeit der Morphologie vom Substrat

Die Morphologie von PPEs wies außer einer Temperaturabhängigkeit ebenfalls eine starke Abhängigkeit vom Substrat auf. Es wurden drei, möglichst unterschiedliche, Materialien ausgewählt und untersucht, die als Substrat für Transistoren in Frage kommen. Speziell wurden unter anderem Oberflächen gesucht, die ein Ausrichten der PPE-Ketten begünstigen. Gerichtete Polymere weisen eine um Größenordnungen höhere Ladungsträgerbeweglichkeit auf im Vergleich zum amorphen Film.⁷¹ Dabei hängt die Beweglichkeit ebenfalls stark von der Größe der gerichteten Domänen ab⁶⁹, weswegen möglichst großflächige polykristalline Bereiche erreicht werden sollten.

Beim ersten Material handelt es sich um Siliciumwafer mit thermischen Oxid, die auch im vorangegangenen Kapitel verwendet wurden (Kapitel 4.3.1). Da die glatte Oberfläche keine spezifische Richtung vorgibt wurde es als Referenz ausgewählt. Des Weiteren wurden geriebenes Polyimid und Glimmer verwendet um die Auswirkung von ausgerichteten Oberflächen zu untersuchen. Bei geriebenem Polyimid wurde durch gerichtete Reibung eine feine Oberflächenstruktur eingepägt, die dazu führt, dass flüssigkristalline Substanzen sich spezifisch entlang dieser Rillen anordnen.¹²³⁻¹²⁴ Glimmer hingegen besitzt eine einkristalline Oberfläche, die die geordnete Selbstassemblierung von Molekülen unterstützt.¹²⁵ Zusätzlich bietet Glimmer als Substrat für Transistoren weitere Vorteile. Es handelt sich um ein hitzebeständiges, isolierendes Material, welches in Form geschnitten oder gestanzt werden kann und in dünnen Schichten flexibel ist.

Eigenschaften und Präparierung der gerichteten Substrate

Glimmer bildet eine Gruppe von Schichtsilikaten, die sich durch sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ebenen auszeichnet. Dies erlaubt es Glimmer in sehr dünne Plättchen aufzuspalten, die auf atomarer Ebene flach sind und unter anderem als Standard für AFM Kalibrierung angesehen werden. Frisch gespaltene Substrate besitzen eine einkristalline Oberfläche. Wird auf diese ein organischer Film aufgebracht weist dieser oft eine erhöhte Kristallinität und weniger Defekte auf. Des Weiteren ist für die Bearbeitung von Glimmerplatten, im Gegensatz zu Glas und Silicium, kein bestimmtes Schneidewerkzeug vonnöten.

Mit einer Schere wurde ein Substrat in passender Größe aus der Glimmerscheibe ausgeschnitten. Dieses wurde wiederum mit Hilfe von Pinzetten in Substrate mit einer Schichtdicke von 100-200 μm gespalten (Abbildung 65). Eine Möglichkeit um zu wesentlich dünneren Schichten zu gelangen ist die Verwendung von Klebefilm.¹²⁶

Die Substrate wurden jeweils direkt vor dem Aufschleudern des Polymers gespalten, was eine Reinigung obsolet machte.

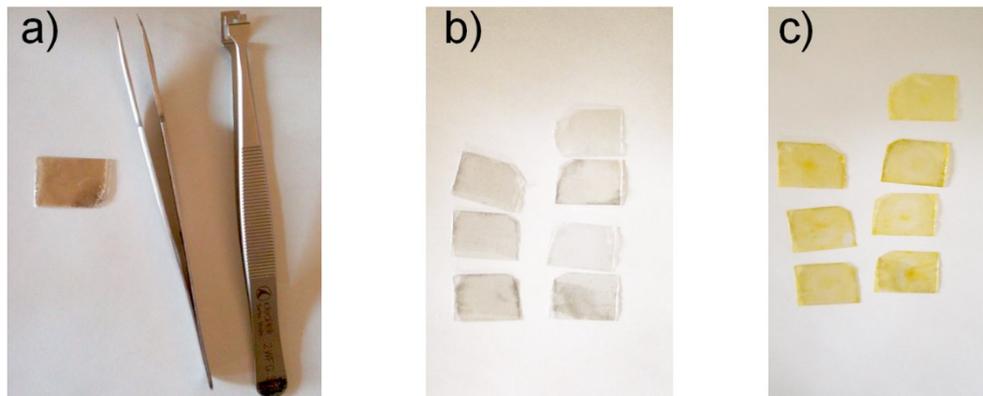


Abbildung 65: a) Glimmerscheibe mit bräunlicher Farbe, $d \approx 0.5$ mm. b) Die Scheibe wurde in sieben Plättchen unterschiedlicher Schichtdicke gespalten. c) Mit **D-OPPE** beschichtete Substrate.

Polyimid bildet homogene Filme. Durch gerichtetes Reiben können jedoch feine Rillen im Nanometerbereich in die Oberfläche gedrückt werden. Diese Ausrichtung kann sich günstig auf die Anordnung und Selbstassemblierung von aufgetragenen Materialien auswirken. Vor allem für Flüssigkristalle, wie es z.B. auch die PPEs sind, ist dieses Phänomen untersucht.¹²⁷ Bei den für diese Arbeit verwendeten Substraten handelt es sich um die Hälfte einer Zelle für die optische Untersuchung von Flüssigkristallen für Displays (E.H.C. Co., Ltd., Tokyo, Japan). In Abbildung 66 a) ist der Aufbau einer Zellhälfte gezeigt. Der Glasträger besitzt mittig ITO als leitende Schicht, das am rechten Rand kontaktiert werden kann um ein elektrisches Feld anzulegen. Dieses ist mit Polyimid beschichtet, in das durch Reiben ein gerichtetes Rillenprofil eingepreßt wurde. Um die Größenordnung der Rillen zu erfassen wurde mit einem AFM die Oberfläche gerastert (Abbildung 66 b). Dabei zeigte sich, dass zwar ein spezifisches Profil vorlag, die Rillen aber unregelmäßig waren und nur eine Tiefe von 2-4 nm aufwiesen. Die Polyimidsubstrate wurden direkt ohne weitere Bearbeitung oder Reinigung verwendet, um die feine Struktur nicht anzugreifen.

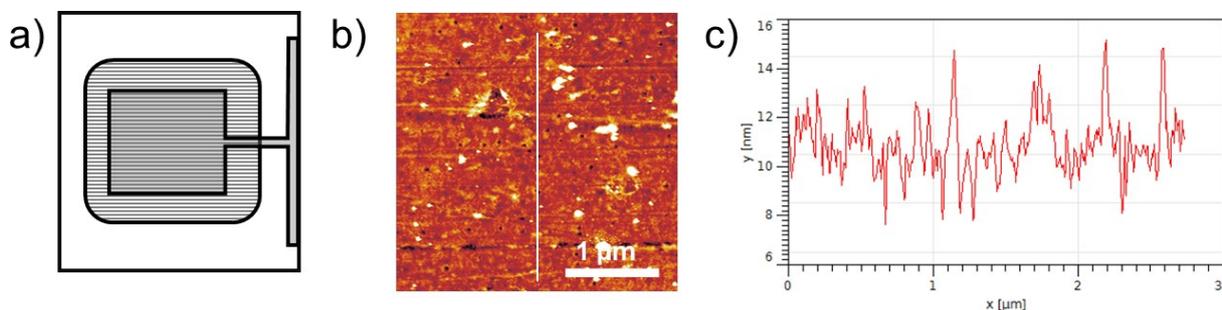


Abbildung 66: a) Schematische Zeichnung eines mit Polyimid beschichteten Glassubstrats. b) AFM Aufnahme der Polyimidoberfläche. Der weiße mittlere Strich zeigt die Stelle an, an der das Profil gemessen wurde. c) Profil der Oberfläche.

Die Si/SiO₂-Wafer-, Glimmer- und Polyimidsubstrate wurden mit **D-OPPE** (3 mg/mL, Toluol) beschichtet und bei 1. 200 °C/5 min; 2. 180 °C/5 min getempert und anschließend langsam abgekühlt.

In Abbildung 68 sind die AFM-Aufnahmen des ungetemperten und getemperten Films auf Si/SiO₂ gezeigt. Vergleicht man die Oberflächen fällt auf, dass das Polymer ohne Hitzeeinwirkung in einem amorphen Film ohne Definition vorliegt, während der getemperte Film eine ausgeprägte Feinstruktur aufweist. Entsprechend konnte davon ausgegangen werden, dass jegliche Ordnung des **D-OPPEs** während des Temperns der Filme stattfand. Dies wurde bereits ausführlich in Kapitel 4.3.1 untersucht. Beim getemperten Film erstreckten sich einzelne Fäden über mehrere Mikrometer. Der Durchmesser wurde aus den Profilen der Fäden bestimmt und belief sich auf ~46 nm.

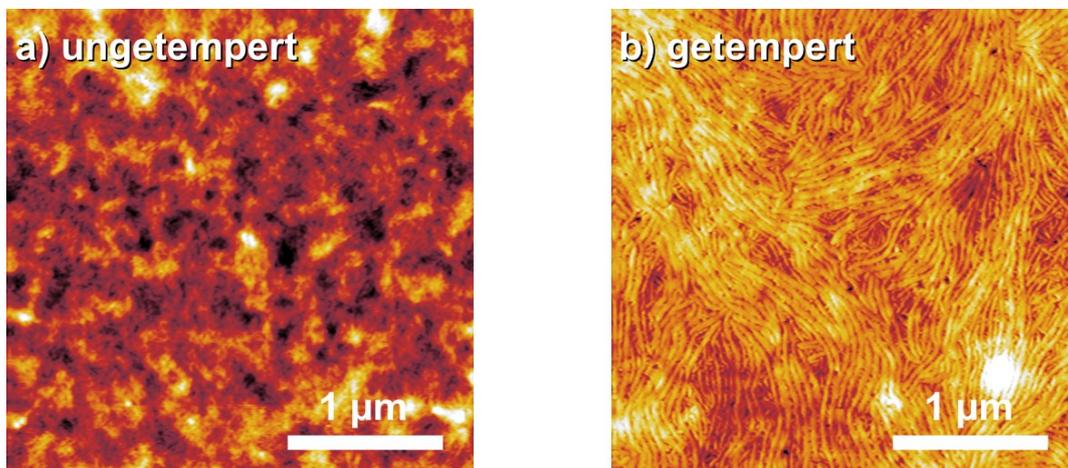


Abbildung 67: AFM-Bilder von **D-OPPE** auf Si/SiO₂: a) ungetempert; b) getempert.

Für Polyimid wurde entgegen der Erwartungen eine ähnliche Anordnung des Polymers wie auf dem Siliciumwafer beobachtet (Abbildung 68a). Einzelne Fäden mit einem Durchmesser von ~46 nm erstreckten sich auch hier über mehrere Mikrometer. Es zeichnete sich aber keine gerichtete Fernordnung ab. Teilweise kam es zu einer Häufung des Materials (helle Flecken), wodurch der Film unebener wurde. Es wurde vermutet, dass das Polymer die feinen Rillen im Polyimid überdeckt/auskleidet und somit keine Richtungsvorgabe durch die Polyimidoberfläche erfolgte. Um dies zu untersuchen wurde ein Film aus verdünnter Lösung (1 mg/mL Toluol) aufgeschleudert und getempert.

Die Messung mit dem AFM wurde zweimal durchgeführt. Zuerst wurde das selbe Substrat senkrecht (Abbildung 68b) und anschließend parallel zur Messrichtung platziert (Abbildung 68c). Hierdurch sollte ein möglicher Fehler bei der späteren Linienkorrektur entdeckt und gegebenenfalls korrigiert werden. Der dünne Film entnetzte und bildete Tröpfchen. Es zeigte sich, dass die gesamte Oberfläche mit kurzen Polymerfäden ohne eindeutige Richtung bedeckt war. Vergleicht man die AFM Aufnahmen in Abbildung 68 b)

und c) ist, in Abhängigkeit von der Messrichtung, kein Unterschied der Oberflächenmorphologie erkennbar.

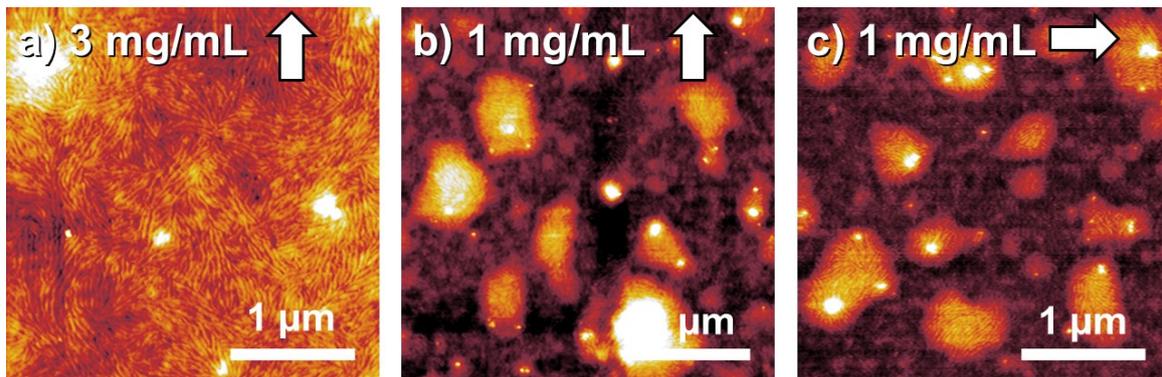


Abbildung 68: AFM-Bilder von D-OPPE auf Polyimid. Der Pfeil gibt die Ausrichtung der Polyimidoberfläche an. a) 3 mg/mL Toluol, b) 1 mg/mL Toluol; c) 1 mg/mL Toluol.

Im markanten Gegensatz zu den auf Silicium und Polyimid getemperten Filmen stand der Film auf Glimmer. Das **D-OPPE** lag in kurzen Polymerfäden vor (0.5-1 µm), die wiederum ausgehend von einem Punkt zu Bündeln zusammengelagert waren (Abbildung 69). Im gesamten ergab sich dadurch ein grob sternförmiges Muster, was dafürsprach, dass sich das Polymer an der kristallinen Struktur des Glimmers orientierte. Auf der gleichförmigen Oberfläche wurde ein durchschnittlicher Durchmesser von $d = 52$ nm für die Polymerfäden bestimmt.

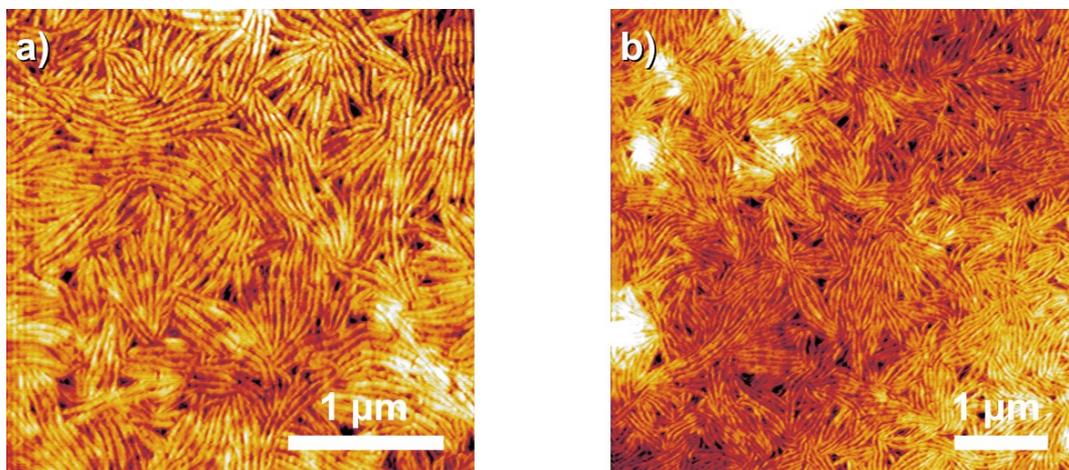


Abbildung 69: a) 3x3 µm und b) 5x5 µm AFM-Aufnahmen von **D-OPPE** auf Glimmer.

Eine Möglichkeit die Ordnung der Filme mathematisch zu erfassen, ist die schnelle Fourier Transformation (FFT, *fast Fourier transform*). Mittels der FFT kann aus einem Bild, das periodische Strukturen aufweist, ein Beugungsbild errechnet werden. Je geringer die Variation bei den sich wiederholenden Strukturen sind, desto schärfer werden die Reflexe abgebildet. Die Position der Reflexe liefert zwei Information, die Richtung der periodischen Wiederholung und den Abstand/die Wellenlänge zwischen den einzelnen Einheiten. Zur Anwendung und Auswertung der FFT auf die AFM-Aufnahmen wurde Gwyddion genutzt.

In Abbildung 70 sind die berechneten Bilder für den amorphen und die getemperten Filme gezeigt (Ausgabeform der Bilder: Modulus–Absolutwert des komplexen Fourier Koeffizienten).

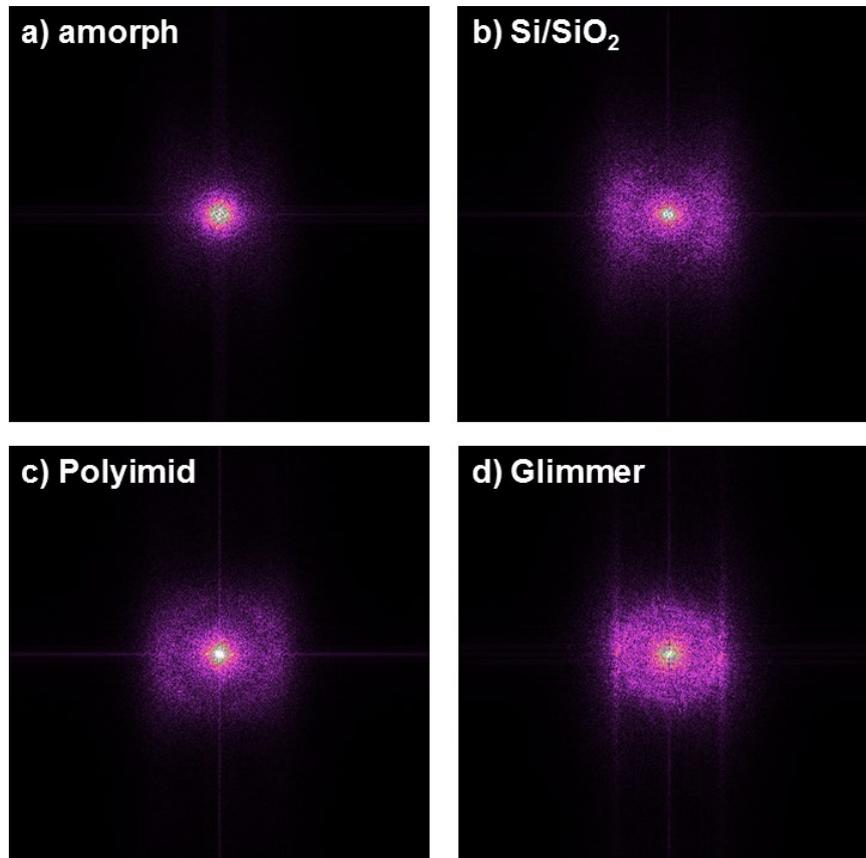


Abbildung 70: Die FFT wurde genutzt, um aus den AFM-Aufnahmen Beugungsbilder zu errechnen. a) im amorphen Film zeigen sich keine Reflexe; b),c),d) die getemperten Filme besaßen eine gewisse Ordnung.

Für den amorphen Film wurde ein vollständig undifferenziertes Beugungsbild berechnet. Dies entspricht den Erwartungen, da das Höhenprofil der Oberfläche bereits keine eindeutige Struktur erkennen ließ. Im Vergleich dazu zeigten die getemperten Filme nach der Anwendung der FFT ein Beugungsbild, in dem sich Wiederholungsmuster abbildeten. Für Silicium und Polyimid wurden stark gestreute, halbmondförmige Reflexe gefunden. Die Streuung kam hierbei durch die uneinheitlichen Fadendurchmesser sowie die unterschiedliche Ausrichtung der Bündel zustande. Bei Glimmer wurde ein sehr definiertes Muster vorgefunden. Das Beugungsbild zeigte scharfe Reflexe.

Aus den Radialprofilen der Beugungsbilder konnten anschließend die Abstände der periodischen Strukturen, in diesem Fall die Durchmesser der Fäden, bestimmt werden. Dabei zeigte sich bei dem auf Glimmer getemperten **D-OPPE** ein definierter, sich wiederholender Abstand (Abbildung 71). Zum Vergleich dazu ist in Abbildung 72 das Radialprofil des Films auf Si/SiO₂ gezeigt.

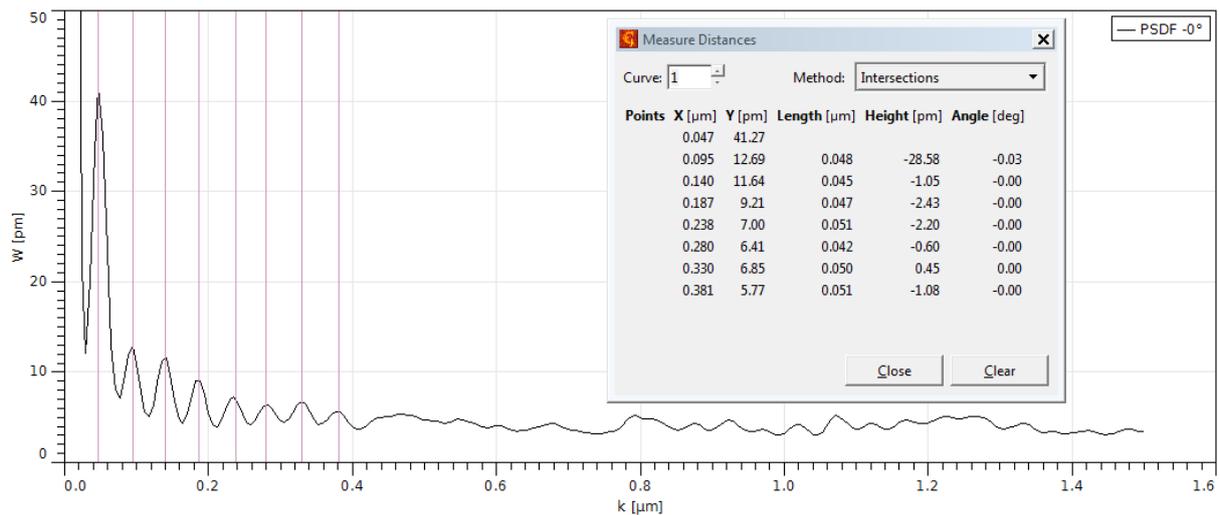


Abbildung 71: Radialprofil von getempertem **D-OPPE** auf Glimmer. Die eingezeichneten Abstände (in der Tabelle der Wert ‚Length‘) geben die sich wiederholenden Fadendurchmesser an.

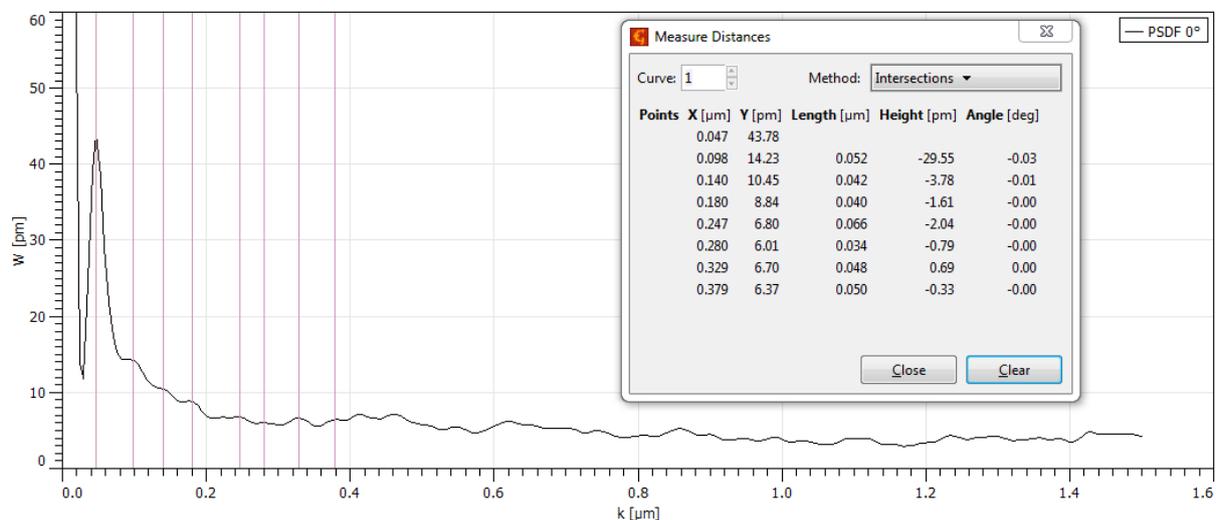


Abbildung 72: Radialprofil von getempertem **D-OPPE** auf Si/SiO₂. Die eingezeichneten Abstände (in der Tabelle der Wert ‚Length‘) geben die sich wiederholenden Fadendurchmesser an.

In Tabelle 8 sind die vorgefundenen Werte zusammengefasst. Es zeigte sich, dass das Tempern unabhängig vom Substrat, zu Filmen mit geringerer Rauheit führt. Es wurde vor allem für Glimmer eine eindeutige Beeinflussung des **D-OPPEs** festgestellt, das auf dieser Oberfläche eine gerichtete Ordnung aufwies. Dies zeigte sich ebenfalls im berechneten Beugungsbild der FFT, in dem für Glimmer periodische Strukturen zu erkennen waren. Die Fadendurchmesser waren auf sämtlichen Substraten nahezu identisch um die 48 nm.

Vergleicht man dabei die aus dem Profil, bzw. mittels FFT bestimmten Fadendurchmesser zeigte sich nur eine geringfügige Abweichung. Insofern ist die Anwendung der FFT auf diese Filme durchaus eine geeignete Methode um innerhalb von Sekunden die Fadenstrukturen zu vermessen.

Tabelle 8: Eigenschaften der Morphologie in Abhängigkeit vom Substrat.

Substrat	getempert	Rauheit [nm]	Durchmesser Faden (Profil) [nm]	Durchmesser Faden (FFT) [nm]
Si/SiO ₂	nein	3.14	--	--
Si/SiO ₂	ja	1.49	46	48
Polyimid	ja	1.74	46	44
Glimmer	ja	1.37	52	47

4.3.3 Feinstruktur im D-OPPE-Film

Mit dem AFM wurde zwar die Oberflächenstruktur der **D-OPPE**-Fäden erfasst, jedoch erlaubte dies nur eine grobe Abschätzung über die Anordnung im Inneren dieser Strukturen. Um eine genauere Aussage zu treffen, wie die einzelnen Polymerketten in diesen Fäden zusammengelagert waren, wurden weiterführende Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt.

Die verbesserte Kristallinität und erhöhte Ordnung der getemperten **D-OPPE** Filme zeigte sich im Beugungsmuster des TEMs. In Abbildung 73 sind die mit einem TEM aufgenommenen Beugungsbilder gezeigt. Der amorphe Film besaß nur ein einzelnes, diffuses Signal bei 4.5 Å. Beim getemperten Film zeigten sich im Beugungsbild zwei Ringe mit spezifischen Reflexen (siehe Pfeile). Die entsprechenden Abstände betragen 4.6 und 5.4 Å.

Da für beide Proben Signale gefunden wurden, wurde angenommen, dass bereits während bzw. direkt nach dem Aufschleudern eine gewisse Ordnung des **D-OPPEs** stattfand. Diese war jedoch nur gering und wurde erst durch das Tempern ausgeprägt. Dafür sprachen das Auftauchen des zweiten Signals und der Reflexe sowie die schärfere Abbildung des Beugungsmusters. Bei beiden Filmen handelt es sich beim gemessenen d-Abstand um typische Längen für π -Stapel.¹¹⁹

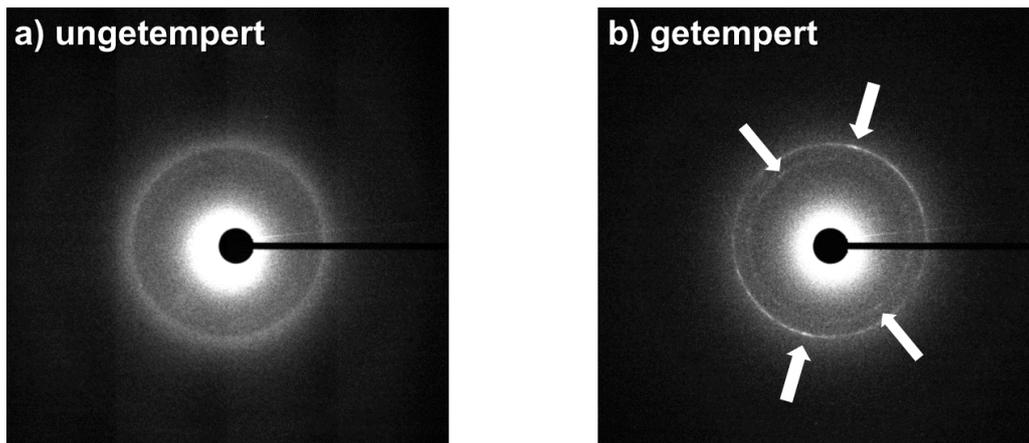


Abbildung 73: Beugungsbild **D-OPPE**-Film: a) ungetempert; b) auf 180 °C getempert. Messungen durchgeführt von Anne Kast, AK Schröder, Universität Heidelberg (Diff02, CL 225 mm, 500 ms).

Um die Ordnung im Film weitergehend zu untersuchen wurden Messungen mit einem Röntgendiffraktometer für Filme durchgeführt. In Abbildung 74 sind XRD-Spektren für den ungetemperten sowie getemperten 20 nm **D-OPPE**-Film auf Silicium gezeigt. Wie bereits im TEM zeigte die amorphe Probe eine geringe Ordnung. Es wurden zwei breite Beugungssignale bei 26.6 Å und 8.42 Å gefunden.

Der getemperte Film besaß ein starkes Hauptsignal bei 26.5 Å. Zusätzlich zeigten sich weitere Reflexionen höherer Ordnung für $n=2$ 13.5 Å, $n=3$ 8.63 Å und $n=5$ 5.12 Å. Die geradzahigen Signale zeigten eine unterdrückte Intensität. Beides spricht, wie bei den TEM-Beugungsbildern, für eine deutliche Zunahme der Ordnung im Film. Es zeigte sich kein scharfes Signal für den π - π -Abstand.

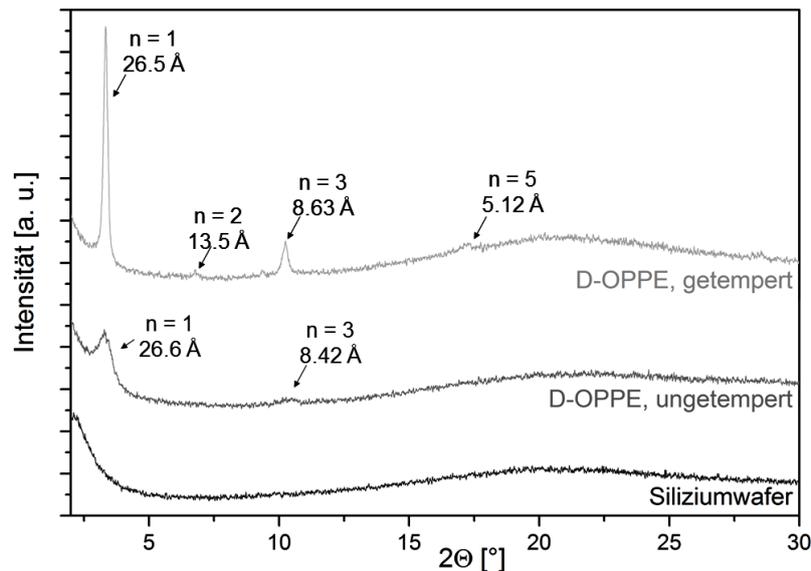


Abbildung 74: XRD-Spektren im Vergleich: **D-OPPE**-Film getempert und ungetempert sowie reines Silicium.

Fasst man die mit TEM und XRD gefundenen Signale zusammen zeichnet sich ein Bild über die Anordnung im Film ab. Die Reflexe im XRD ließen eine typische lamellare

Anordnung des **D-OPPEs** vermuten.^{36, 128} Das Hauptsignal bei $\sim 26 \text{ \AA}$, das im XRD-Spektrum für den amorphen und den getemperten Film gefunden wurde, entspricht in etwa dem Abstand bei ausgestreckten Seitenketten (Abbildung 75). Die kürzeren Distanzen, die sich im TEM-Beugungsbild zeigten, entsprachen dem π - π -Abstand zwischen den lamellaren Schichten.

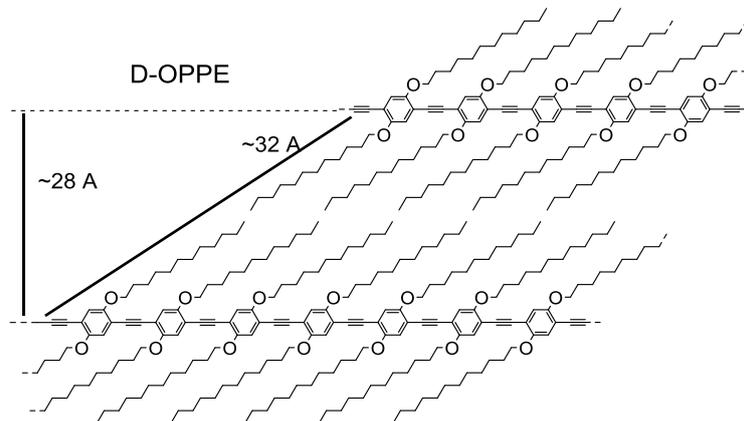


Abbildung 75: Lamellare Anordnung der PPE-Ketten im getemperten Film.

Dynamische Untersuchung der Kristallisation

Das mit einer Heizeinheit ausgestattete XRD erlaubte es ebenfalls eine dynamische Aussage über den Verlauf der Kristallisation zu treffen. So wurden Informationen gewonnen, wann die Kristallisation einsetzt und über welchen Temperaturbereich sie sich zieht. Die detaillierten temperaturabhängigen Messungen sind im Folgenden aufgeführt. Die Heizeinheit des Gerätes erlaubte Messungen jedoch nur an Luft.

Um zu überprüfen, ob die Wärmebehandlung unter Sauerstoffeinfluss zu anderen morphologischen Ergebnissen führt, wurde zuerst ein Vergleichsexperiment durchgeführt. Es zeigte sich, dass unter Luft und unter Schutzgas identisch getemperte Filme bei der Messung mit dem XRD keine signifikanten Unterschiede aufwiesen (Abbildung 76). Dabei sei darauf hingewiesen, dass keine Informationen darüber gewonnen wurden, ob der an Luft getemperte Film teilweise quervernetzt oder degeneriert war.

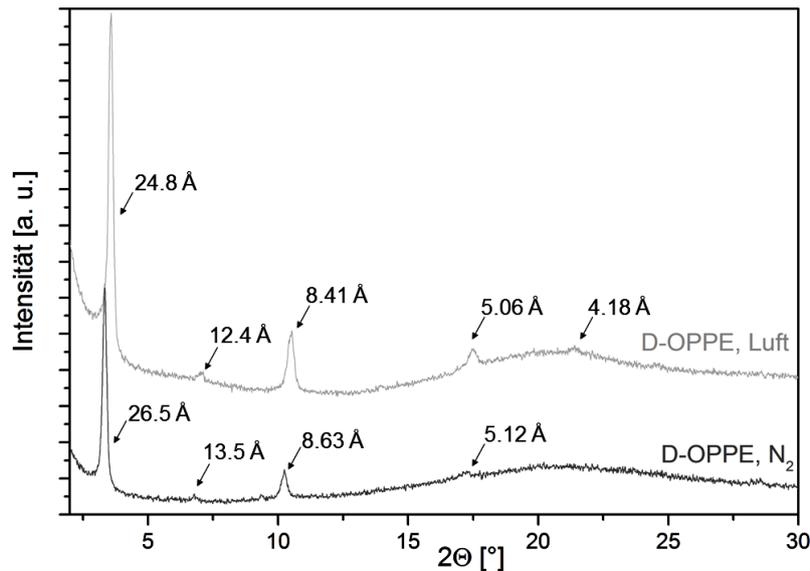


Abbildung 76: XRD-Spektren im Vergleich: **D-OPPE**-Film an Luft und unter Stickstoff getempert.

Der Verlauf der Kristallisation wurde mit einer Messreihe verfolgt werden. Es wurde zuerst der Schmelzvorgang und anschließend die Kristallisation des Films beobachtet (Abbildung 77). Beim Hochheizen von 130 °C auf 190 °C wurden in 20 °C-Abständen Spektren aufgenommen. Dabei wurde beim Schmelzen eine Verschiebung des Signals bei ~24.5 Å zu größeren Abständen beobachtet. Bis knapp unter den Schmelzpunkt zeigte sich noch eine gewisse Ordnung im Film, darüber hinweg lag dieser vollständig amorph vor. Bei der Abkühlphase wurden alle 5 °C Spektren aufgenommen. Entgegen der Erwartung zeigte sich keine Kristallisation im Film. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Ursachen vermutet. Zum einen war, durch die lange Exposition an Luftsauerstoff bei hohen Temperaturen, die Zersetzung des Filmes nicht unwahrscheinlich, zum anderen wurde vermutet, dass ein zu langsames Abkühlen größere kristalline Domänen unterbindet. Ein Messdurchgang dauerte bei der Standard-Auflösung ~30 Minuten.

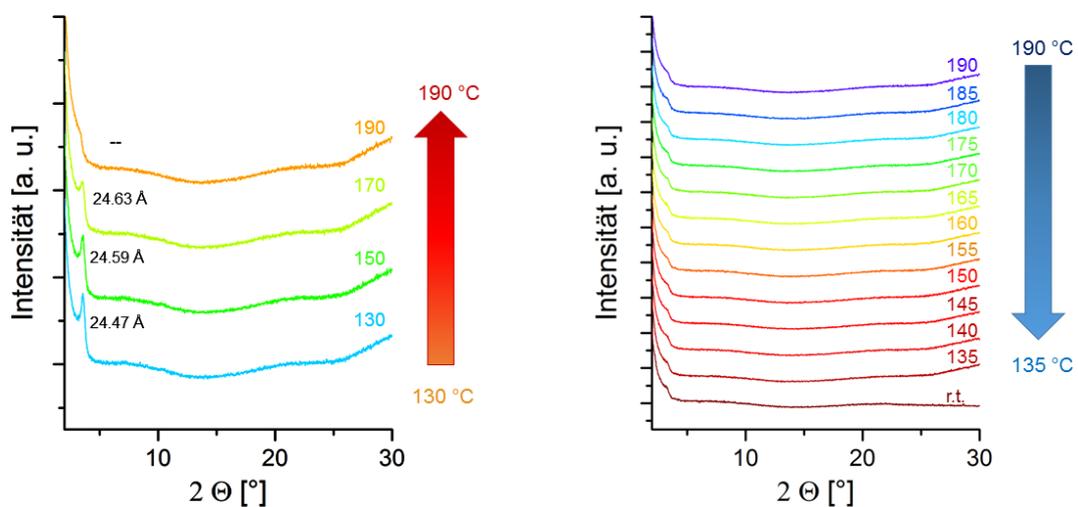


Abbildung 77: XRD-Spektren des **D-OPPE** Films in Abhängigkeit der Temperatur. Links: Heizphase; rechts: Abkühlphase.

Um die Belastung des Filmes zu verringern wurde die Messdauer extrem verkürzt. Zum einen wurden die Messpunkte auf ein Viertel verringert und zusätzlich wurde nur ein Teilbereich des Spektrums von 2 bis 12 Θ aufgenommen. Dies reduzierte die Messzeit auf wenige Minuten je Durchgang. Es wurden jeweils in 10 °C-Abständen Spektren aufgenommen (Abbildung 78). Beim Hochheizen zeigte sich erneut die Verschiebung des Signals bei $\sim 3.5^\circ$, bis es bei 180 °C in eine breite Bande übergeht. Bei 190 °C ist kein definierter Abstand mehr erkennbar. Beim Abkühlen nahm der lamellare Abstand im Bereich von 190 °C – bis 130 °C ab (Tabelle 9). Interessanterweise lagen somit die Polymerketten bei 130 °C (24.5 Å) und bei Raumtemperatur (24.3 Å) am engsten vor.

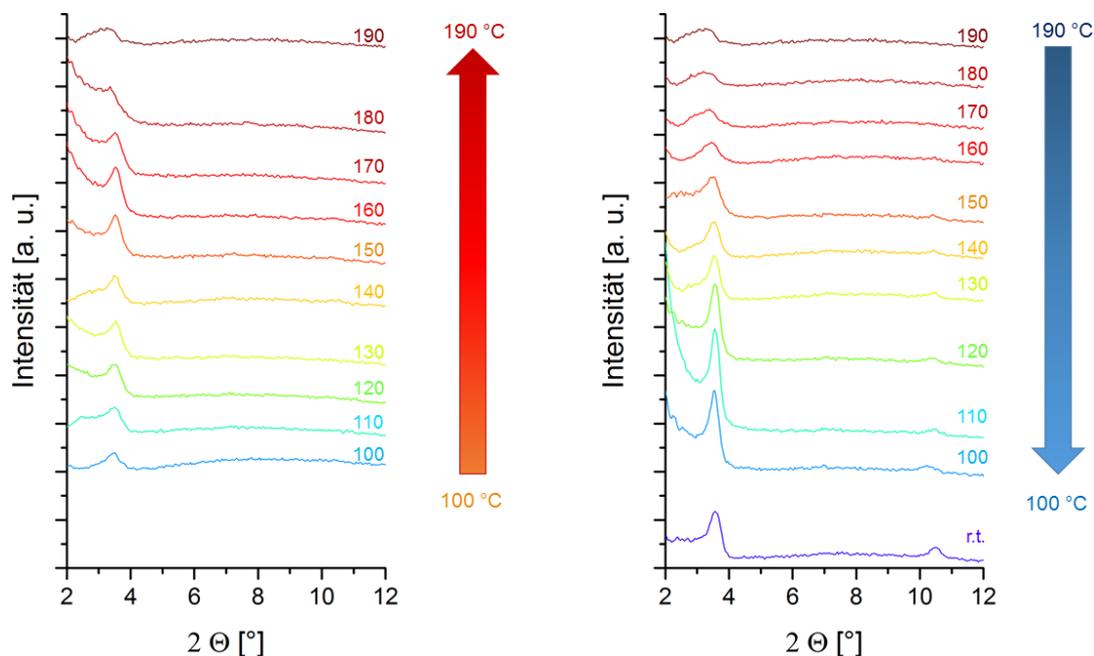


Abbildung 78: Durch eine geringere Auflösung der XRD-Spektren konnten die Messungen schneller durchgeführt werden. Dies führte zu einer geringeren Belastung des Films und eine Anordnung des **D-OPPEs** wurde beobachtet. Links: Heizphase; rechts: Abkühlphase.

Tabelle 9: Signale und entsprechende Abstände während der Abkühlphase.

Temperatur [°C]	190	180	170	160	150	140	130	120	110	100	r.t.
Signal [°]	3.3	3.3	3.3	3.5	3.5	3.5	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
Abstand [Å]	26.8	27.1	26.6	25.5	25.0	25.0	24.5	24.78	24.6	24.8	24.3
Signal [°]						7.2	7.4	7.2		7.0	
Abstand [Å]						12.2	12.0	12.3		12.6	
Signal [°]			10.5	10.4	10.4	10.4	10.5	10.4	10.5	10.2	10.5
Abstand [Å]			8.44	8.50	8.50	8.43	8.50	8.43	8.64	8.43	

Zusammenfassung

Die TEM- und XRD-Untersuchungen ließen mehrere Rückschlüsse auf die Morphologie im **D-OPPE**-Film zu. Zunächst zeigte sich, dass **D-OPPE** bereits im umgetemperten amorphen Film eine gewisse Ordnung besaß. So war im TEM-Beugungsbild ein d-Abstand von 4.5 Å und im XRD ein Signal bei 26.6 Å vorzufinden. Dies sprach dafür, dass der Film im amorphen Zustand bereits eine leichte lamellare Anordnung zeigte. Wurde der **D-OPPE**-Film getempert zeigte sich eine deutliche Veränderung der Morphologie. Zum einen wurden die vorgefunden Signale schärfer, zum anderen traten zusätzliche auf. Beides sprach für eine signifikante Zunahme der Ordnung im Film.

Abschließend konnte mittels einer Heizeinheit im XRD die Kristallisation im Film dynamisch erfasst werden. In der Heizphase zeigte sich, dass bis knapp unter den Schmelzpunkt eine Ordnung im Film vorhanden war. Für die darauffolgende Abkühlphase konnte eine Abhängigkeit von der Zeitdauer beobachtet werden, wurde der Film zu langsam abgekühlt, trat keine Kristallisation ein. Beim Abkühlen in 10 °C-Abständen wurde eine Zunahme der Signalintensität bei ~27 Å beobachtet. Die Polymerketten lagen interessanterweise bei 130 °C (24.5 Å) und bei Raumtemperatur (24.3 Å) am engsten vor.

4.4 D-OPPE Transistoren auf Glassubstraten

In Kapitel 4.1.4 wurden bereits **D-OPPE**-Transistoren mit den vorgefertigten IPMS-Bauteilen vorgestellt. Diese Substrate bieten eine gute Möglichkeit um eine erste Charakterisierung von Halbleitermaterialien durchzuführen. Für die ausführliche Untersuchung und Optimierung von OFETs ist es jedoch unerlässlich den Aufbau des gesamten Bauteils zu kontrollieren und anzupassen. Als Trägermaterial für die Transistoren wurden Glassubstrate gewählt, da diese eine glatte Oberfläche besaßen und weniger Fallenzustände aufwiesen als Siliciumoxid. Zusätzlich zeigte Glas bereits bei der Erzeugung der Filme für die photolektronischen Messungen gute Benetzungseigenschaften.

Zuerst sollte der Einfluss des Kontaktmaterials auf die Transistorleistung untersucht werden. Anschließend sollten weitere Untersuchungen in Abhängigkeit des eingesetzten Dielektrikums durchgeführt werden.

4.4.1 Präparierung der OFETs

Es wurden *tg/bc* Transistoren von Grund auf gebaut. Die Anfertigung und der schematische Aufbau sind in Abbildung 79 gezeigt. Als Erstes wurden die entsprechenden Kontakte auf das Glassubstrat aufgedampft. Anschließend wurde das Halbleitermaterial aufgeschleudert (**D-OPPE**/Toluol, 3 mg/mL). Beim Temperaturprogramm zeigte sich nach Voruntersuchungen, dass die Temperatur im Vergleich zum Tempern auf Si-Substraten erhöht werden musste um eine gute Kristallisation zu erhalten. Grund hierfür waren die dickeren Substrate und die schlechte Wärmeleitung von Glas. Das neue Programm entsprach: 1. 200 °C/5 min; 2. 180 °C/5 min. Abschließend wurde das Dielektrikum aufgebracht und Silber als *top gate* aufgedampft.

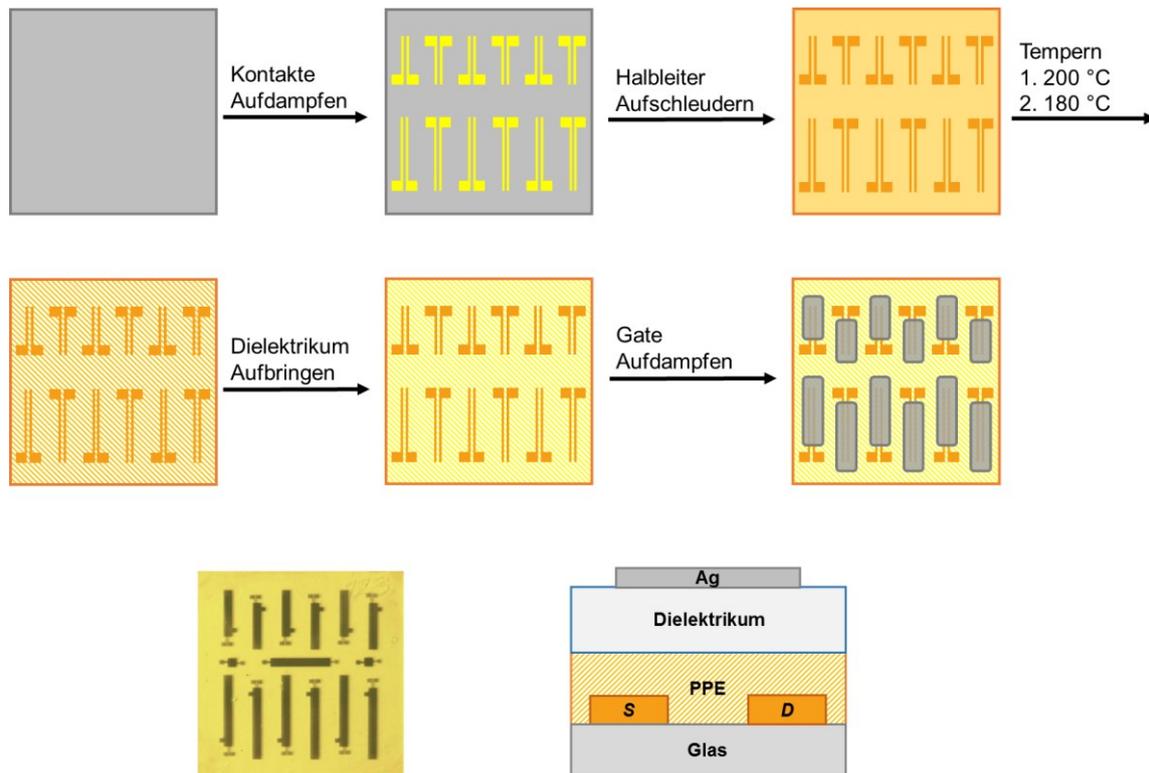


Abbildung 79: Herstellung von Glas-basierten *tg/bc* Transistoren. In der untersten Zeile sind eine Fotografie eines fertigen **D-OPPE** Bauteils sowie der Querschnitt eines Transistors gezeigt. Die Originalgröße der Bauteile beträgt $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$.

Glas zeigte als Substrat gute Benetzungseigenschaften. Beim Aufschleudern bildete sich ein geschlossener, in etwa 20 nm dicker Film (Abbildung 80a). Durch die oben beschriebene Temperaturbehandlung bildete das **D-OPPE** ein dichtes Netzwerk aus. Dieses bestand, ebenso wie auf Si, aus zu Bündeln zusammengelagerten Fäden. Um die Höhe der Bündel und die Durchmesser der Fäden abzuschätzen wurden die Profile an sechs Stellen vermessen. Sie wiesen eine homogene Höhe von $\sim 14 \text{ nm}$ auf. Um den Durchmesser je Faden zu schätzen, wurde für jedes Bündel die Anzahl der einzelnen Fäden optisch bestimmt. Anschließend wurde der Bündeldurchmesser durch die entsprechende Nummer geteilt. Beispielsweise wurden für das Profil 2 (Abbildung 80b) drei Fäden gezählt, was einen rechnerischen Durchmesser von $200/3 = 67 \text{ nm}$ ergab. Der Durchmesser je Faden wurde aus den Profilen entsprechend auf $d = 60\text{-}70 \text{ nm}$ geschätzt.

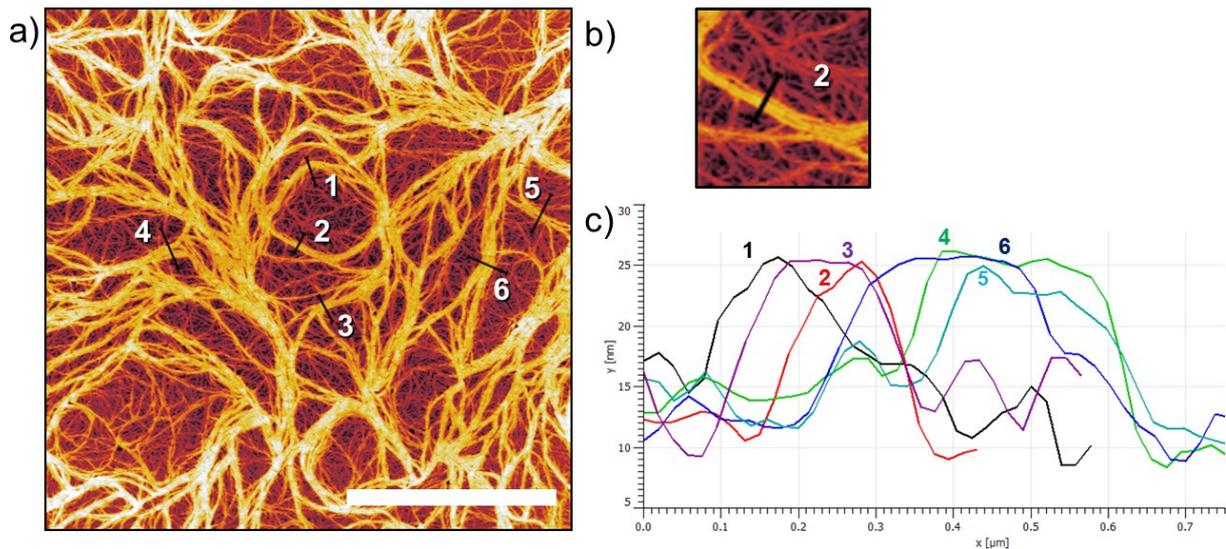


Abbildung 80: a) AFM-Aufnahme eines getemperten **D-OPPE**-Films auf Glas. Die Zahlen markieren die Stellen, an denen die Profile der Bündel gemessen wurden. b) Vergrößerung des Profils 2. c) Profile 1-6 der Bündel. Maßstab 4 µm.

4.4.2 D-OPPE OFETs mit selbstgedampften Au-Elektroden

Zuerst wurden zum direkten Vergleich mit den zuvor gemessenen IPMS-Transistoren (Kapitel 4.1.4) OFETs mit Goldkontakten gebaut. Da Gold auf Glas keine gute Haftung besitzt wurde zusätzlich eine dünne Schicht Chrom als Haftvermittler aufgedampft. Um eine vollständige Bedeckung des Chroms zu erzeugen, wurde 1 nm Cr ohne Rotation der Proben, und anschließend 20 nm Au mit Rotation aufgedampft. **D-OPPE** wurde aufgeschleudert und getempert. Das Bauteil wurde mit PMMA als Dielektrikum und Silber als *Gate*-Elektrode fertiggestellt und vermessen. Die Ausgangs- und Transferkennlinie für einen Transistor ist in Abbildung 81 gezeigt.

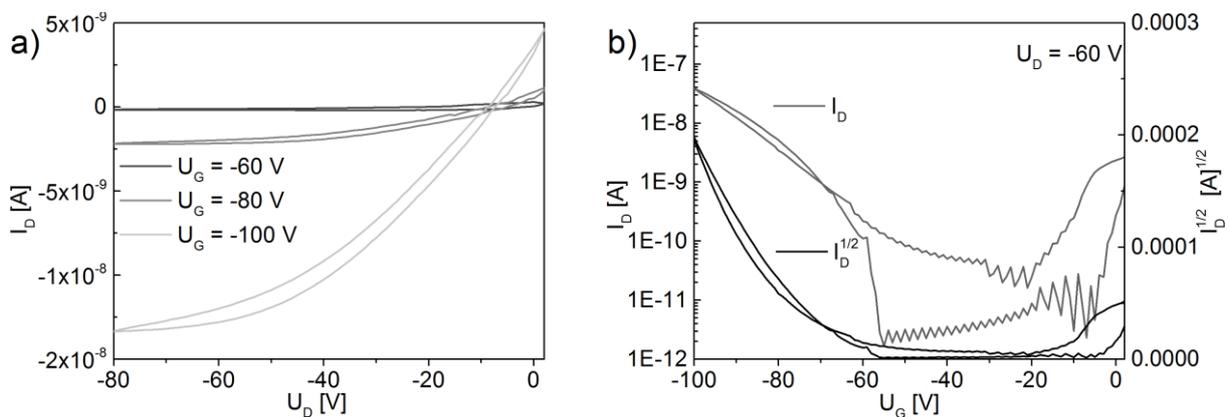


Abbildung 81: a) Ausgangs- und b) Transferkennlinien. $L = 40 \mu\text{m}$, $W = 5 \text{mm}$.

Entgegen der Erwartung lieferten diese OFETs nur eine geringe Leistung und funktionierten schlecht bis überhaupt nicht. Erst bei einer Steuerspannung von -60 V zeigte sich ein Stromfluss in der Ausgangskennlinie. Es wurde zuerst vermutet, dass die extrem hohe Anschlag- und Schwellspannung durch eine große Injektionsbarriere an der Gold/**D-**

OPPE-Grenzfläche verursacht wurde. Um dies zu überprüfen sollten die Kontakte so modifiziert werden, dass die Barriere verringert wird.

4.4.3 D-OPPE OFETs mit selbstgedampften MoO₃/Au-Elektroden

Es wurde spezifisch nach einem Material gesucht, dessen Austrittsarbeit in der Nähe des **D-OPPE**-HOMOs liegt um die Injektionsbarriere zu verringern. SAMs zur Modifizierung der Goldkontakte wurden ausgeschlossen, da sie bei den notwendigen Temperaturen für das Tempern degenerieren.⁷⁹ Stattdessen wurden unterschiedliche Metalle und leitende Metalloxide als Elektrodenmaterial in Betracht gezogen. Wobei sich Silber und Aluminium aufgrund ihrer Austrittsarbeiten ebenfalls ausschlossen.¹⁰⁸ Calcium war wegen seiner hohen Reaktivität nicht als *bc* in nass-prozessierten Bauteilen geeignet.

Die Wahl fiel auf Molybdänoxid beschichtete Au-Elektroden. MoO₃ ist dafür bekannt in die Austrittsarbeit von Gold signifikant zu schieben.^{81-83, 129-130} Dabei ist darauf zu achten, dass die Transistorleistung eine Abhängigkeit von der Schichtdicke des Molybdänoxids zeigt.^{81, 131} Folglich wurden verschiedene Bauteile mit unterschiedlich dicken *S-D*-Elektrodenschichten getestet um ein Optimum zu finden. Es wurde eine dreilagige Variante gewählt, wobei das MoO₃ sowohl als Ladungsträgerinjektions- als auch Haftungsschicht eingesetzt wurde. Für die leitende Schicht wurde Gold verwendet. Anschließend wurde **D-OPPE** aufgeschleudert und getempert. Die Bauteile wurden mit PMMA als Dielektrikum und Silber als *Gate*-Elektrode fertiggestellt (Abbildung 82, vgl. Abbildung 79).

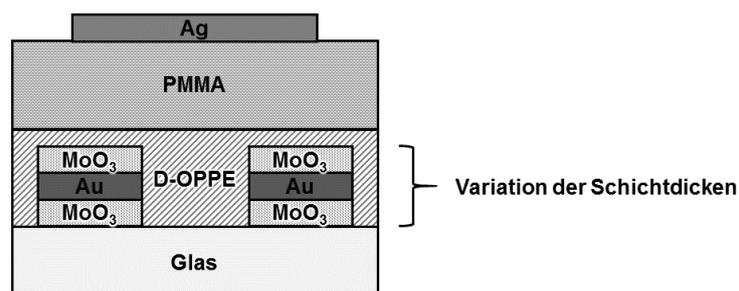


Abbildung 82: Die Schichtdicken der Elektroden wurden variiert um ein Optimum für **D-OPPE**-OFETs zu finden.

MoO₃/Au/MoO₃(4 nm/48 nm/4 nm)

Für die erste Durchführung wurde eine relativ dicke Kontaktstruktur von insgesamt 56 nm gewählt (IPMS-Kontakte sind ca. 40 nm hoch). Das Molybdänoxid wurde jeweils mit einer Schichtdicke von 4 nm aufgedampft, Gold mit 48 nm. Dies sollte garantieren, dass die drei Elektrodenbestandteile als geschlossene Schichten aufgedampft wurden.

Die Transistorkennlinien sind in Abbildung 83 gezeigt. Es wurde eine geringe Hysterese und eine gute Sättigung vorgefunden. Insgesamt waren die Ströme jedoch gering und die Schwellspannung zu höheren anstatt tieferen Spannungen verschoben ($U_{Th} = \sim -65$ V). Die Anschaltspannung lag mit -21 V hoch für die Hinkurve. Es wurde eine geringe Beweglichkeit von $0.00013 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ vorgefunden.

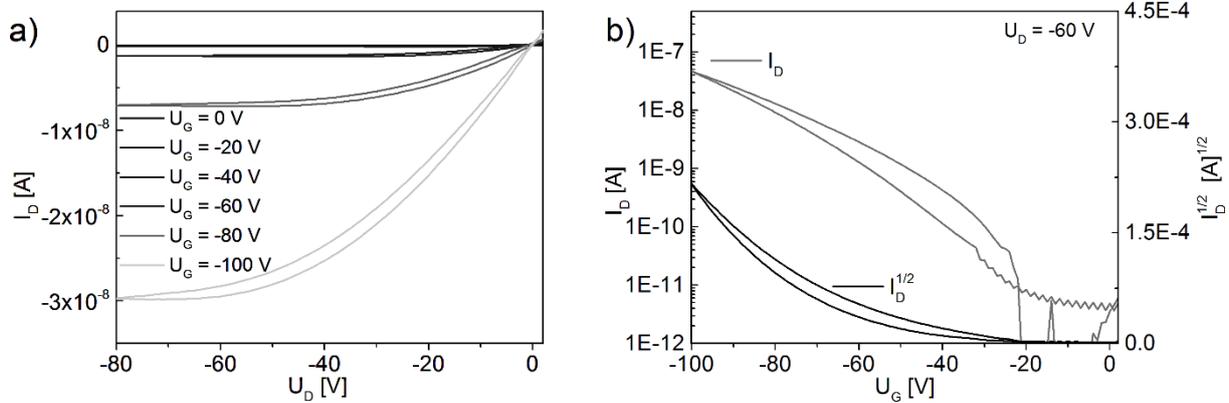


Abbildung 83: a) Ausgangs- und b) Transferkennlinien. $L = 46 \mu\text{m}$, $W = 5 \text{ mm}$.

Die Fehlerursache fand sich in den insgesamt zu dicken *S-D*-Kontakten. Unter dem Mikroskop zeigte sich im Dunkelfeld eine Umverteilung des dünnen Films über die Transistorstruktur (Abbildung 84). An den Kontaktkanten schien eine beinahe vollständige Entnetzung stattgefunden zu haben, erkennbar an den annähernd schwarzen, Material-freien Streifen. Dagegen war eine Häufung des **D-OPPEs** auf den Kontakten zu erkennen (grüne Verfärbung). Durch die geringe Anbindung zwischen Halbleiter und Kontakt sowie das verringerte halbleitende Material im Kanal erklärte sich der reduzierte Stromfluss.

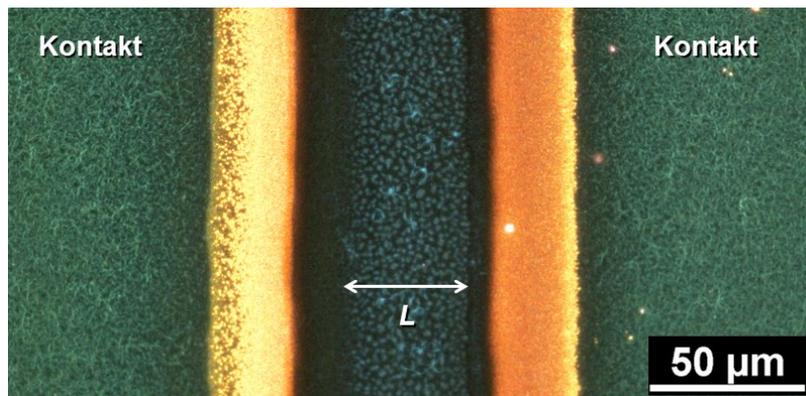


Abbildung 84: Dunkelfeldbild eines Transistorkanals. Das Halbleitermaterial entnetzte im Kanal und sammelte sich auf den Kontakten.

MoO₃/Au/MoO₃ (1.5 nm/22 nm/1.5 nm)

Die Kontakte wurden entsprechend im zweiten Versuch wesentlich dünner aufgedampft als zuvor. Die MoO₃-Schichtdicken wurden auf jeweils 1.5 nm, die leitende Goldschicht wurde auf 22 nm reduziert. Die Transistoren zeigten im Vergleich zu den ersten OFETs

mit dicken Kontakten eine deutliche Verbesserung in den Strömen sowie der Lochbeweglichkeit ($0.008 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). In Abbildung 85 sind beispielhafte Kennlinien gezeigt. In der Ausgangskennlinie zeigte sich eine gute Sättigung. Die Verschiebung um einige Volt aus dem Nullpunkt heraus wies jedoch auf Injektionsprobleme hin. Die Transferkennlinie wies nur eine geringe Hysterese auf. Es war kein scharfer Anschaltpunkt zu sehen. Im Wurzelplot war keine eindeutige Linearisierung zu erkennen, die Schwellspannung war daher nur grob zu bestimmen mit $U_{Th} = \sim -65 \text{ V}$.

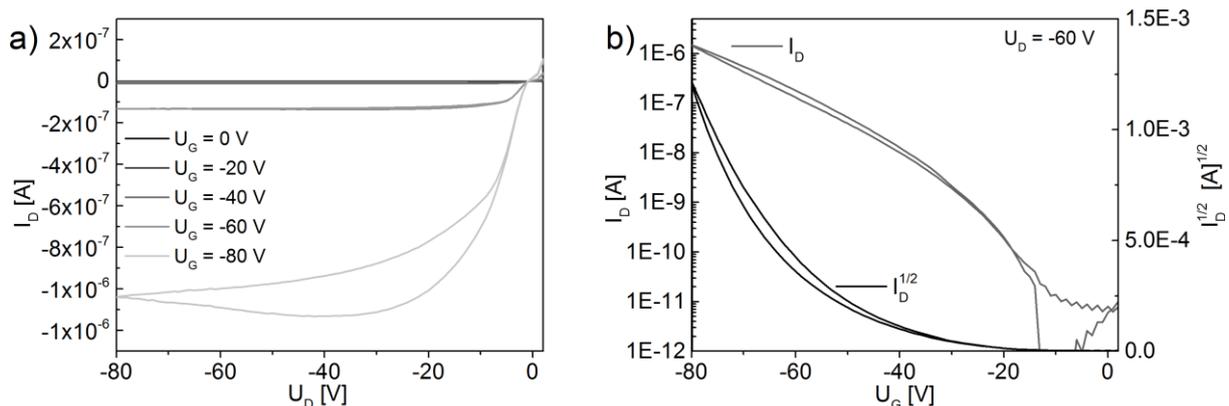


Abbildung 85: a) Ausgangs- und b) Transferkennlinien. $L = 37 \mu\text{m}$, $W = 5 \text{ mm}$.

Die Ursache für die unzureichende Funktionalität der Transistoren lag vermutlich in der zu dünn gewählten Molybdänoxidschicht. Da das **D-OPPE** den gesamten Transistorkanal gleichmäßig bedeckte konnten Benetzungsprobleme an der Halbleiter/Kontakt-Grenzfläche ausgeschlossen werden (Abbildung 86). Um die Austrittsarbeit der Goldelektrode, und somit die Injektion der Ladungsträger, wirkungsvoll zu beeinflussen muss jedoch gewährleistet sein, dass das MoO_3 den Kontakt vollständig bedeckt. Vermutlich kam es aufgrund der sehr dünnen Kontakte zu einer Inselbildung des Materials. Dies führt zu einer schlechteren Ladungsträgerinjektion und Erhöhung der Schwellspannung.⁸¹

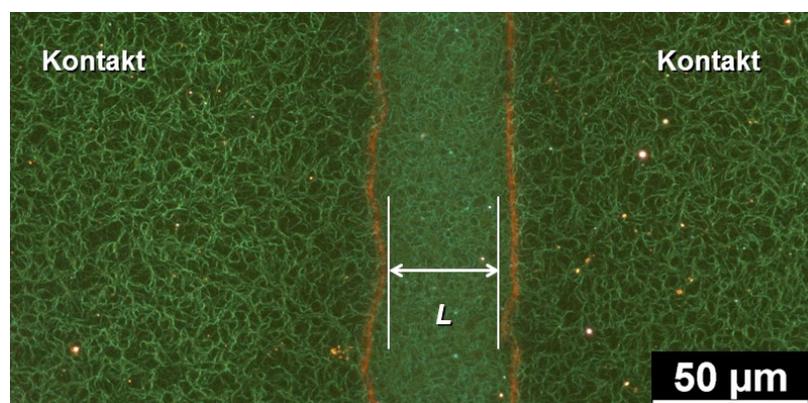


Abbildung 86: Dunkelfeldbild eines Transistorkanals. Der gesamte Transistor war gleichmäßig von einem dichten Netzwerk aus **D-OPPE** Fäden bedeckt.

MoO₃/Au/MoO₃ (3 nm/25 nm/5 nm)

Eine weitere Anpassung der Kontakte wurde durchgeführt und alle drei Schichten um einige Nanometer dicker aufgedampft. Die haftvermittelnde MoO₃-Schicht wurde auf 3 nm, die MoO₃-Schicht an der Halbleitergrenzfläche wurde auf 5 nm erhöht. Durch diesen Schritt wurde die Inselbildung des Molybdänoxids unterbunden, was sich in den Transistorkennlinien widerspiegelte. Es wurden gute Ströme gemessen und die Hysterese war in der Ausgangs- sowie Transferkennlinie vernachlässigbar gering (Abbildung 87). In der Ausgangskennlinie war weiterhin eine Verschiebung aus dem Nulldurchgang zu beobachten. Der Transistor zeigte einen scharfen *onset* bei -4 V und eine Schwellenspannung von -27 V. Die maximale Ladungsträgerbeweglichkeit betrug $0.017 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und lag somit in der Größenordnung der zuvor auf IPMS gemessenen Transistoren ($\mu_{\text{max}} = 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

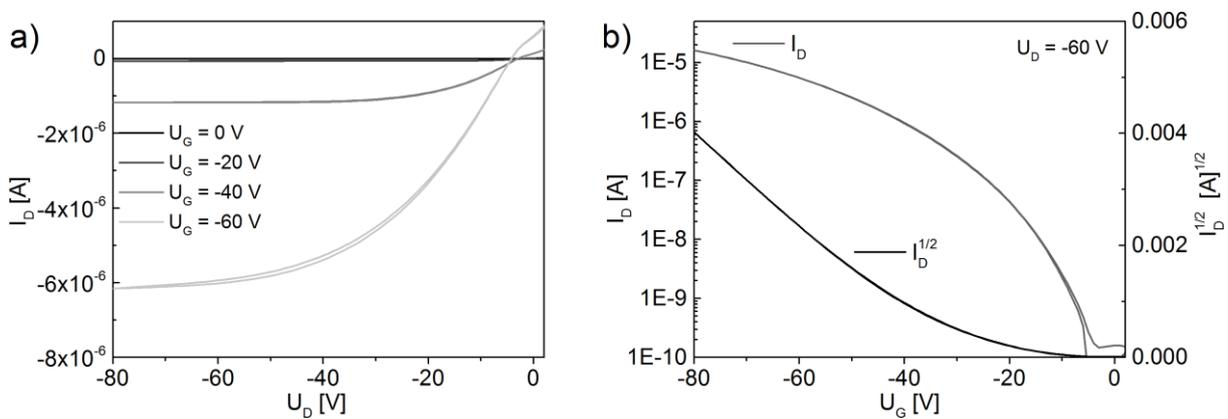


Abbildung 87: a) Ausgangs- und b) Transferkennlinien. $L = 64 \mu\text{m}$, $W = 5 \text{ mm}$.

Das **D-OPPE** benutzte den gesamten Transistorkanal, nur an der Kontaktkante wurde eine leichte Entnetzung beobachtet (Abbildung 88).

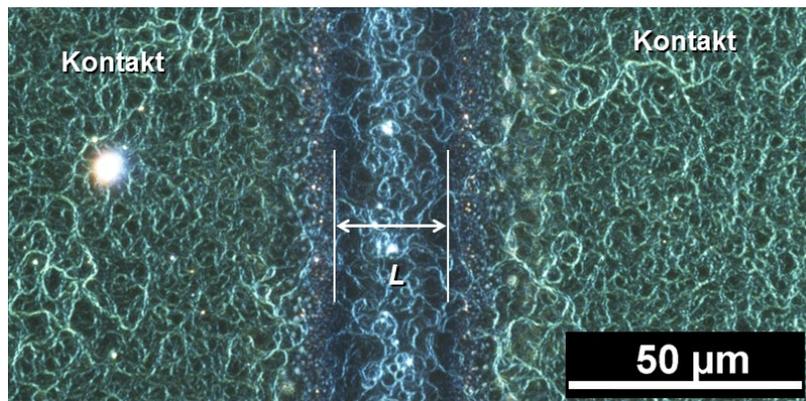


Abbildung 88: Dunkelfeldbild eines Transistorkanals. An der Kontaktkante war das Fadennetzwerk etwas dünner als im Kanal und auf den Kontakten selbst.

4.4.4 Zusammenfassung und Vergleich der Transistoren

In Tabelle 10 sind die Kennwerte der gemessenen Transistoren zusammengefasst. Im Vergleich zeigt sich für die MoO₃/Au/MoO₃-Elektroden, dass die Beweglichkeit für **D-OPPE-OFETs** stark von den gewählten Schichtdicken abhängt. Im Fall von zu dicken, bzw. dünnen Kontakten wurden nur geringe Beweglichkeiten gemessen und die Transistoren schalteten erst bei hohen Spannungen. Dies wurde vor allem zwei Effekten zugeschrieben. Bei den 56 nm-dicken Elektroden wurde die unzureichende Transistorleistung auf einen morphologischen Effekt zurückgeführt. Der nur 20 nm dünne Film entnetzte beim Tempern und sammelte sich auf den Kontaktstrukturen, während im Kanal selbst kaum leitfähiges Material zurückblieb. Im Gegensatz dazu wurde für die dünnen Elektroden (gesamt 25 nm) eine gleichmäßige Bedeckung der Struktur vorgefunden. Dennoch lag die Schwell- und Anschaltspannung hoch. Hier handelte es sich vermutlich um eine Mischung aus einem morphologischen und einem direkt daran gekoppelten elektronischen Effekt. Die 1.5 nm MoO₃-Schicht war zu dünn gewählt, wodurch das Oxid das Gold nicht vollständig bedeckte. Dadurch kam ein negativer anstatt positiver Effekt auf die Austrittsarbeit des Kontaktes zustande.

Die weitere Anpassung der Schichtdicken führe anschließend zu einer guten Transistorleistung mit Beweglichkeiten bis zu 0.017 cm²V⁻¹s⁻¹, die mit literaturbekannten Werten vergleichbar sind.¹¹⁹ Die Anschalt- und Schwellspannungen wurden signifikant auf $U_{on} = -4$ V und $U_{Th} = -27$ V gesenkt. Dieser Elektrodenaufbau wurde entsprechend für den Bau weiterer OFETs sowie für die Untersuchung der elektronischen Kontakteigenschaften herangezogen. Des Weiteren wurde die Korrelation zwischen Morphologie und Transistorleistung dieser Transistoren untersucht (siehe Kapitel 4.4.6)

Tabelle 10: Transistorkennwerte der Glassubstrat-OFETs.

Kontaktstruktur	Gesamtdicke der Elektrode	Beweglichkeit $\mu_{sat,max}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Schwellspannung U_{Th} [V]	Anschaltspannung U_{on} [V]
Cr/Au 1 nm/20 nm	21 nm	--	-75	-60
MoO ₃ /Au/MoO ₃ 4 nm/48 nm/4 nm	56 nm	0.00013	-65	-21
MoO ₃ /Au/MoO ₃ 1.5 nm/22 nm/1.5 nm	25 nm	0.008	-65	-16
MoO ₃ /Au/MoO ₃ 3 nm/25 nm/5 nm	33 nm	0.017	-27	-4

4.4.5 Untersuchung der elektronischen Kontakteigenschaften

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Abhängigkeit der Transistorleistung von Gold und MoO_3 als Kontaktmaterial untersucht. Vor allem die Schwell- und Anschaltspannungen zeigten hierbei eine starke Verschiebung. Dies ist meist zurückzuführen auf eine verbesserte Injektion der Ladungsträger. Um dies zu verifizieren wurden die elektronischen Eigenschaften der **Au/D-OPPE** und **MoO_3 /D-OPPE** Grenzflächen mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Entsprechend der vorangegangenen Durchführung wurden dünne Schichten Cr/Au bzw. MoO_3 /Au/ MoO_3 auf Siliciumsubstrate aufgedampft, mit **D-OPPE** beschichtet und getempert (Abbildung 89). Es wurde zunächst mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) die Identität und Reinheit des **D-OPPEs** auf dem jeweiligen Elektrodenmaterial verifiziert (Spektren im Anhang).



Abbildung 89: Schematischer Aufbau der XPS und UPS Proben.

UV-Photoelektronenspektroskopie (He(I)-Linie) wurde im Anschluss genutzt um die Ionisationspotentiale des **D-OPPEs** in Abhängigkeit des Elektrodenmaterials zu bestimmen (Abbildung 90). Die Austrittsarbeit wurde aus dem Abstand von Strahlungsenergie ($E_{\text{He}} = 21.2 \text{ eV}$) zur Einsatzkante berechnet. Die Lage des HOMOs wurde relativ zur Fermi-Energie (E_F) bestimmt.

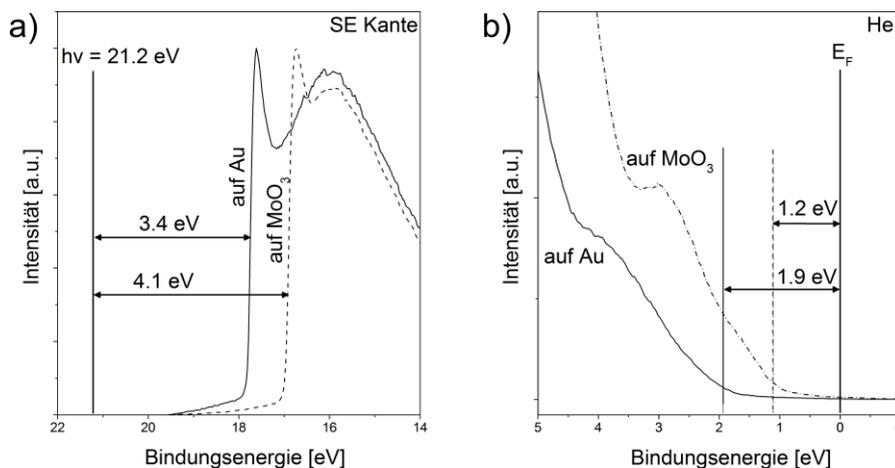


Abbildung 90: UPS Messungen, durchgezogene Linie Au, gepunktete Linie MoO₃. a) Sekundäre Elektronenkante; b) HeI Spektrum. Messungen durchgeführt von Silke Koser, AK Bunz.

In Abbildung 91 sind die energetischen Kontakteigenschaften in einem Banddiagramm zusammengefasst. Bei auf Gold deponiertem **D-OPPE** zeigte sich der HOMO onset 1.9 eV

unter der Fermi-Energie. Die gemessene Austrittsarbeit lag bei 3.4 eV. Dies summierte sich zu einer Ionisierungs-Energie von 5.3 eV. Auf MoO₃ wies das D-OPPE eine onset Energie von nur 1.2 eV unterhalb der Fermi-Energie auf. Die Austrittsarbeit betrug hier jedoch 4.1 eV was ebenso zu einer Ionisierungsenergie von 5.3 eV führte. Die Substrat-unabhängige Ionisierungsenergie und die veränderte Lage des HOMOs wiesen auf eine reduzierte Injektionsbarriere von ca. 0.7 eV im Fall der MoO₃-modifizierten Kontakte hin. Die gesenkte Barriere erlaubt eine bessere Ladungsträgerinjektion und führt somit zu niedrigeren Transistor-Anschaltspannungen.

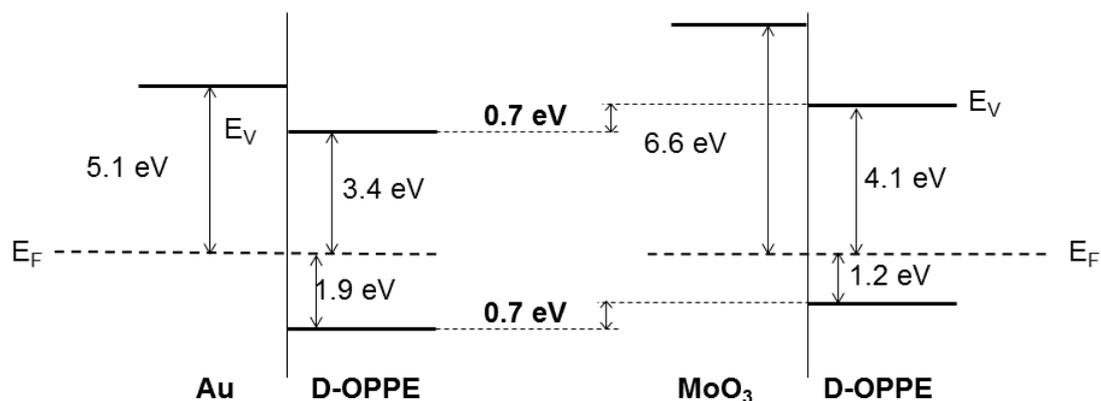


Abbildung 91: Banddiagramm der Au- bzw MoO₃-D-OPPE Grenzfläche. Beide Oberflächen wiesen eine Ionisierungsenergie von 5.3 eV auf. E_F Fermi-Niveau, E_V Valenzbandkante.

4.4.6 Korrelation von Morphologie und Transistorleistung bei D-OPPE OFETs

Alkoxy-PPEs sind dafür bekannt eine starke Korrelation zwischen Morphologie und Transistorleistung aufzuweisen. Zur Optimierung der D-OPPE-Transistoren ist es daher notwendig das Zusammenspiel von Polymer/Substrat/Kontakten/Isolator zu untersuchen und zu verstehen. In Kapitel 4.4 wurde bereits die Beeinflussung des Halbleiters durch das eingesetzte Kontaktmaterial besprochen. Hier soll nun auf die Korrelationen der einzelnen Bestandteile im OFET eingegangen werden.

Um freie Wahl beim Aufbau der Transistoren zu haben wurden sie von Grund auf aufgebaut (Kapitel 4.4.1). Es wurden *tg/bc* Transistoren in vier verschiedenen Varianten gebaut und ihre elektronischen Eigenschaften verglichen (Abbildung 92).

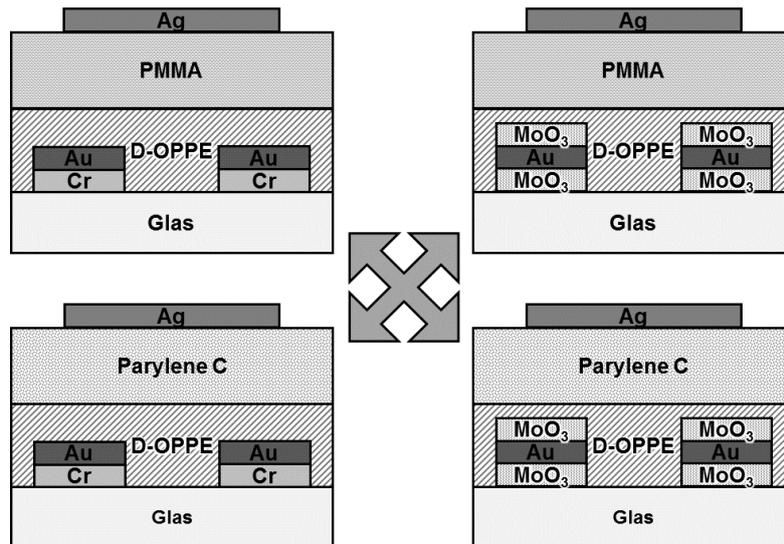


Abbildung 92: D-OPPE-Transistoren in einer *tg/bc* Architektur mit jeweils unterschiedlichen Kontakten und Dielektrika.

Als Kontaktmaterialien wurden Goldelektroden und Molybdänoxid beschichtete Elektroden verwendet. MoO_3 wurde gewählt, da es die Austrittsarbeit von Gold signifikant schiebt und somit eine bessere Ladungsträgerinjektion ermöglichte.^{83, 129-130} Dies wurde in Kapitel 4.4.5 anhand von XPS/UPS-Messungen gezeigt. Als Haftvermittler wurden Cr und MoO_3 verwendet, als leitende Schicht wurde in beiden Fällen Au eingesetzt. Die Kontakte wurden in folgenden Schichtdicken aufgedampft: Cr/Au = 1 nm/20 nm; $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{MoO}_3$ = 3 nm/25 nm/5 nm. Als Dielektrika wurden PMMA und Parylene C ausgewählt (Abbildung 93). Bei beiden Materialien handelt es sich um Polymere mit sehr ähnlichen Permittivitäten ($\epsilon_{\text{PMMA}} = 3.7 \text{ F/m}$ (50 Hz), $\epsilon_{\text{Parylene C}} = 3.15 \text{ F/m}$ (60 Hz)¹³²). Sie unterscheiden sich jedoch deutlich in ihrer chemischen Struktur und in ihrer Aufbringung. PMMA wurde aus Lösung aufgeschleudert und anschließend bei 120 °C ausgebacken. Parylene C wurde aus der Gasphase im Vakuum abgeschieden. Dazu wurde ein industrieller Verdampfer verwendet, der mit dem Paracyclophan **46** beschickt wurde. Dieses wurde im Vorofen zum Chinondimethan-Derivat **47** gespalten und in der Hauptkammer unter moderaten Bedingungen abgeschieden. Auf der Filmoberfläche polymerisierte es zu Parylene C (**48**).

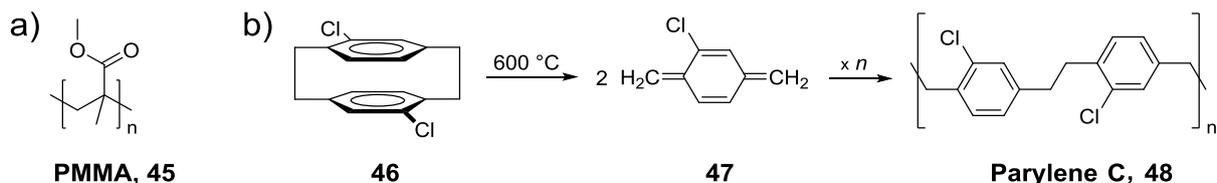


Abbildung 93: a) Strukturformel von PMMA. b) Polymerisierung von Parylene C ausgehend vom Paracyclophan **46**.

Das Aufdampfen des Parylene C besaß Vor- und Nachteile im Vergleich zu PMMA. Es wurde davon ausgegangen, dass die Dielektrika die Oberfläche unterschiedlich benetzen

(Abbildung 94). Durch die Gasphasenabscheidung dringt Parylene C in poröse oder raue Halbleiterschichten tiefer ein und bildet diese konform ab, was zu einer effektiveren Anlegung der Steuerspannung führt. Im Vergleich dazu ist es nicht klar, ob die viskose PMMA-Lösung in feine Strukturen eindringt oder nur die obersten Schichten benetzt.

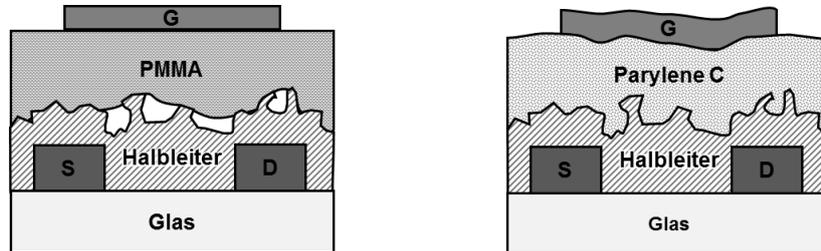


Abbildung 94: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Benetzung an der Halbleiter/Dielektrikum-Grenzfläche.

Ein bedingter Nachteil ist, dass ein separates, kommerzielles System für Parylene C genutzt wurde. Der verwendete Halbleiter sollte daher luft- und lichtstabil sein. Dafür kann eine nahezu beliebige Anzahl Substrate gleichzeitig beschichtet werden (limitiert durch das Innenraumvolumen der Aufdampfkammer). Im Gegensatz dazu ist das Aufschleudern von PMMA zeitaufwendiger, da jedes Substrat einzeln beschichtet wird. PMMA birgt zusätzlich den Nachteil, dass es aufgrund seiner chemischen Struktur dazu neigt an Luft Wasser einzulagern, wodurch Fallenzustände entstehen.

Transistoren mit PMMA als Dielektrikum

Es wurden mehrere Substrate mit Gold-Kontakten und PMMA als Dielektrikum angefertigt (mit jeweils 12 Transistoren). Der Großteil der Transistoren war kurzgeschlossen oder zeigte nur ein geringes Transistorverhalten. Erst durch das Anlegen höherer Spannungen, bis zu -100 V , wurden Ausgangskennlinien mit geringen Strömen messbar. Zu Vergleichszwecken wurde einer der funktionierenden Transistoren vollständig charakterisiert (Abbildung 95a,b). Die Ladungsträgerbeweglichkeit war mit $\mu_{max,hole} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ weit niedriger als durch vorherige Messungen erwartet. Die hohe Anschlag- und Schwellspannung ($U_{on} = -55\text{ V}$, $U_{Th} = -70\text{ V}$) waren ein Indiz für massive Injektionsprobleme an der Gold/D-OPPE-Grenzschicht. Dies wurde teilweise der hohen Kontaktbarriere zugeschrieben.

Um dies zu überprüfen wurde die Au-Transistoren mit Molybdänoxid beschichteten verglichen. Durch MoO_3 wurde die Barriere um 0.7 eV gesenkt (Kapitel 4.4.5). Die entsprechenden Transistoren mit $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{MoO}_3$ -Elektroden zeigten eine deutliche Verbesserung. Die Hysterese wurde verringert und U_{on} wurde auf -5 V gesenkt (Abbildung 95c,d). Die durchschnittliche Lochbeweglichkeit betrug $0.014 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. In der Ausgangskennlinie war jedoch, wie bereits bei den Au-Kontakt Transistoren, eine

Verschiebung aus dem Nulldurchgang zu beobachten. Dies sprach für weiterhin bestehende Kontaktierungsprobleme an der Halbleiter/Kontakt-Grenzfläche.

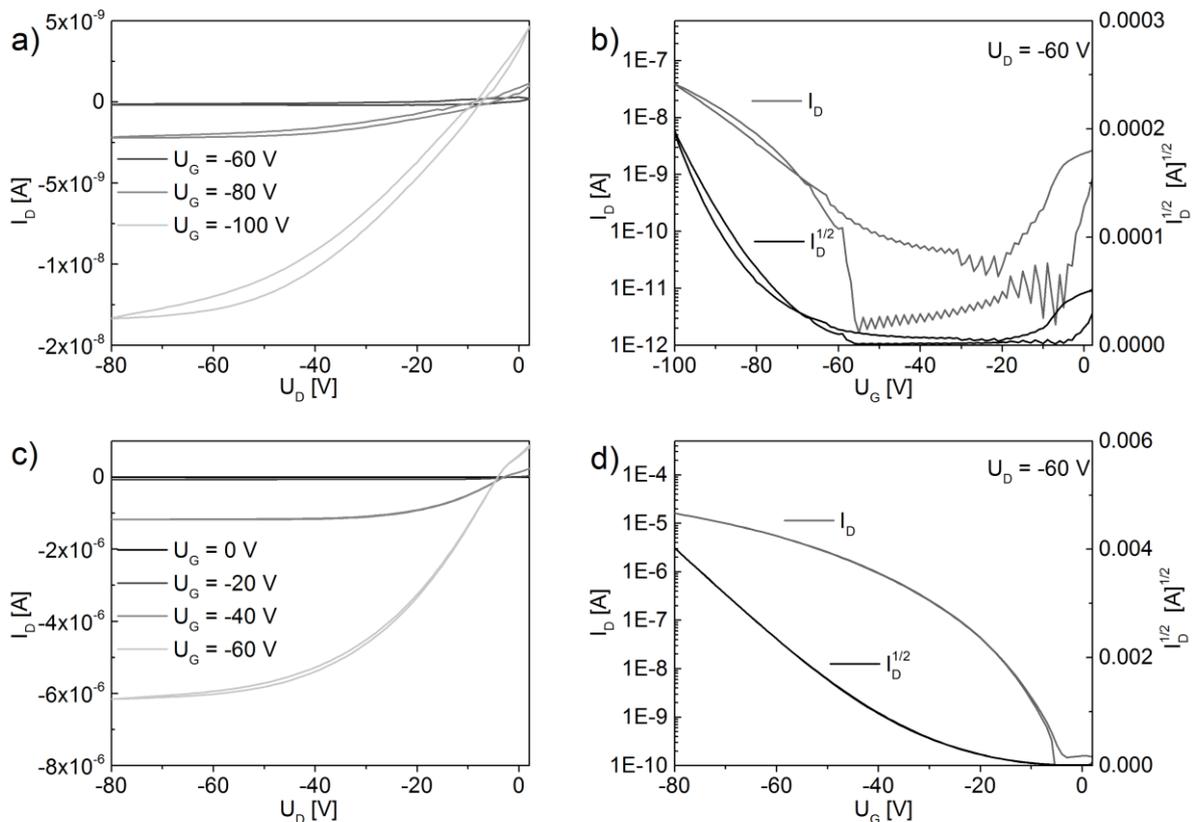


Abbildung 95: Ausgewählte Ausgangs- und Transferkennlinien der PMMA Transistoren: a,b) Au-Kontakte, $L = 10 \mu\text{m}$, $W = 5 \text{mm}$; c,d) MoO₃-Kontakte, $L = 60 \mu\text{m}$, $W = 5 \text{mm}$.

Interessanterweise zeigten weder die Transistoren mit MoO₃-Elektroden noch die in Kapitel 4.1.4 beschriebenen IPMS-Transistoren mit Au-Elektroden vergleichbare Probleme mit den hier gemessenen tg/bc OFETs. Der Grund für dieses Verhalten wurde in der speziellen und feinen Morphologie der **D-OPPE** Fadenbündel vermutet. Wie in Kapitel 4.3 ausgeführt bildet **D-OPPE** Fibrillen mit Durchmesser im Nanometer-Bereich aus. Um die Morphologie und Verteilung des Polymers im Transistor zu untersuchen wurden AFM-Messungen im und um den Kanal durchgeführt. Hierzu wurde der Cantilever im Transistorkanal platziert und mehrere, sich ergänzende Messungen aufgenommen. Die Bilder wurden zusammengesetzt und ergaben so einen Eindruck der Transistorkanäle mit Au- bzw. MoO₃-Kontakten. In Abbildung 96 und Abbildung 97 sind die entsprechenden zusammengesetzten Aufnahmen gezeigt. Links und rechts sind jeweils die Elektroden zu erkennen, in der Mitte zeichnet sich der Kanal dunkel ab. In beiden Fällen bildete **D-OPPE** lange, ungerichtete Bündel im Kanal aus, die die *Source-Drain*-Kontakte verbanden und damit den Ladungstransport erlaubten.

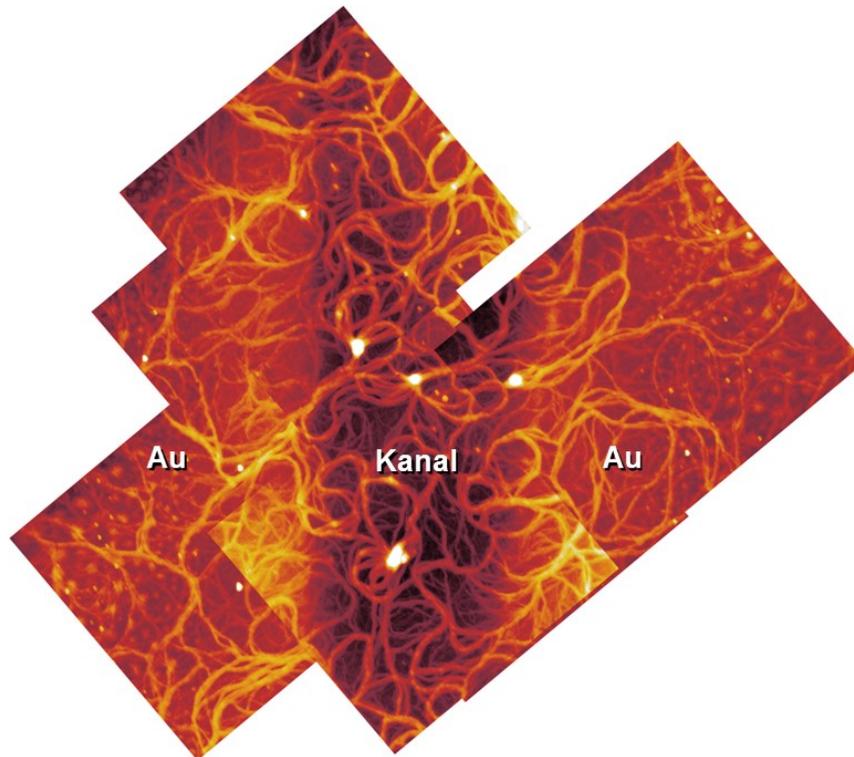


Abbildung 96: Transistorkanal mit Goldkontakten.

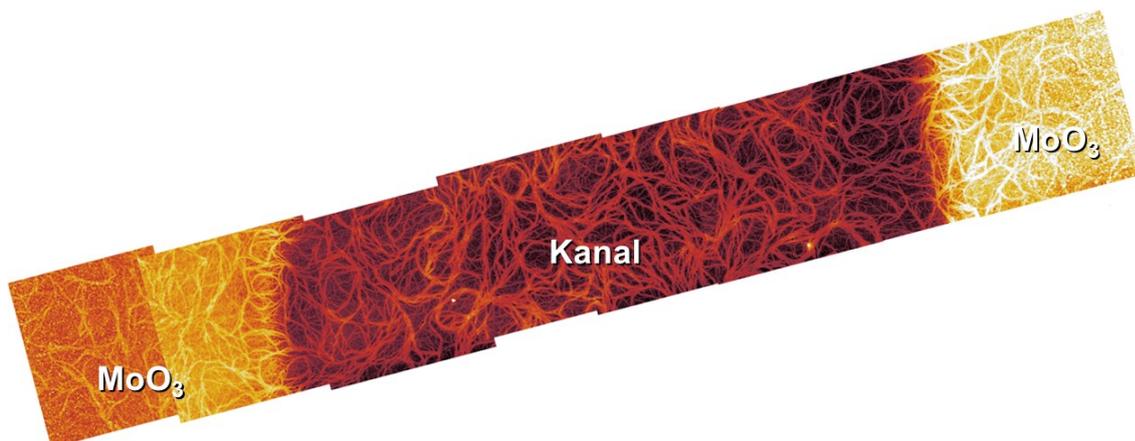


Abbildung 97: Transistorkanal mit Molybdänoxid beschichteten Kontakten.

In Abbildung 98 sind vergrößerte Ausschnitte gegeben um die **D-OPPE**-Kontakt-Anbindung zu verdeutlichen. Auf den Au-Kontakten zeigte sich nach dem Tempern eine Entnetzung entlang der Kontaktkante (Abbildung 98, oben). Während im Kanal und am Übergang zum Kontakt noch größere **D-OPPE**-Bündel vorliegen (weiße Pfeile), dünnen diese aus auf dem Kontakt selbst aus (schwarze Pfeile). Es blieb nur eine feine Verbindung zwischen Halbleiter und Gold bestehen, welche durch das Aufschleudern der viskosen PMMA-Lösung vermutlich gebrochen wurde.

Im Vergleich dazu wies **D-OPPE** bei MoO₃ beschichteten Kontakten an der Kante eine stark abweichende Morphologie auf (Abbildung 98). Anstatt einer Entnetzung ging das Polymer von fein definierten Fadenbündel (weiße Pfeile) in eine diffuse Struktur über

(schwarze Pfeile). Das **D-OPPE** schien dicht in die raue Molybdänoxidoberfläche verwoben zu sein.

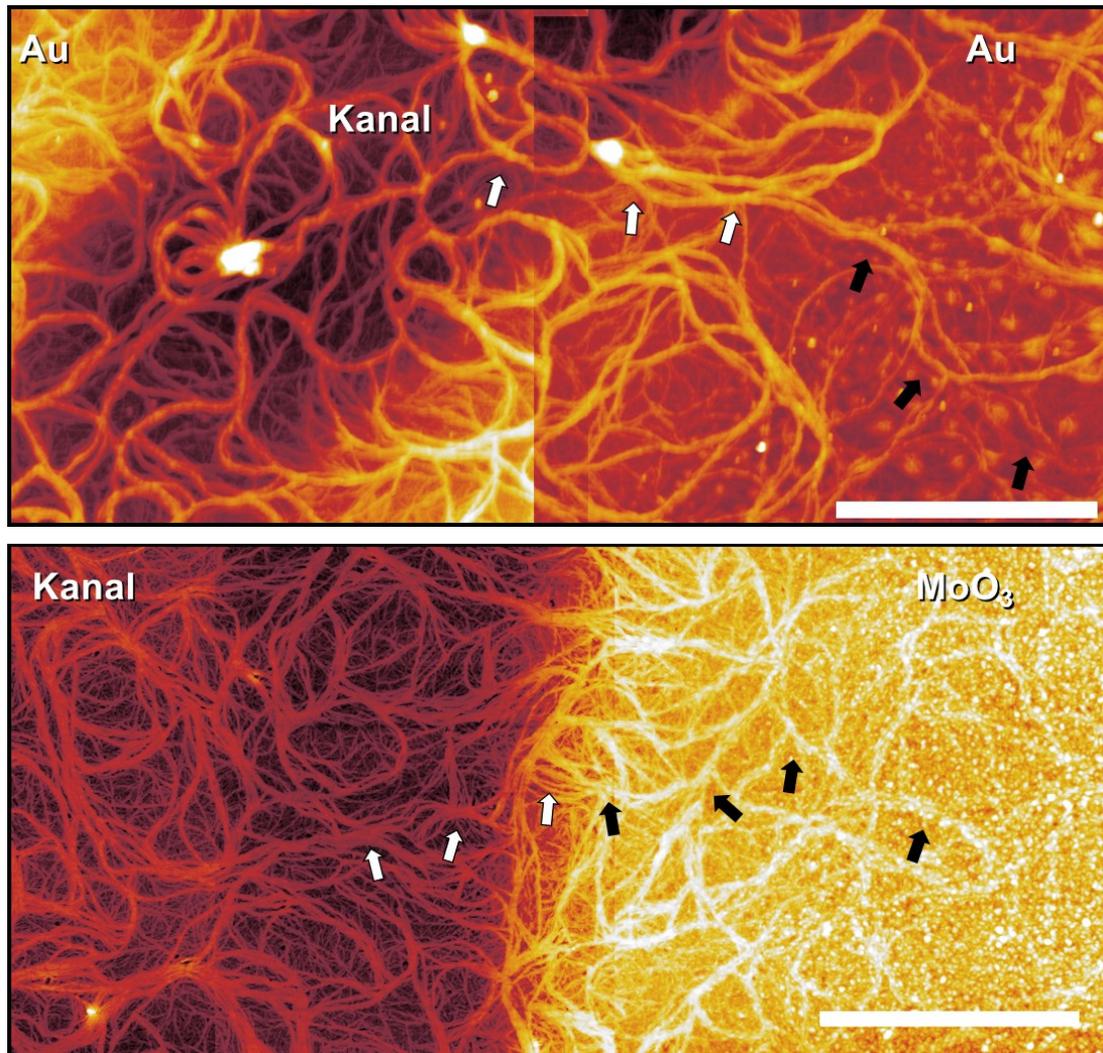


Abbildung 98: Ausschnitt der Transistorkanäle: oben Au; unten MoO₃. Maßstab = 4 µm.

Nach dem Aufschleudern des PMMAs wurde versucht mit dem Lichtmikroskop die Auswirkungen auf das **D-OPPE**-Netzwerk sichtbar zu machen. Die Veränderungen im Film waren jedoch zu geringfügig um sie zu sehen und durch die 400 nm dicke Dielektrikumsschicht bildete sich die Halbleiteroberfläche bei AFM Messungen nicht mehr ab.

Um den Einfluss des PMMAs auf die Morphologie bzw. Transistorleistung anderweitig zu verifizieren wurde eine alternative Möglichkeit getestet. Anstatt PMMA wurde Parylene C eingesetzt. Die Struktur-schonende Aufbringung aus der Gasphase bei ansonsten identischem Aufbau der Transistoren sollte eine Aussage über den Einfluss des Dielektrikums erlauben.

Transistoren mit Parylene C als Dielektrikum

Um den Einfluss des Dielektrikums auf die Transistorleistung zu untersuchen wurde PMMA gegen Parylene C ausgetauscht. Dieses wurde bei moderaten Temperaturen aus der Gasphase abgeschieden, weswegen hier die Morphologie der Halbleiterschicht nicht beeinträchtigt wurde. OFETs mit Au- so wie MoO₃-Elektroden zeigten eine gute Leistung (Abbildung 99).

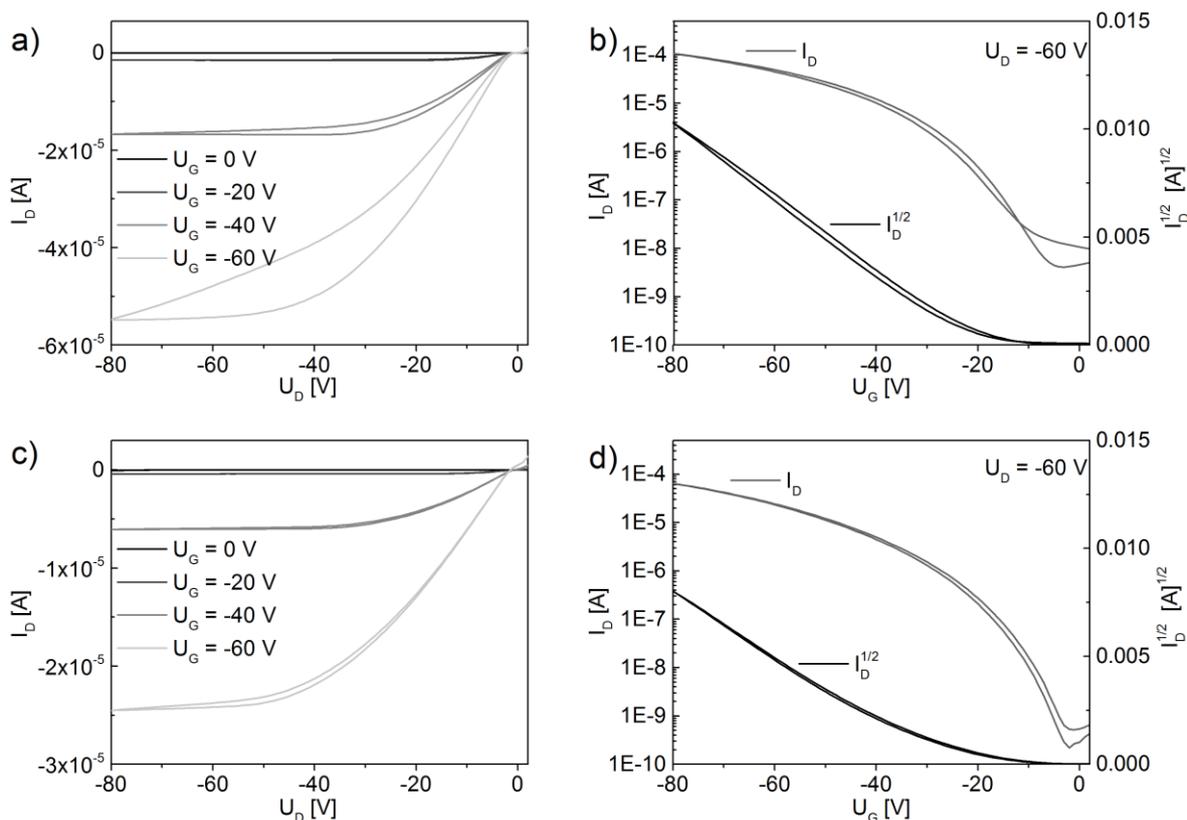


Abbildung 99: Beispielhafte Ausgangs- und Transferkennlinien der Parylene C Transistoren a,b) Au-Kontakte, $L = 39\ \mu\text{m}$, $W = 5\ \text{mm}$; c,d) MoO₃-Kontakte, $L = 33\ \mu\text{m}$, $W = 5\ \text{mm}$.

Die Ausgangskennlinien wiesen eine eindeutige Sättigung auf, für die die Berechnung der Ladungsträgerbeweglichkeit gültig ist. Für OFETs mit Au-Kontakten wurden höhere Ströme gemessen, sie zeigten jedoch eine stärkere Verschiebung zwischen der Hin- und Rückkurve bei der Messung. Diese Hysterese und die S-Form wiesen auf Injektions- und Ladungsprobleme hin. Die Hysterese der MoO₃-Bauteile war vernachlässigbar gering. Sämtliche Transistoren wiesen in den Transferkennlinien im niedrigen Spannungsbereich eine scharfe Anschaltspannung und einen steilen *subthreshold swing* auf. U_{Th} war im Vergleich zu U_{on} zu höheren Spannungen verschoben. Die Transistoren mit Goldkontakten lieferten die höchste Gesamtbeweglichkeit mit $\mu_{max,hole} = 0.071\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, jedoch zeigten sie eine etwas größere Hysterese im Vergleich zu den OFETs mit MoO₃. Diese waren annähernd Hysterese-frei, was für eine verringerte Kontaktbarriere und eine

verbesserte Ladungsträgerinjektion sprach. Für diesen Aufbau wurde $\mu_{max,hole} = 0.035 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen.

Kreuzvergleich der Transistorleistungen

Im Gesamtvergleich zeigte sich, unabhängig vom eingesetzten Dielektrikum, dass Transistoren mit Molybdänoxid beschichteten Kontakten eine vernachlässigbar geringe Hysterese sowie niedrige Anschaltspannungen besaßen. Dessen ungeachtet konnte die maximale Lochbeweglichkeit durch den Wechsel von PMMA zu Parylene C, von $0.014 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf $0.035 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mehr als verdoppelt werden. OFETs mit Goldkontakten zeigten mit PMMA annähernd kein Transistorverhalten, funktionierten aber gut wenn Parylene C eingesetzt wurde und lieferten die höchste Beweglichkeit mit $\mu_{max,hole} = 0.071 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Es zeigte sich entsprechend für alle Transistoren eine eindeutige Verbesserung und höhere Ladungsträgerbeweglichkeit durch den Einsatz von Parylene C.

Tabelle 11:

Kontakte	Dielektrikum	maximale Beweglichkeit $\mu_{sat,max}$ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	gemittelte Beweglichkeit $\mu_{sat,avg}$ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	Schwell-Spannung $U_{Th,avg}$ [V]	Anschalt-Spannung $U_{on,avg}$ [V]	On/Off Verhältnis
Cr/Au*	PMMA	2×10^{-5}	--	~ -70	~ -55	10^2
MoO ₃ /Au/MoO ₃	PMMA	0.017	0.014	-32	-5	$10^4 - 10^5$
Cr/Au	Parylene C	0.071	0.045	-29	-6	$10^5 - 10^6$
MoO ₃ /Au/MoO ₃	Parylene C	0.035	0.026	-27	-3	$10^4 - 10^5$

*Keine gemittelten Werte. Aufgrund der geringen Leistung wurde nur ein Transistor vollständig charakterisiert. Eine Auflistung der einzelnen Transistorwerte befindet sich im Anhang. Es wurden jeweils mindestens vier Transistoren aus unterschiedlichen Baureihen gemittelt.

Die gefundenen Ergebnisse lieferten ein sich ergänzendes Bild in Bezug auf die Korrelation von Morphologie und Transistorleistung. Durch den Wechsel von PMMA zu Parylene C zeigten die Au-Transistoren eine Verbesserung um Größenordnungen. Dies sprach dafür, dass das Aufdampfen von Parylene C das **D-OPPE**-Netzwerk konservierte, während das Aufschleudern der viskosen PMMA Lösung zu einem Bruch der feinen Kontaktierung zwischen Elektrode und Polymer führte. Für diese Theorie sprach ebenfalls, dass die Problematik mit PMMA bei MoO₃-Kontakten nicht beobachtet wurde. Auf diesen Kontakten wurde eine Diffusion des **D-OPPE**-Netzwerkes in der rauen Oberfläche des Molybdänoxids beobachtet. Entsprechend wurde davon ausgegangen, dass die Morphologie an der Kontaktgrenzfläche einen signifikanten Einfluss hatte.

Die nahezu Verdoppelung der Beweglichkeit bei MoO₃-Transistoren bestätigte, dass das Parylene C durch die Abscheidung aus der Dampfphase das **D-OPPE**-Netzwerk besser benetzte als das aufgeschleuderte PMMA. Dies resultierte in einer größeren Kontaktfläche zwischen Dielektrikum/Halbleiter und damit in einem effizienteren Anlegen der Steuerspannung.

4.5 OD-D-OPPE Transistoren auf Glassubstraten

Bei den ersten Testversuchen auf IPMS lieferte **OD-D-OPPE** und **D-OPPE** vergleichbare Ladungsträgerbeweglichkeiten ($\mu_{max} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) (Kapitel 4.1.4). Das interessante an **OD-D-OPPE** ist die erhöhte Löslichkeit und der gesenkte Schmelzpunkt gegenüber **D-OPPE**. Grund hierfür sind die längeren C18-Ketten so wie die Copolymerisation. Vor allem für die Verdruckbarkeit spielt die Löslichkeit eine wichtige Rolle.

4.5.1 Untersuchung des Kristallisationsverhaltens

Da die Kristallinität einen hohen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Transistors hat, wurden zuerst Vorversuche durchgeführt. Dabei sollte die Anordnung des **OD-D-OPPEs** in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Die Filme wurden aus einer Lösung mit 3 mg/mL (Toluol) auf Glassubstrate aufgeschleudert. Anschließend wurden verschiedene Temperaturprogramme zur Kristallisation der **OD-D-OPPE**-Schicht getestet. Als Temperaturen wurden 180 °C, 200 °C, 220 °C und 250 °C gewählt, dies entspricht in etwa 10 °C, 30 °C und 50 °C über M_p sowie mit 250 °C knapp unter dem Zersetzungspunkt. Die Substrate wurden auf der Heizplatte auf die entsprechende Temperatur hochgeheizt und die Endtemperatur für 15 min gehalten. Dann wurde die Platte ausgeschaltet und gewartet bis Umgebungstemperatur erreicht war (Abkühlung $\sim 10 \text{ K/min}$). Das Tempern erfolgte in einer Handschuhbox unter Stickstoff. Anschließend wurden Untersuchungen mit dem PolMik und dem AFM im *Peakforce*TM-Modus durchgeführt und miteinander verglichen. Die Aufnahmen zeigten sich ergänzende, übereinstimmende Ergebnisse.

Der bei 180 °C getemperte Film wies unter gekreuzten Filtern eine gute Kristallinität auf und im Dunkelfeld zeichnete sich eine Anordnung zu kreisförmigen Polymersträngen ab (Abbildung 100). Es wurde keine mesoskopische Entnetzung der Oberfläche beobachtet. Die Auflösung war jedoch zu gering um Details zu erkennen, weswegen der Film mit dem AFM untersucht wurde. Es zeigte sich, dass **OD-D-OPPE** ähnlich **D-OPPE** ein Netzwerk ausbildete. Dieses war feinmaschig und bestand aus Bündeln, welche sich größtenteils aus zwei bis drei Fäden (Durchmesser eines Fadens $d = 60\text{-}70 \text{ nm}$) zusammensetzten. Das Netzwerk wies keine Knotenpunkte oder große Unterschiede in der Höhe auf. Dies spiegelte sich in der geringen Rauheit von $R_q = 3.01 \text{ nm}$ wieder.

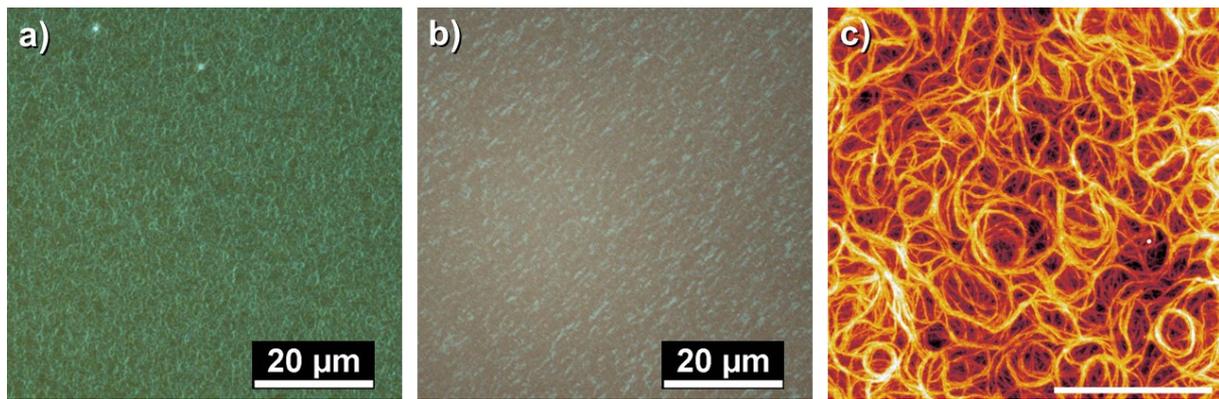


Abbildung 100: Mikroskopische Aufnahmen des bei 180 °C getemperten Filmes: a) Dunkelfeld; b) gekreuzte Polarisatoren; c) AFM, Maßstab = 4 µm.

Die Morphologie des bei 200 °C getemperten Films entsprach der bei 180 °C (Abbildung 101). Auch hier zeigte sich im Dunkelfeld eine kreisförmige Anordnung der Polymerstränge. Der Film zeigte unter gekreuzten Polarisationsfiltern eine feinstrukturierte Kristallinität. Es wurde keine Entnetzung beobachtet. Unter dem AFM zeigte sich ein dichtes Netzwerk aus gebündelten Fäden. Der Durchmesser eines Fadens belief sich auf $d = 60\text{-}70\text{ nm}$. Das Netzwerk wies eine geringe Rauheit von $R_q = 2.90\text{ nm}$ auf.

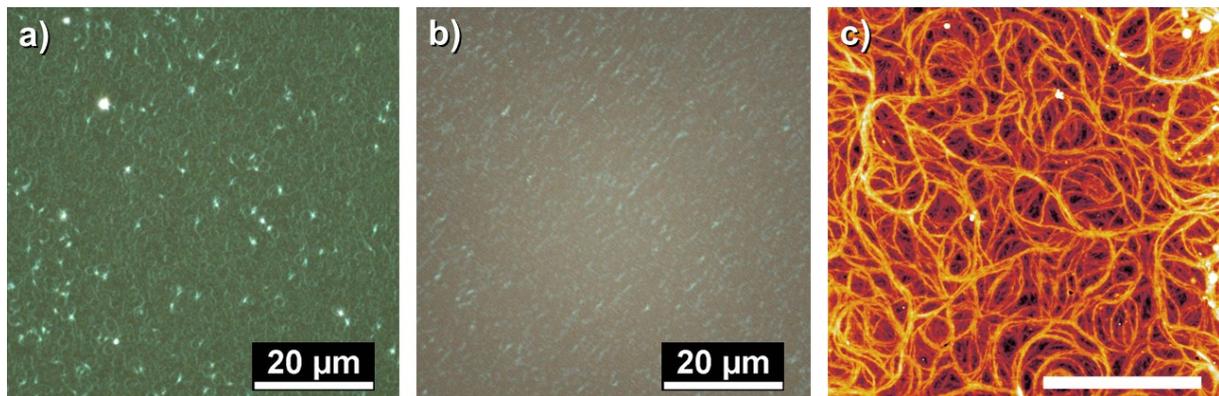


Abbildung 101: Mikroskopische Aufnahmen des bei 200 °C getemperten Filmes: a) Dunkelfeld; b) gekreuzte Polarisatoren; c) AFM, Maßstab = 4 µm.

Beim Tempern auf 220 °C trat ebenfalls eine Kristallisation des Films auf (Abbildung 102). Im Dunkelfeld zeigten sich Zusammenlagerungen des Polymers. Die Glasoberfläche schien dabei stellenweise entnetzt. Unter gekreuzten Polarisationsfiltern zeigte sich, dass die Kristallisation im Vergleich zum bei 180 °C getemperten Film wesentlich geringer war. Dies war auch ausgeprägt im AFM-Höhenprofil des Films erkennbar. Der **OD-D-OPPE**-Film bestand nur noch aus kurzen, einzelnen Fadenstücken, die sich punktuell angehäuft hatten. Die Fäden wiesen mit $d = \sim 140\text{ nm}$ wesentlich höhere Durchmesser auf, die einem Vielfachen von dem bei 180 °C entsprach. Es wurde vermutet, dass beim Tempern auf 220 °C die einzelnen Fäden in den Bündeln verschmelzen bzw. ihre Definition verlieren.

Des Weiteren wurde die im Dunkelfeld vermutete Entnetzung in der AFM-Aufnahme deutlich sichtbar. Es zeigten sich Löcher im Film, die bis auf das Glassubstrat hinunterreichten. Die Rauheit wurde auf $R_q = 8.32$ nm bestimmt.

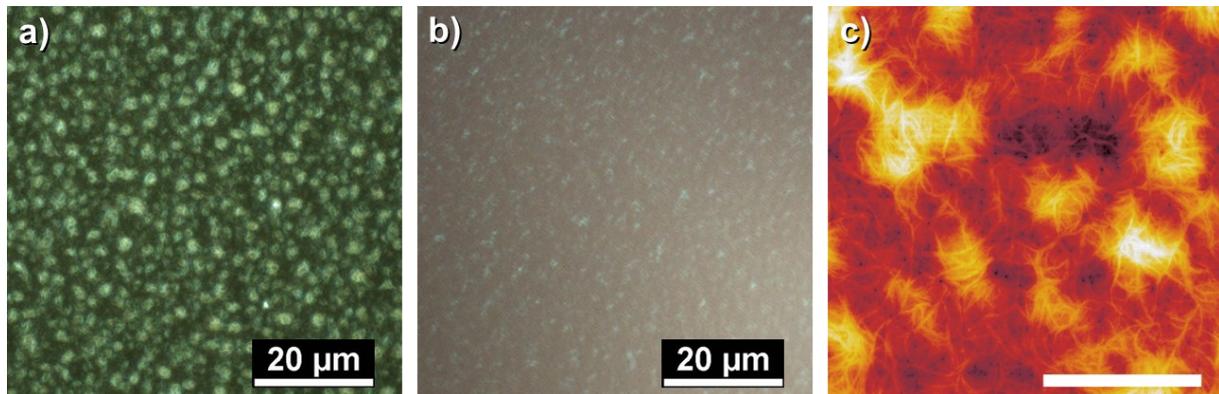


Abbildung 102: Mikroskopische Aufnahmen des bei 220 °C getemperten Filmes: a) Dunkelfeld; b) gekreuzte Polarisatoren; c) AFM, Maßstab = 4 µm.

Die Mikroskopieaufnahmen des bei 250 °C, also nahe der Zersetzungstemperatur von 260 °C, getemperten Filmes wiesen alle auf eine starke Veränderung des Polymeres hin (Abbildung 103). Unter gekreuzten Filtern erschien der Film nahezu schwarz, was bedeutete, dass sich keine kristallinen Phasen ausgebildet hatten. Interessanterweise konnte auch im Dunkelfeld keine Struktur der Oberfläche erkannt werden. Unter dem AFM zeigte sich die Veränderung des Filmes am deutlichsten. Anstatt der bekannten, definierten Fäden waren nur sehr kurze Stränge erkennbar. Diese waren stark ausgefranst und wiesen keinen gleichmäßigen Durchmesser auf. Der Film besaß nur eine geringe Rauheit von $R_q = 1.99$ nm, was auf eine flache, gleichförmige Oberfläche hinwies. Die gefundenen Ergebnisse sprachen zusammen für eine vollständige Zersetzung des Polymerfilms.

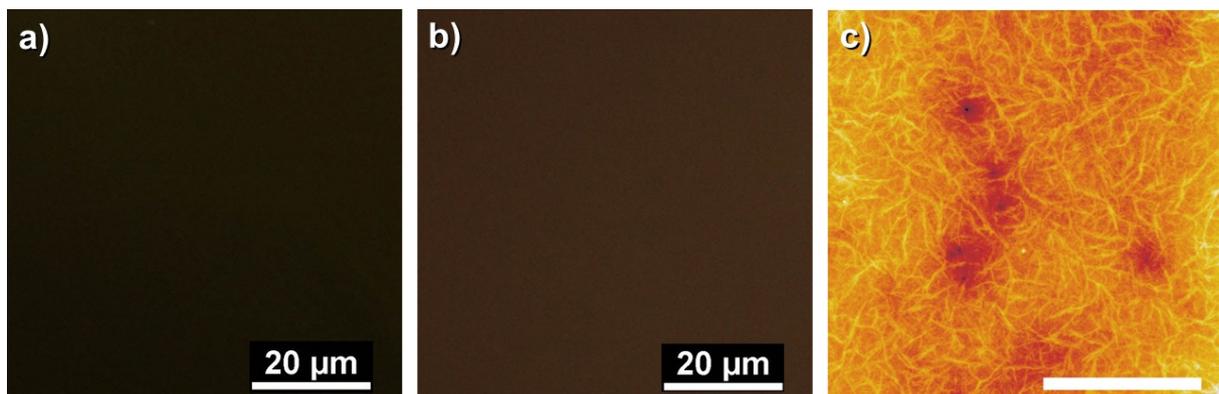


Abbildung 103: Mikroskopische Aufnahmen des bei 250 °C getemperten Filmes: a) Dunkelfeld; b) gekreuzte Polarisatoren; c) AFM, Maßstab = 4 µm.

4.5.2 Präparierung der OFETs

Die **OD-D-OPPE**-Transistoren wurden vergleichbar zu Kapitel 4.4, gebaut (Abbildung 104). Zuerst wurden die *Source-Drain*-Kontakte durch Vakuumsublimation auf das Glassubstrat aufgebracht. Es wurden 3 nm Molybdänoxid, dann 25 nm Gold und nochmals 5 nm Molybdänoxid aufgedampft. Die Filme wurden unter Stickstoffatmosphäre aus einer 3 mg/mL Toluollösung aufgeschleudert. Anschließend wurden die Proben getempert. Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, wies **OD-D-OPPE** beim Tempern auf 180 °C und 200 °C die besten Filmeigenschaften auf. Das Temperaturprogramm wurde entsprechend ausgewählt. Die Transistoren wurden in zwei Stufen bei 1. 200 °C/5 min; 2. 180 °C/5 min getempert. Parylene C wurde mit einer Schichtdicke von ~500 nm aufgebracht. Abschließend wurde ein Silber-*Gate* aufgedampft. Die Kanallänge L variierte bei allen Transistoren und wurde mittels PolMik-Aufnahmen für jeden Kanal bestimmt.

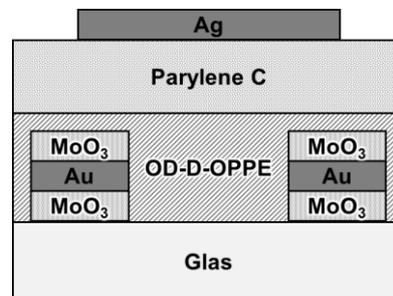


Abbildung 104: Schematischer Aufbau eines **OD-D-OPPE**-OFETs.

4.5.3 Charakterisierung der OFETs

Im Vergleich zu den zuvor gebauten Transistoren auf Si-Substraten (Kapitel 4.1.4) konnte die Hysterese deutlich verringert werden (Abbildung 105). Dies ist zurückzuführen auf zwei Effekte, zum einen weist Glas weniger Fallenzustände als Silicium auf, zum anderen konnte durch das Einführen der Molybdänoxidschicht eine Verringerung der Injektionsbarriere erreicht werden. Jedoch zeigten sämtliche Kennlinien einen ungewöhnlichen Kurvenverlauf.

Die Ausgangskennlinien besaßen einen Knick im linearen Bereich und sättigten frühzeitig. Dies wies auf ein zu dickes Dielektrikum hin, was sich auch auf die Transferkennlinien auswirkte. Im Wurzelplot war keine eindeutige Linearisierung zu erkennen, weswegen die Schwellspannung nur grob auf $U_{Th,avg} \sim -50$ V geschätzt wurde. Die Transistoren schalteten bereits bei $U_{on,avg} = -5$ V, aber wiesen keinen steilen *Subthreshold-Swing* auf. Entsprechend gering zeigte sich auch das *On/Off*-Verhältnis, das zwischen 10^2 und 10^3 lag.

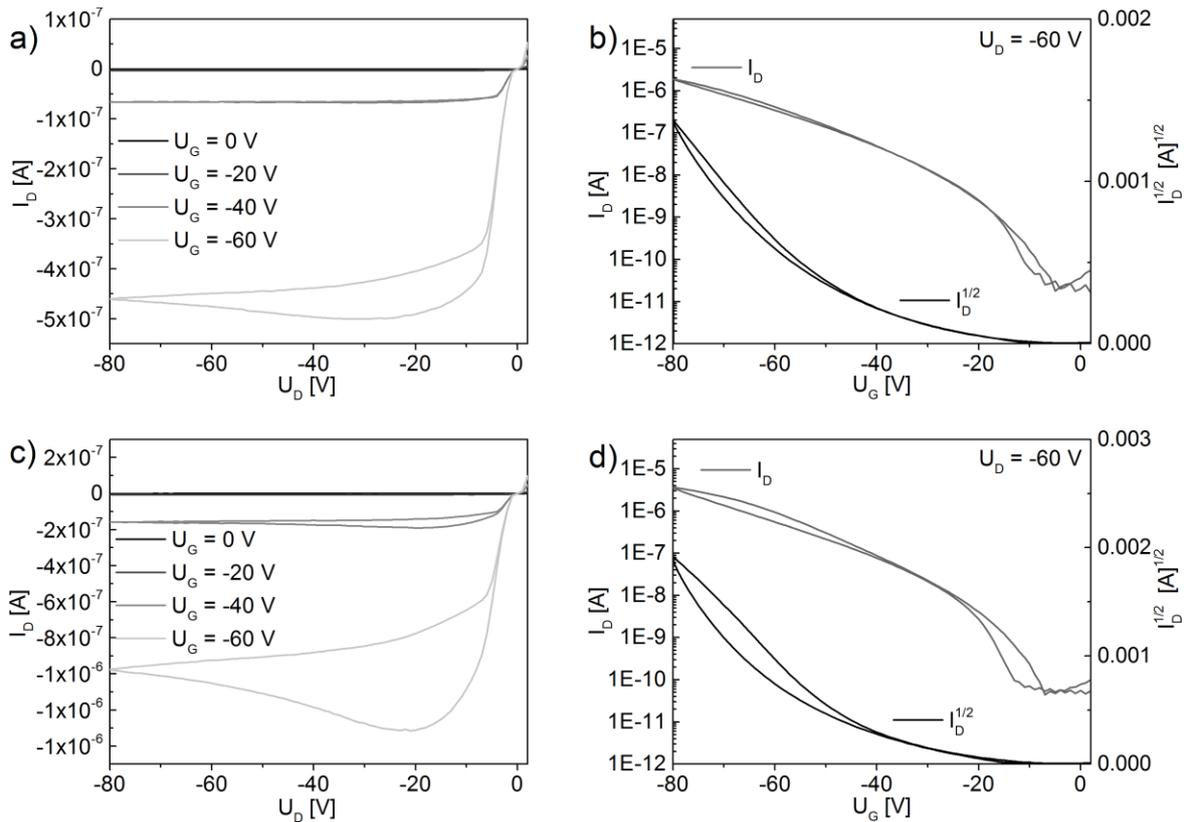


Abbildung 105: Ausgewählte Ausgangs- und Transferkennlinien der **OD-D-OPPE**-Transistoren a,b) $L = 37 \mu\text{m}$, $W = 5 \text{ mm}$; c,d) $L = 41 \mu\text{m}$, $W = 8 \text{ mm}$.

Das langsame Anschaltverhalten spiegelte sich auch in den Beweglichkeitplots wieder. In Abbildung 106 sind die zugehörigen Kurven für die Transistoren gezeigt. Die Beweglichkeit steigt mit der angelegten Spannung zunehmend an, anstatt grob zu sättigen. Für μ_{sat} wurde ein durchschnittlicher Wert um die $0.007 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gefunden. Eine Einzelauflistung der gemessenen Transistorwerte, die zum Mitteln herangezogen wurden, ist in Tabelle 16 im Anhang gegeben.

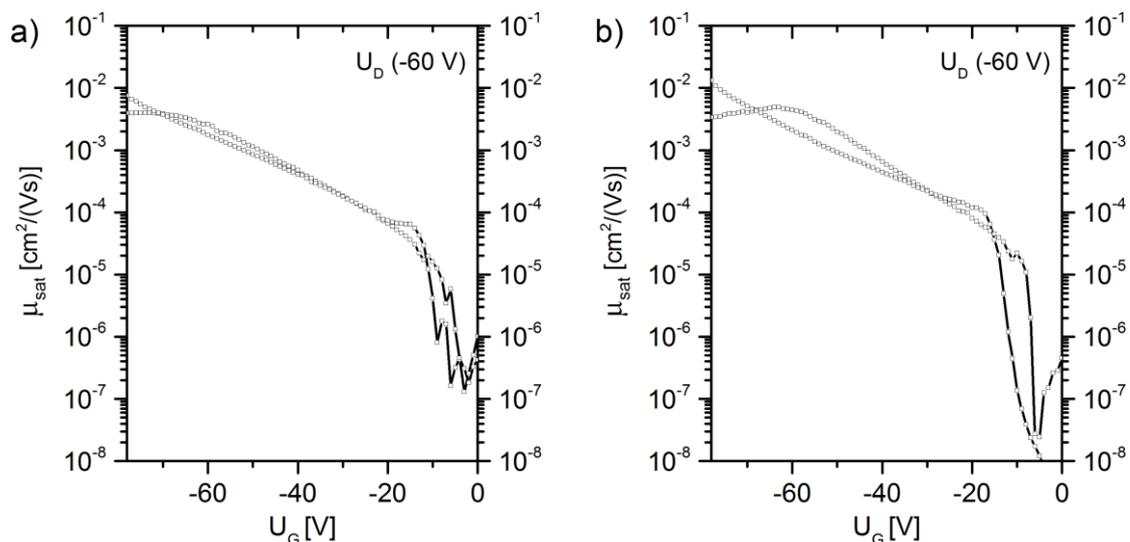


Abbildung 106: Beweglichkeitskennlinien der **OD-D-OPPE**-Transistoren: a) $L = 37 \mu\text{m}$, $W = 5 \text{ mm}$; b) $L = 41 \mu\text{m}$, $W = 8 \text{ mm}$.

Im Rahmen der Bachelorarbeit von Lennart Schleper wurde die Untersuchung von **OD-D-OPPE**-Transistoren fortgesetzt.¹¹³ Die Transistorkennlinien zeigten weiterhin bestehende Probleme in der Kontaktierung auf (Abbildung 107), jedoch wurden Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $0.27 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gefunden. Weitere, ausführliche Studien dieses Materials sind somit durchaus vielversprechend.

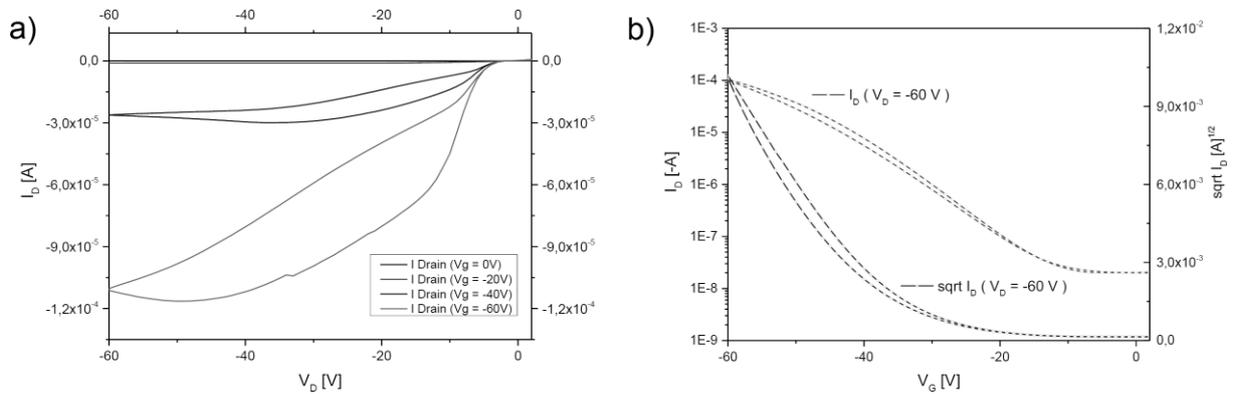


Abbildung 107: a) Ausgangs- und b) Transferkennlinie eines **OD-D-OPPE**-Transistors. Auszug aus der Bachelorarbeit von Lennart Schleper.¹¹³

4.6 Farn-D-OPPE Transistoren auf Glassubstraten

Bei den ersten Testversuchen auf IPMS lieferte **Farn-D-OPPE** eher geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten ($\mu_{max,Farn} \approx 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Das Polymer ist jedoch aufgrund anderer Eigenschaften durchaus interessant. Der Schmelzpunkt von **Farn-D-OPPE** wurde auf 140 °C bestimmt. Damit liegt er z.B. hoch genug, dass PMMA noch als Dielektrikum verwendet werden kann (Ausbacktemperatur ~ 120 °C) und tief genug, dass SAMs noch einsetzbar wären (Degeneration bei ~ 140 °C). Zusätzlich zeigte sich in der laufenden Dissertation von Emanuel Smarsly¹⁰⁹, dass für **Farn-D-OPPE** nicht nur eine verbesserte Löslichkeit, sondern ebenso eine für den Druck geeignete Viskosität vorhanden war. Somit wäre dieses Polymer ein optimaler Kandidat für gedruckte Elektronik.

4.6.1 Präparierung der OFETs

Die *Source-Drain*-Kontakte ($\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{MoO}_3$, 3 nm/25 nm/5 nm) wurden auf Glassubstrate aufgedampft. Anschließend wurde das **Farn-D-OPPE** aus einer 3 mg/mL Toluollösung aufgeschleudert. Für das Tempern wurden Temperaturen knapp über dem Schmelzpunkt gewählt. Die Filme wurden für 5 min auf 150 °C und im Anschluss für 5 min auf 140 °C getempert. Parylene C wurde mit einer Schichtdicke von ~ 500 nm aufgebracht. Abschließend wurde ein Silber-Gate aufgedampft. Der schematische Aufbau des Transistors ist in Abbildung 108 gezeigt.

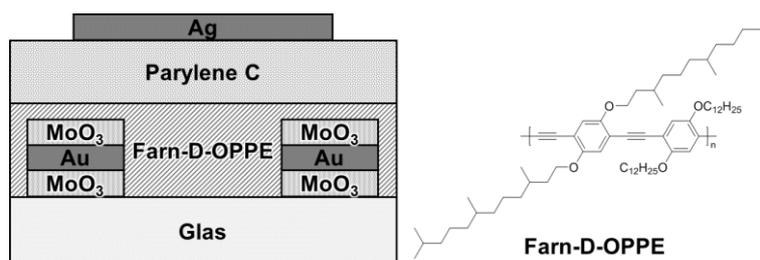


Abbildung 108: Schematischer Aufbau der gebauten **Farn-D-OPPE**-Transistoren (links), Struktur von **Farn-D-OPPE** (rechts).

Farn-D-OPPE zeigte in den PolMik-Aufnahmen keine Kristallisation (Abbildung 109). Unter gekreuzten Filtern erschien der Film vollständig amorph. Im Dunkelfeld war eine leichte Ansammlung des Materials an den Kontaktändern zu erkennen, aber keine feineren Strukturen.

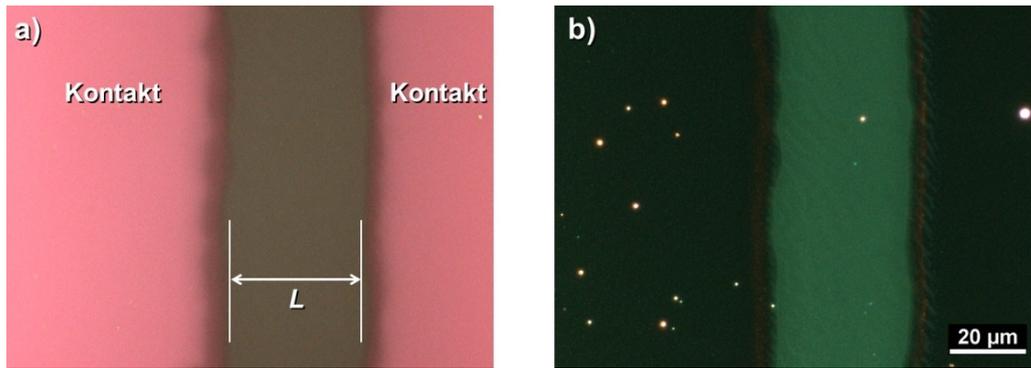


Abbildung 109: Bestimmung der Kanallängen bei **Farn-D-OPPE-OFETS**. a) unter gekreuzten Polarisationsfiltern; b) im Dunkelfeld.

4.6.2 Charakterisierung der OFETs

In Abbildung 110 sind ausgewählte Kennlinien eines **Farn-D-OPPE** Transistors gezeigt. Die Hysterese wurde im Vergleich zu IPMS-basierten OFETs deutlich verringert (vgl. Kapitel 4.1.4), jedoch wurden weiterhin geringe Ströme vorgefunden. Für die Schwell- und Anschaltspannung wurde $U_{Th,avg} = -51$ V bzw. $U_{on,avg} = -24$ V gefunden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit lag mit $\mu_{max,avg} = 0.00017$ cm²V⁻¹s⁻¹ relativ gering. Im Verhältnis dazu zeigten **D-OPPE** (0.026 cm²V⁻¹s⁻¹) und **OD-D-OPPE** (0.007 cm²V⁻¹s⁻¹) um ein-zwei Größenordnungen höhere Beweglichkeiten. Es wurde vermutet, dass die schwache Leistung der Transistoren auf die geringe Ordnung im Film zurückzuführen war. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch keine deutliche Verbesserung der Filmmorphologie erreicht werden.

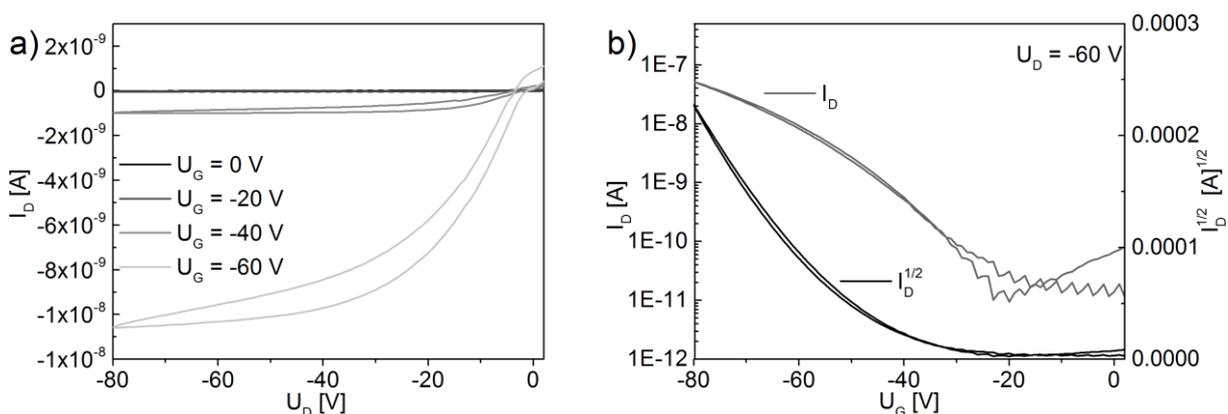


Abbildung 110: Beispielhafte Kennlinien eines **Farn-D-OPPE-Transistors**.

4.7 Mechanisch flexible D-OPPE Transistoren

„Intelligente Verpackungen“ sind ein aufsteigendes großes Feld. Aufgrund der hohen Kosten pro Verpackungseinheit sind sie bisher wenig verbreitet, es wird jedoch intensiv nach neuen, kostengünstigen Möglichkeiten gesucht. Intelligente Verpackungen sind in der Lage Informationen wie z.B. Abpackdatum, Haltbarkeit und Hersteller zu speichern und auf Abfrage wiederzugeben. Um dies zu realisieren wird ein *radio-frequency identification* (RFID)-System verwendet. Dieses wiederum besteht aus einem Transponder und einem Lesegerät. Der RFID-Transponder wird dabei direkt auf der Ware aufgebracht und wird somit einer Vielzahl an Anforderungen gegenübergestellt. Er sollte günstig produzierbar, unauffällig, stabil, flexibel und programmierbar sein.

Durch richtige Bearbeitung können mit Glimmer und **D-OPPE** kostengünstige, mechanisch flexible, durchsichtige elektronische Bauteile fabriziert werden. Noch sind diese Glimmer-basierten OFETs in ihren Anfängen, mit einiger Entwicklung sind sie jedoch interessante Anwärter für zukünftige RFID-Transponder.

4.7.1 Präparierung der Glimmer-OFETs

Frisch gespaltener Glimmer besitzt als Substrat eine extrem glatte Oberfläche, welche für selbstorganisierende Moleküle eine gute Grundlage bildet. Für **D-OPPE** zeigte sich, dass das Polymer durch die Glimmeroberfläche beeinflusst wurde (Kapitel 4.3.2). Um die Ladungstransporteigenschaften dieser **D-OPPE**-Filme zu untersuchen wurden zwei Varianten *tg/bc* OFETs gebaut (Abbildung 111). Es wurden Au- und MoO₃-beschichtete Elektroden gewählt (vergleiche Kap 4.4.6).

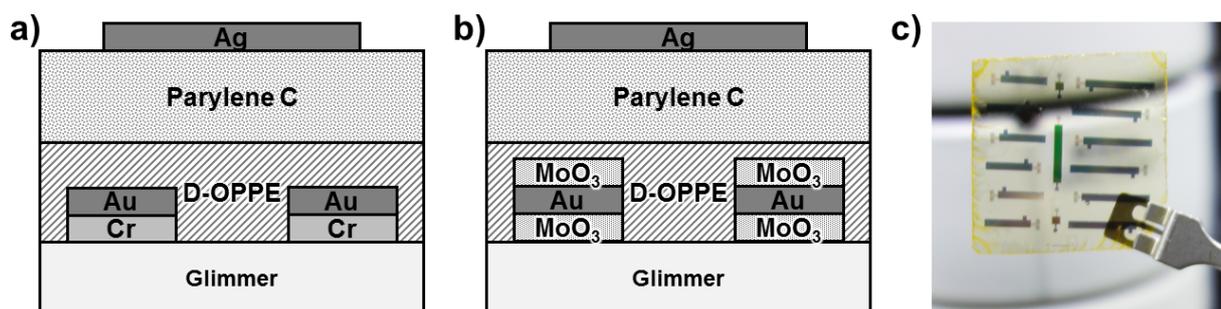


Abbildung 111: a),b) Schematischer Aufbau der Glimmer basierten Transistoren. c) Bauteil mit insgesamt 12 Transistorstrukturen, 6 mit $W = 5$ nm, 6 mit $W = 8$ nm.

Die Substrate wurden passend für die Transistorschattenmasken (ca. 2.5x2.5 cm) aus einem Glimmerstück ausgeschnitten. Diese wurden jeweils in vier Scheiben mit Schichtdicken von 100-200 μm gespalten, auf die die Kontakte aufgedampft wurden: Cr/Au (1 nm/20 nm) bzw. MoO₃/Au/MoO₃ (3 nm/25 nm/5 nm). Anschließend wurde

D-OPPE aufgeschleudert (3 mg/mL Toluol), bei 1. 200 °C/5 min; 2. 180 °C/5 min getempert und dann mit 10 °C/min abgekühlt. Parylene C wurde als Dielektrikum und eine ~20 nm Silberelektrode wurde als *top gate* verwendet. Die Bauteile wiesen sich durch eine hohe Lichtdurchlässigkeit und mechanische Flexibilität aus (Abbildung 112).

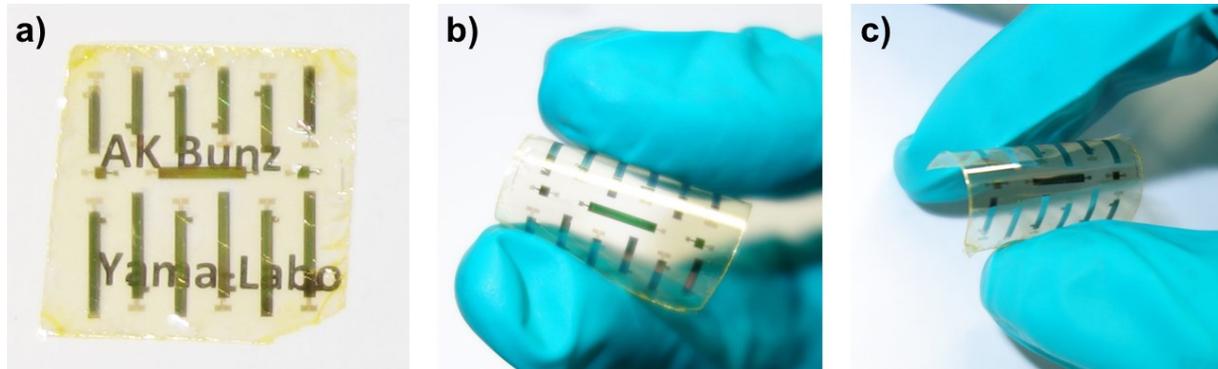


Abbildung 112: a) Der Schriftzug ist durch das Bauteil sichtbar/lesbar. b) Veranschaulichung der mechanischen Flexibilität.

4.7.2 Elektronische Charakterisierung der Glimmer-OFETs

Zur Bestimmung der aktiven Kanallänge wurden die Bauteile unter dem Mikroskop untersucht. Dabei zeigte sich, dass viele OFETs keinen Kanal besaßen und somit kurzgeschlossen waren. Dies ist zurückzuführen auf die sehr dünnen und flexiblen Substrate, wodurch das Auflegen der Schattenmasken erschwert wurde. Liegt die Maske beim Bedampfen nicht plan auf, so kommt es zu einer Unterdampfung, was zu schmalen oder verschlossenen Kanälen führen kann. Für Transistorstrukturen mit offenem Kanal waren die Elektroden definiert abgebildet und die Kanallänge L war eindeutig bestimmbar (Abbildung 113).

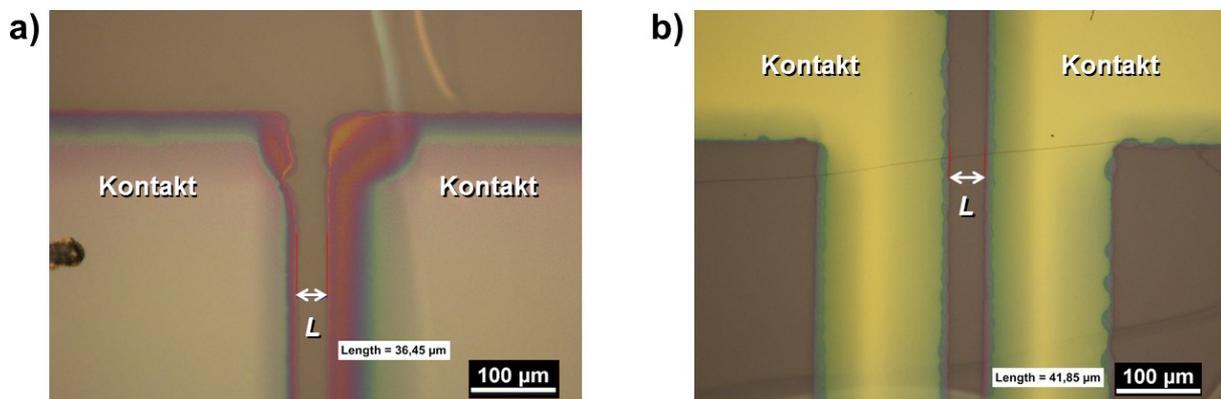


Abbildung 113: Mikroskopaufnahmen der Transistorstrukturen: a) Goldelektroden; b) Molybdänoxidbeschichtete Elektroden.

Transistoren mit Goldelektroden

In Abbildung 114 sind zur Veranschaulichung Kennlinien für einen Transistor mit Goldelektroden gegeben. Es wurde eine durchschnittliche Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu_{avg} = 0.0064 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und eine maximale von $\mu_{max} = 0.018 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt. Die Messungen wiesen eine vernachlässigbare Hysterese auf und besaßen in der Ausgangskennlinie einen exakten Nulldurchgang. Dies wies auf eine geringe Anzahl von Fallenzuständen und eine gute Benetzung an der Dielektrikum/**D-OPPE**-Grenzfläche hin. Im Wurzelplot der Transferkennlinien zeigte sich keine eindeutige Linearisierung, wodurch die Schwellspannung ($U_{Th,avg} = -41 \text{ V}$) nur als Schätzwerte betrachtet werden sollten. Für die Anschaltspannung wurde ein Durchschnitt von $U_{on,avg} = -6 \text{ V}$ vorgefunden.

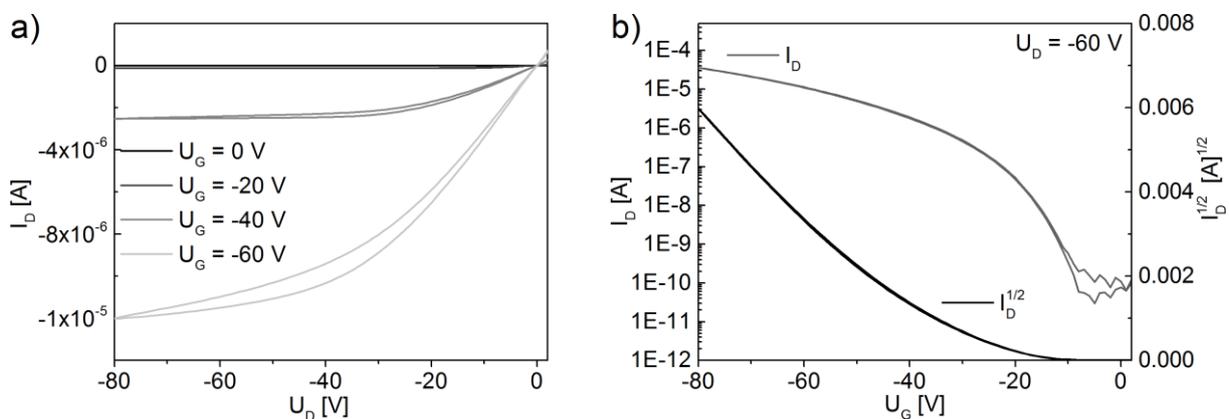


Abbildung 114: Beispielhafte Kennlinien für einen Glimmer-basierten Transistor mit Goldkontakten. a) Ausgangskennlinie; b) Transferkennlinie. $L = 22 \text{ }\mu\text{m}$, $W = 8 \text{ mm}$.

Transistoren mit Molybdänoxid-beschichteten Elektroden

Die Kennlinien für Transistoren mit Molybdänoxid-beschichteten Elektroden zeigten nur eine geringe Hysterese (Abbildung 115). In der Ausgangskennlinie war im Anschaltbereich eine S-Form zu erkennen, was auf ein Injektionsproblem der Ladungsträger hinwies. Es wurde eine durchschnittliche Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu_{avg} = 0.0037 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und eine maximale von $\mu_{max} = 0.082 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt. Interessanterweise waren die Anschalt- und Schwellspannung ($U_{on,avg} = -11 \text{ V}$; $U_{Th,avg} = -46 \text{ V}$) im Vergleich zu den Transistoren mit Goldelektroden zu höheren Spannungen verschoben. Dies sprach ebenfalls für eine verschlechterte Ladungsträgerinjektion.

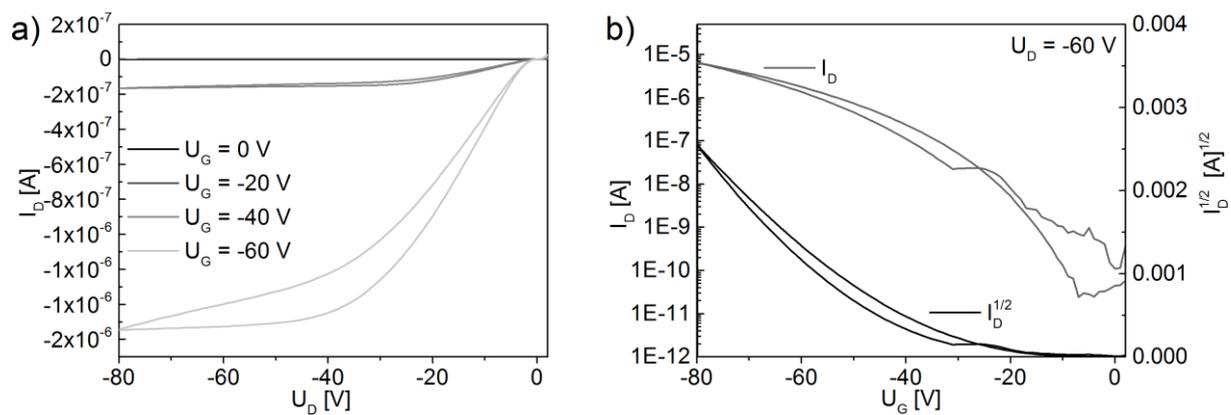


Abbildung 115: Beispielhafte Kennlinien für einen Glimmer-basierten Transistor mit Molybdänoxid-beschichteten Kontakten: a) Ausgangskennlinie; b) Transferkennlinie. $L = 37\ \mu\text{m}$, $W = 5\ \text{mm}$.

Vergleich mit OFETs auf Glassubstraten

Es wurde gezeigt, dass mit **D-OPPE** auf Glimmer funktionierende, flexible und lichtdurchlässige Transistoren gebaut werden können. Es zeigte sich jedoch auch, dass im Vergleich zu den OFETs auf Glassubstraten in Kapitel 4.4 eine etwas geringere Leistung vorgefunden wurde (Tabelle 12).

Tabelle 12: Transistorkenndaten der gemessenen **D-OPPE**-OFETs.

Kontakte	Substrat	maximale Beweglichkeit $\mu_{\text{sat,max}}$ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	gemittelte Beweglichkeit $\mu_{\text{sat,avg}}$ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	Schwell- Spannung $U_{\text{Th,avg}}$ [V]	Anschalt- Spannung $U_{\text{on,avg}}$ [V]	On/Off Verhältnis
Cr/Au	Glimmer	0.018	0.0064	-41	-6	10^4
MoO ₃ /Au/MoO ₃	Glimmer	0.0082	0.0043	-45	-11	10^4
Cr/Au	Glas (Kap. 4.5)	0.071	0.045	-29	-6	$10^5 - 10^6$
MoO ₃ /Au/MoO ₃	Glas (Kap. 4.5)	0.035	0.026	-27	-3	$10^4 - 10^5$

Die Bauteile wurden bis auf das Substrat identisch fertiggestellt, wodurch die Frage aufgeworfen wurde, was den Leistungsunterschied verursachte. Betrachtete man die Polarisationsmikroskop- und AFM-Aufnahmen der Filme, zeigte sich eine Differenz in der Filmmorphologie. Es wurden jeweils Transistorkanäle mit MoO₃-Kontakten auf Glas und auf Glimmer unter gekreuzten Filtern betrachtet (Abbildung 116). Auf Glas zeigte der **D-OPPE**-Film eine deutliche Polykristallinität, während auf Glimmer keine Struktur zu erkennen war. Zusätzlich waren beim Glimmer verschiedene Schichten zu erkennen, was für eine unsaubere Spaltung der Substrate sprach.

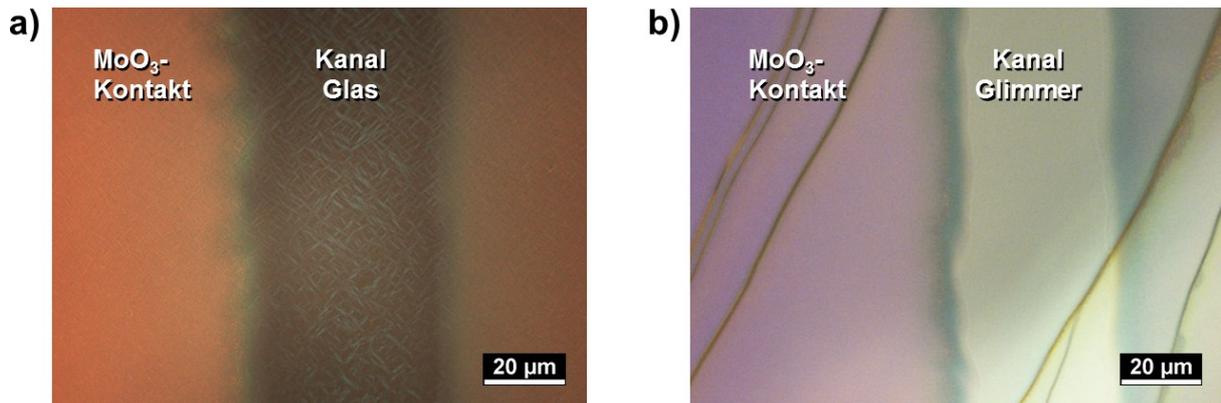


Abbildung 116: Mikroskopische Aufnahmen von Transistorstrukturen unter gekreuzten Filtern: a) Glassubstrat, b) Glimmersubstrat.

Eine nähere Betrachtung mit dem AFM zeigte einen deutlichen Unterschied in der Anordnung der **D-OPPE**-Stränge (Abbildung 117). Auf Glas lagerte sich das Polymer zu langen Bündeln zusammen, die eine Länge von mehreren Mikrometern besaßen (vgl. Kapitel 4.4.1). Auf Glimmer hingegen bildete das **D-OPPE** hochgeordnete, aber wesentlich kleinere Bereiche $<1 \mu\text{m}$ aus (vgl. Kapitel 4.3.2). Diese Bereiche waren in sich definiert und abgeschlossen und besaßen untereinander wenig Überlapp. Über die Korngrenzen hinweg fand daher nur ein geringerer Ladungsträgerfluss statt und es kam dadurch zu einer gesenkten Ladungsträgerbeweglichkeit. Mit einer Vergrößerung der in sich geschlossenen polykristallinen Bereiche könnte eine wesentlich bessere Transistorleistung erreicht werden.¹³³ Hierzu wäre es interessant das **D-OPPE** mit einem richtungsvorgebenden Prozess wie z.B. dem Zonengießverfahren (*zone-casting*) auf Glimmersubstrate aufzubringen.¹³⁴⁻¹³⁵

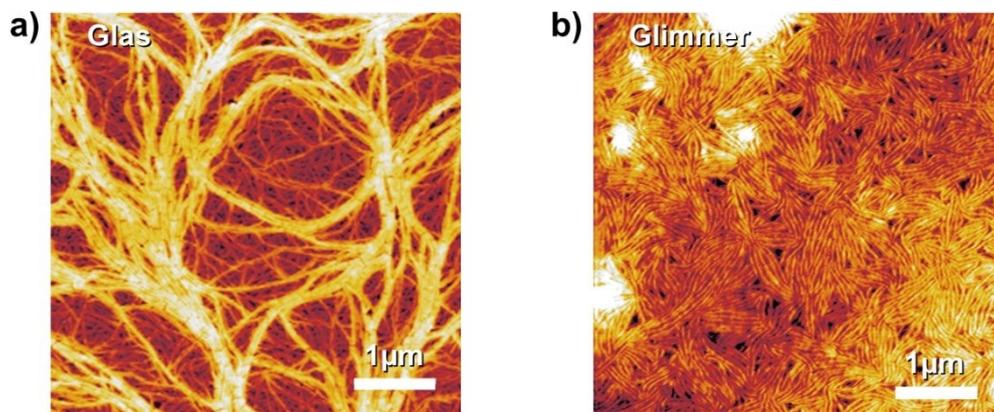


Abbildung 117: AFM-Aufnahmen vom getemperten **D-OPPE**-Film: a) Glassubstrat, b) Glimmersubstrat.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von Poly(*para*-phenylenethinylen)en (PPEs) im Hinblick auf ihre Anwendung in OFETs. Zuerst wurde die Synthese von unterschiedlichen, halbleitenden PPEs durchgeführt. Im nächsten Schritt erfolgten die Untersuchung und Optimierung der Filmmorphologie ausgewählter PPEs. Zuletzt wurde die OFET Architektur spezifisch angepasst. Auf diesem Weg konnten erfolgreich Transistoren hergestellt und die Korrelation zwischen Transistorleistung und PPE-Morphologie untersucht werden.

Dabei warf sich die Frage auf, ob für ein ‚perfektes‘, einheitliches PPE eine makroskopische Kristallisation des Filmes erreichbar wäre. Um dies zu überprüfen wurden definierte Oligo(*para*-phenylenethinylen)e (OPEs) dargestellt und ihre Morphologie im Festkörper und im Film untersucht.

Synthese der Poly(*para*-phenylenethinylen)e und ihre Eignung als Halbleiter

Zur Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von PPEs in OFETs wurden zunächst verschiedene literaturbekannte sowie -unbekannte Polymere über eine Sonogashira-Kupplung dargestellt. Die Wahl fiel auf sechs PPEs, die auf dem Baustein 1,4-Bis(dodecyloxy)benzol (**49**) basierten. Sie lassen sich in drei Gruppen klassifizieren: PPEs mit linearen Alkylseitenketten (**D-OPPE**¹¹⁴, **OD-D-OPPE**), PPEs mit verzweigten Seitenketten (**EtHex-D-OPPE**¹¹⁵, **Farn-D-OPPE**¹¹¹) und PPEs mit einer veränderten elektronischen Struktur (**BTD-D-OPPE**¹¹⁶⁻¹¹⁷, **Sty-D-OPPE**) (Abbildung 118).

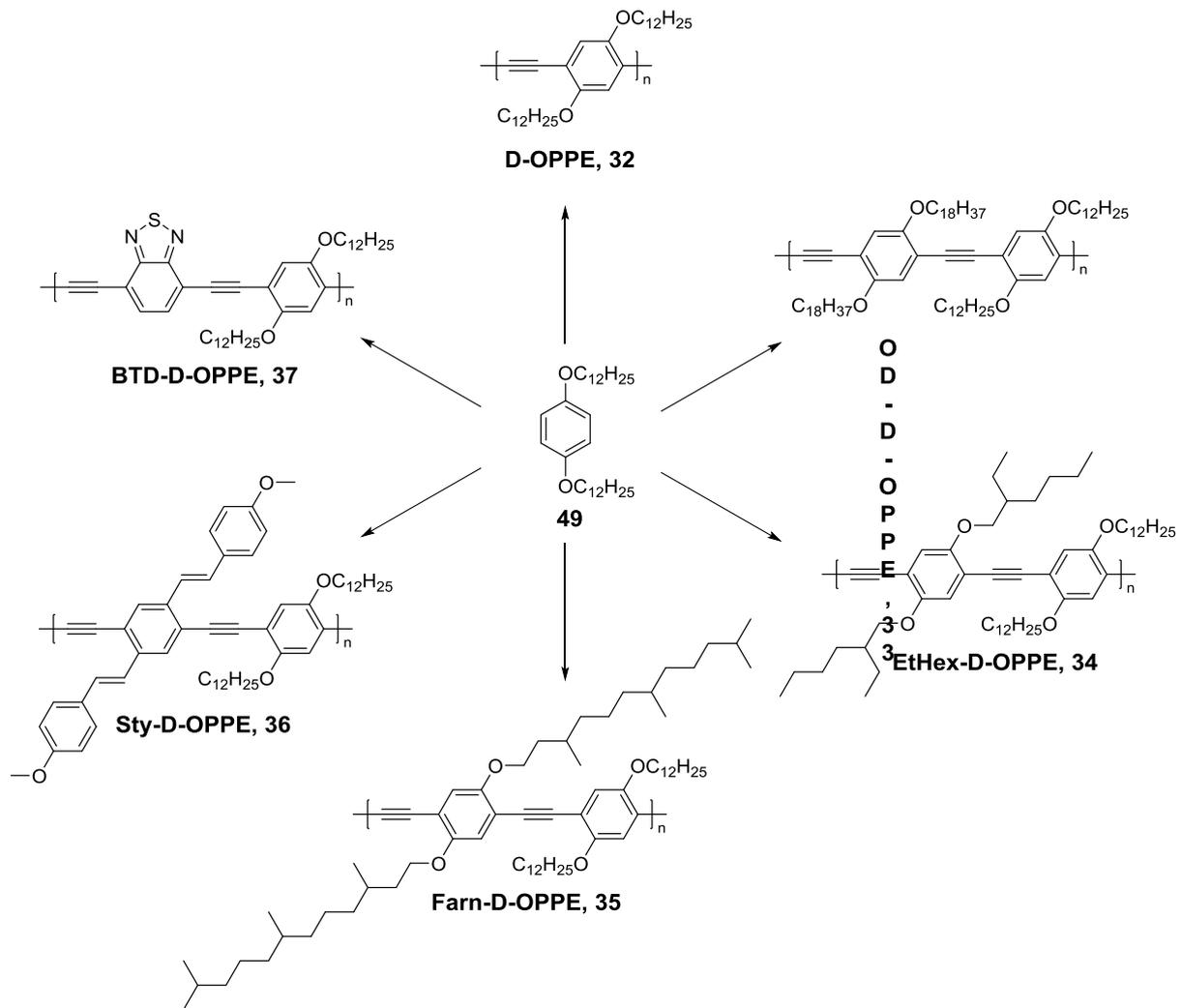


Abbildung 118: Strukturformeln der dargestellten PPEs.

Im Anschluss an die Synthese erfolgte eine erste Betrachtung der PPE-Filmmorphologien mit dem Polarisationsmikroskop sowie eine Überprüfung der Halbleitereigenschaften im OFET (Abbildung 115). Dabei zeigte sich bereits ein starker Zusammenhang zwischen der Struktur des PPEs, der Kristallinität des Filmes und der vorgefundenen Ladungsträgerbeweglichkeit. **D-OPPE** und **OD-D-OPPE** wiesen im Film eine deutliche Kristallisationstendenz auf, während **EtHex-D-OPPE**, **Farn-D-OPPE** und **BTD-D-OPPE** amorph vorlagen. Die linearen Seitenketten trugen somit signifikant zur Ordnung der Polymere bei. **Sty-D-OPPE** wies nur eine geringe Löslichkeit auf und wurde daher aus ungefilterter Lösung aufgeschleudert. Unter dem Mikroskop wurden nur Agglomerate anstatt eines Filmes vorgefunden.

Einhergehend mit der Kristallinität der Filme wurden für **D-OPPE** und **OD-D-OPPE** die höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen. Die nahezu amorphen Filme von **EtHex-D-OPPE** und **Farn-D-OPPE** zeigten eine wesentlich geringere Leistung im OFET mit $\mu_{\text{max}} = 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. **BTD-D-OPPE** und **Sty-D-OPPE** zeigten kein Transistorverhalten.

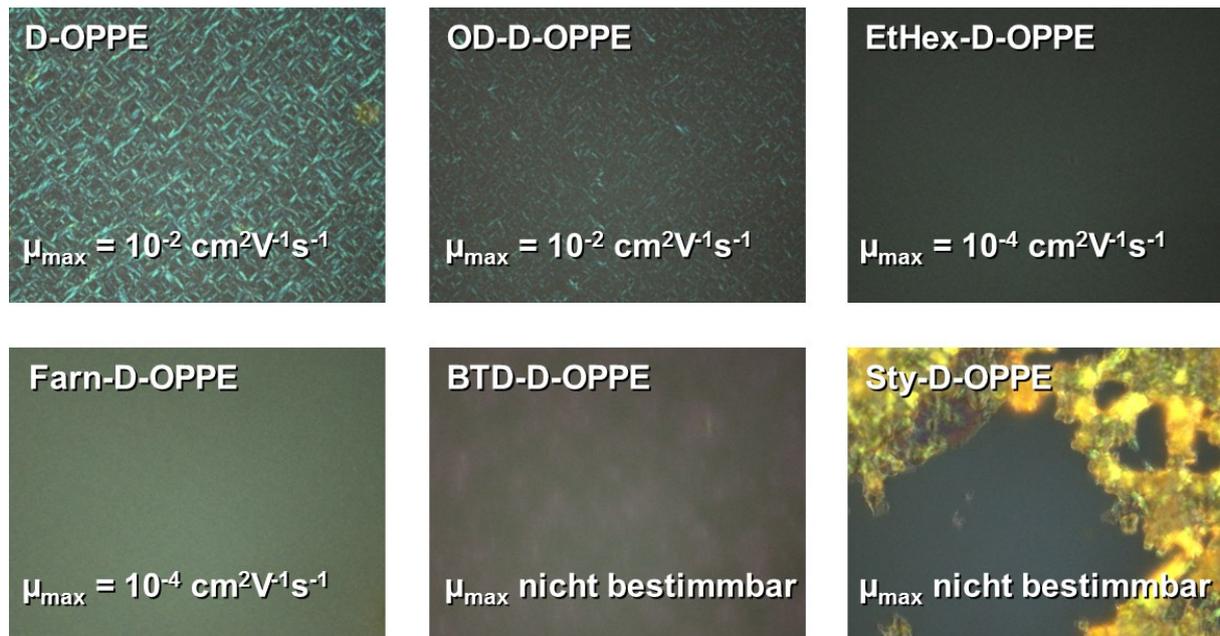


Abbildung 119: Polarisationmikroskopische Aufnahmen und Ladungsträgerbeweglichkeiten der bei 200 °C getemperten PPE-Filme.

Untersuchung und Optimierung der Morphologie im Film

Die Leistung eines OFETs steht im direkten Zusammenhang mit der Morphologie des Halbleiters. Umso höher die Ordnung bzw. die Kristallinität ist, umso effektiver findet der Ladungsträgertransport innerhalb des kristallinen Bereiches statt. Eine ausführliche Untersuchung des Filmes ist daher unerlässlich um die Transporteigenschaften im Transistor zu verstehen und zu optimieren. Das Hauptaugenmerk wurde auf **D-OPPE**, als Referenz für die anderen dargestellten PPEs, gelegt. Das Kristallisationsverhalten von **D-OPPE** wurde im Film in Abhängigkeit von der Temperatur und dem eingesetzten Substrat mit verschiedenen mikroskopischen Methoden sowie mit Röntgendiffraktometrie verfolgt. Zunächst erwies es sich als schwierig, größere kristalline Domänen zu erzeugen, durch eine Optimierung des Temperaturprogramms wurden jedoch hochgeordnete Filme generiert (Abbildung 120a). Es wurde ebenfalls eine Ausrichtung der Polymerstränge angestrebt, die im kleinen Maßstab mit Hilfe von Glimmersubstraten realisiert werden konnte (Abbildung 120b).

Am Beispiel von **OD-D-OPPE** konnte anschließend gezeigt werden, dass die für **D-OPPE** gefundenen Parameter wie der Temperprozess auf andere PPEs anwendbar sind um geordnete Filme zu erzeugen, insofern eine strukturelle Ähnlichkeit gegeben ist (Abbildung 121).

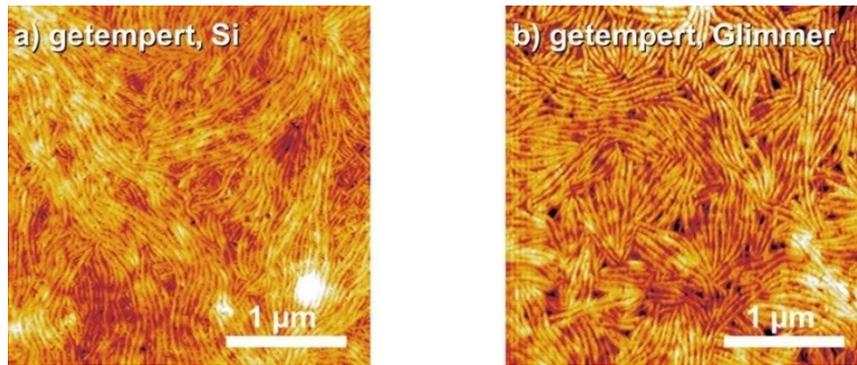


Abbildung 120: AFM-Aufnahmen von getemperten **D-OPPE**-Filmen: a) auf Silicium; b) auf Glimmer. Temperaturprogramm 200 °C/5 min, 180 °C/5 min.

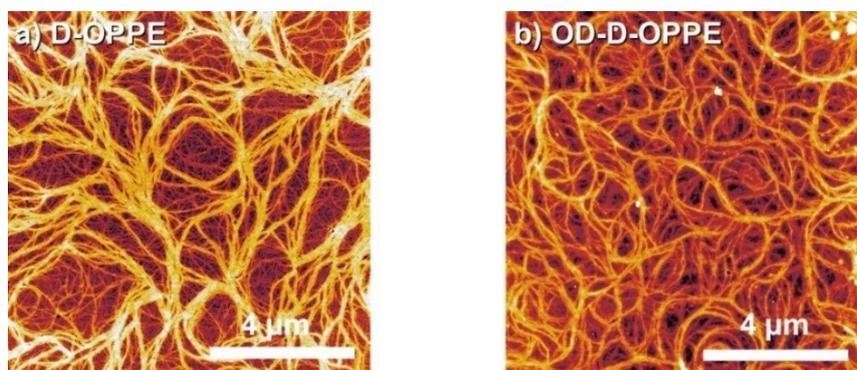


Abbildung 121: Vergleich der AFM-Aufnahmen von a) **D-OPPE** und b) **OD-D-OPPE**. Substrat Glas, Temperaturprogramm 200 °C/5 min, 180 °C/5 min.

Optimierung der Transistorarchitektur

Die gemessene Ladungsträgerbeweglichkeit organischer Halbleiter im Feldeffekttransistor ist keine intrinsische Eigenschaft, sondern ergibt sich aus dem Zusammenspiel der verschiedenen Komponenten. Somit spielt für die Optimierung von OFETs nicht nur die Verbesserung des Materials eine Rolle, sondern auch die Wahl von Substrat, Elektroden und Dielektrikum.

Es wurde beobachtet, dass **D-OPPE** sich im Film durch Tempern zu einem filigranen Netzwerk anordnete. Bei der Optimierung der OFETs zeigte sich in einem Kreuzvergleich, dass die Morphologie des **D-OPPEs** vom eingesetzten Kontaktmaterial beeinflusst wurde und dass die Konservierung der feinen Fadenstrukturen unerlässlich für eine gute Transistorleistung ist.

Für die in Abbildung 122 gezeigten OFETs mit Parylene C als Dielektrikum wurden die höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten gemessen. Die Transistoren mit Goldkontakten lieferten eine maximale Beweglichkeit von $\mu_{max,hole} = 0.071 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die Transistoren mit Molybdänoxid zeigten im Gesamten eine bessere Leistung mit einer niedrigen

Anschaltspannung ($U_{on,avg} = -3 \text{ V}$) und einer vernachlässigbaren Hysterese, die Ladungsträgerbeweglichkeit lag jedoch etwas geringer bei $\mu_{max,hole} = 0.035 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

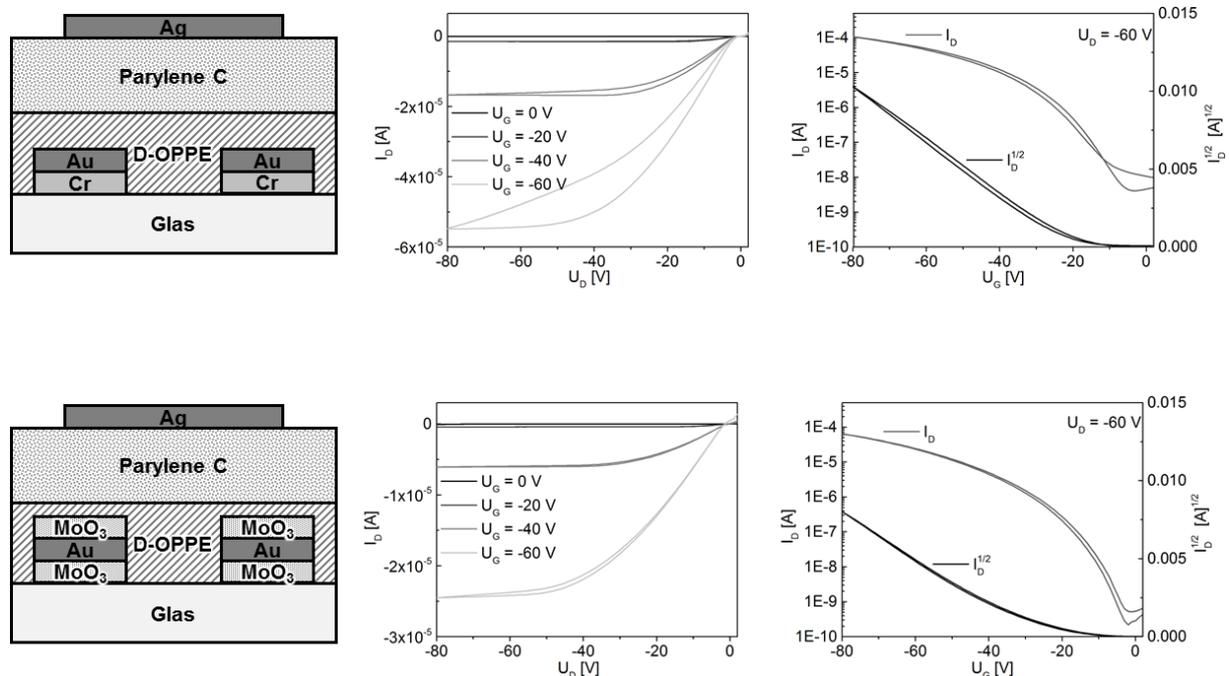


Abbildung 122: Schematische Zeichnungen der Transistoren sowie Ausgangs- und Transferkennlinien: oben) Goldkontakte; unten) Molybdänoxid-beschichtete Kontakte.

Mit dem selben Transistoraufbau wurde für **OD-D-OPPE** eine maximale Beweglichkeiten von $\mu_{max,hole} = 0.013 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erreicht. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Lennart Schleper wurde die Untersuchung dieser **OD-D-OPPE**-Transistoren fortgesetzt¹¹³ und es wurden Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $0.27 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ vorgefunden.

Synthese und Eigenschaften der Oligo(*para*-phenylenethinylen)e

Während der Durchführung der Polymeruntersuchungen zeichnete sich die Synthese von definierten Oligo(*para*-phenylenethinylen)e als interessantes heraus. Es wurden insgesamt vier OPEs über eine Sonogashira-Kupplung dargestellt (Abbildung 123). Das **D-OPPE Trimer** und **Pentamer** dienen als homolog zu **D-OPPE** und sollten vor allem auf ihre Anordnung im Festkörper und Film untersucht werden, sowie als Referenz für weitere OPEs dienen. Die **BTD** basierten Oligomere sollten es ermöglichen, zum einen strukturelle Einflüsse auf das Kristallisationsverhalten zu untersuchen, zum anderen sollten diese Donor-Akzeptor-Moleküle anstatt des **BTD-D-OPPEs** auf einen ambipolaren Ladungsträgertransport untersucht werden.

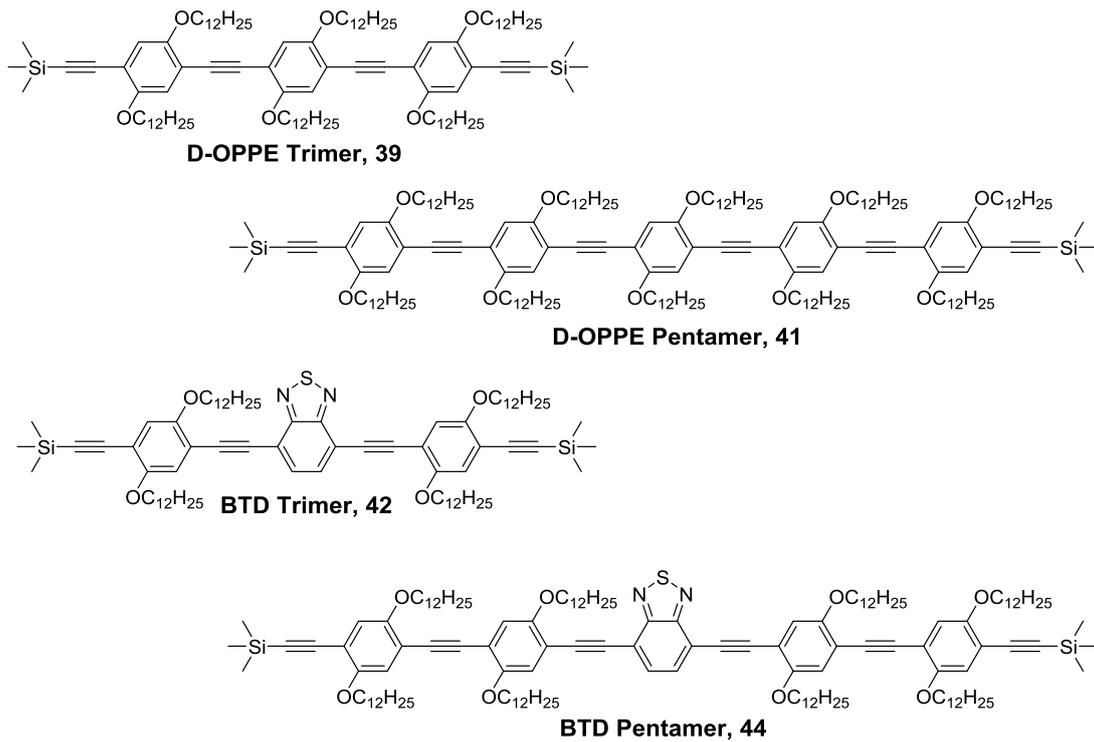


Abbildung 123: Strukturformeln der dargestellten OPEs.

Bei den OPEs wurde das Kristallisationsverhalten aus Lösung sowie im Film untersucht. Dabei zeigte sich interessanterweise, dass sich die OPEs bei der Selbstassemblierung aus Lösung zu äußerst spezifischen Partikeln anordnen (Abbildung 124). Während das **D-OPPE Trimer** und **Pentamer** analog zum Polymer fadenartige Strukturen und Netzwerke ausbildeten, kristallisierte das **BTD Trimer** in langen feinen Nadeln und das **BTD Pentamer** ordnete sich zu definierten, porösen Kugeln.

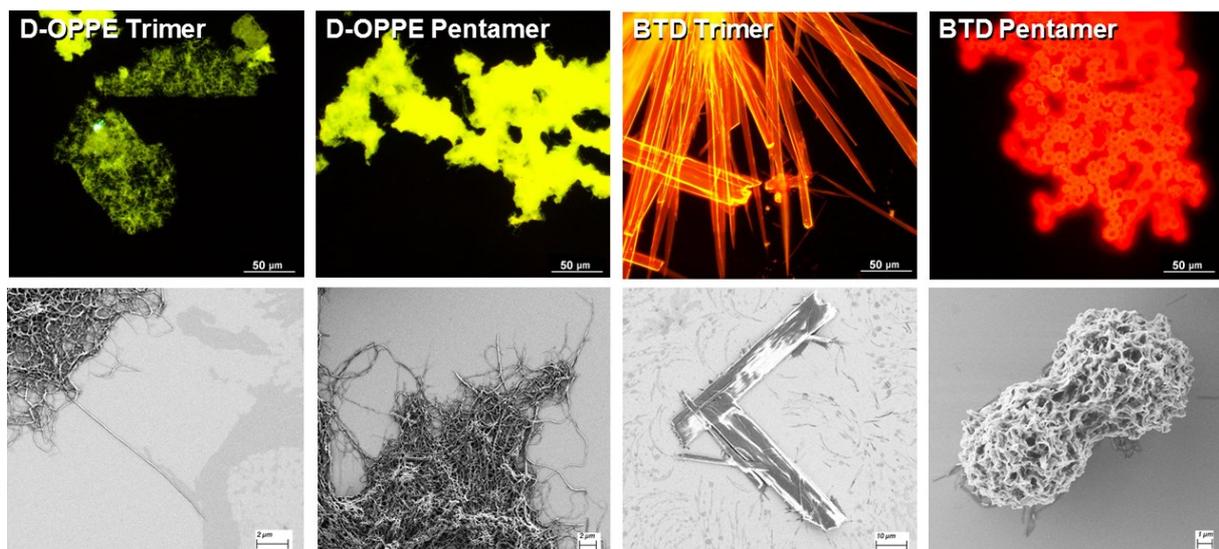


Abbildung 124: OPE-Partikel, die mittels Selbstassemblierung aus Lösung gewonnen wurden: oben Fluoreszenzmikroskopaufnahmen; unten SEM-Aufnahmen.

Im Film lagen das **D-OPPE Trimer**, **Pentamer** und **BTD Pentamer** amorph vor, während das **BTD Trimer** große kristalline Domänen zeigte (Abbildung 125). Die Halbleitereigenschaften der OPEs wurden im OFET getestet, wobei sich für das **D-OPPE Pentamer** und **BTD Trimer** ein, wenn auch geringes, Transistorverhalten im p-Kanal zeigte.



Abbildung 125: Polarisationsmikroskopaufnahmen von ungetemperten OPE-Filmen.

Es wurde versucht die Morphologie der OPE-Filme, analog zu den PPEs, durch Tempern zu beeinflussen bzw. im Optimalfall zu verbessern. Dabei zeigte sich eine deutliche Veränderung für das **D-OPPE Trimer**, **D-OPPE Pentamer** und **BTD Trimer**, während das **BTD Pentamer** weiterhin amorph vorlag (Abbildung 126). Interessanterweise zeigte das **D-OPPE Trimer** nach dem Tempern ein Transistorverhalten, dass **D-OPPE Pentamer** jedoch nicht mehr. Für das **BTD Trimer** zeigte sich wie zuvor eine geringe Funktion, während für das **BTD Pentamer** weiterhin keine Charakteristika gemessen werden konnten. Weitergehende Untersuchungen sind hier durchaus interessant und sind Bestandteil der laufenden Dissertation von Silke Koser.

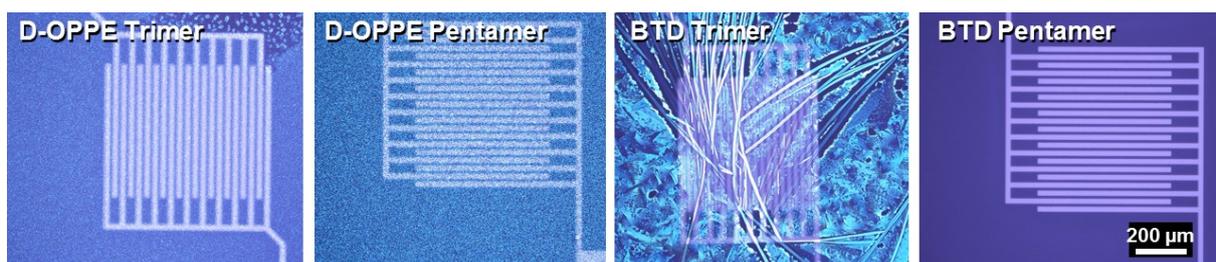


Abbildung 126: Polarisationsmikroskopaufnahmen von getemperten OPE-Filmen.

5.2 Ausblick

Die vorliegende Arbeit demonstriert, dass Poly(*para*-phenylenethinylene) eine durchaus attraktive und vielversprechende Polymerklasse für die Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren sind. Dank ihrer Vielseitigkeit durch die Einführung unterschiedlichster Funktionalitäten ist die Anwendung von PPEs nicht auf OFETs beschränkt, sondern lässt sich auf die gesamte organische Elektronik ausweiten. Die hier gewonnenen Erkenntnisse über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der PPEs und die etablierten Prozesstechniken bieten dabei eine Orientierung für zukünftige Anwendungen. Es warfen sich dabei ebenfalls neue Fragestellungen, sowohl auf der Ebene der Molekülstruktur, als auch in der Filmmorphologie und der Anwendung im Bauteil auf.

Es zeigte sich, dass für die Anwendung in OFETs vor allem PPEs mit linearen Seitenketten von Interesse sind, die eine hohe Kristallinität im Film aufweisen. Die hier eingesetzten Polymere **D-OPPE** und **OD-D-OPPE** wiesen im gesamten gute Eigenschaften auf. Sie besaßen jedoch durch die relativ langen, löslichkeitsvermittelnden Seitenketten ein großes Totvolumen, welches für den Ladungsträgertransport nicht zur Verfügung stand. Es stellt sich die Frage, ob dieses reduziert werden kann bei Erhalt der Löslichkeit und der Kristallinität im Film.

Des Weiteren wurde zwar eine deutliche Erhöhung der Ordnung im **D-OPPE**-Film erzeugt, jedoch wurde das gezielte Ausrichten der Polymerstränge nur in einem kleinen Maßstab erfolgreich durchgeführt. Durch eine passende Orientierung der Polymerstränge im OFET könnte die Ladungsträgerbeweglichkeit um Größenordnungen erhöht werden. Entsprechend sind fortführende Untersuchungen mit gerichteten Substraten, sowie auch die Verwendung anderer Prozesse wie z.B. Zonengießverfahren (*zone-casting*) durchaus vielversprechend.

Für die Oligo(*para*-phenylenethinylene) wurde ein äußerst interessantes Kristallisationsverhalten aus Lösung sowie im Film beobachtet. Eine nähere Untersuchung mit Augenmerk auf die Korrelation zu den homologen PPEs würde eine Fülle an Informationen liefern. Des Weiteren zeigte sich ein Transistorverhalten. Die OPEs bieten hier unter anderem die Möglichkeit, den Ladungsträgertransport an definierten Einheiten zu untersuchen und ebenfalls mit den entsprechenden Polymeren zu vergleichen.

6 Experimenteller Teil / Experimental Section

6.1 General Information

All non-aqueous reactions were carried out in oven-dried and further heatgun dried glassware under nitrogen atmosphere using Schlenk-techniques. Dry solvents like dichloromethane, tetrahydrofuran, toluene and diethyl ether were taken from a solvent purification system MB SPS-800 with drying columns.

Chemicals and Solvents: Chemicals used for syntheses were purchased from Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH (Seelze, Germany). Commercial reactants were obtained in 97% purity or better and were used without further purification if not mentioned otherwise. All used monomer units were synthesized in the Bunz group, University of Heidelberg.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra: ^1H NMR spectra were recorded at room temperature on the following spectrometers: 300 MHz: Bruker AC-300 or Bruker DRX-300 (600er?). Unless stated otherwise all spectra were recorded in deuteriochloroform. Chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm) and are given relative to the deuterated solvent as internal standard. Coupling constants J are given in Hertz (Hz). The following abbreviations were used throughout: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quin = quintet, m = multiplet, dd = double doublet, br = broad.

^{13}C NMR spectra were recorded at room temperature on the following spectrometer: 75 MHz: Bruker AC-300. Unless stated otherwise all spectra were recorded in deuteriochloroform and calibrated to the signal of CDCl_3 (central line of triplet: $\delta\text{C} = 77.00$).

UV-Vis and Fluorescence Spectroscopy: Absorption spectra were recorded on a Jasco UV-Vis V-660 or Jasco UV-Vis V-570 Spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded on a Jasco FP-6500 Spectrofluorometer.

Mass Spectra (MS) and High-Resolution Mass Spectra (HR-MS): High resolution mass spectra were recorded by the University of Heidelberg Mass Spectrometry Facility under the direction of Dr. J. Gross. All methods were recorded using the following instruments:

Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR (MALDI). Ionization processes and mol peaks were given.

Gel Permeation Chromatography (GPC): Measurements were performed using a JASCO RI-2031 Plus, equipped with a Jasco UV-2075 UV-detector and a Jasco RI-2031 refractometer, versus a polystyrene standard. Data was processed using PSS WinGPC Unity software to get the number average molar mass (M_n), mass average molar mass (M_w) and polydispersity indices (M_w/M_n).

Chromatography: Flash column chromatography was carried out using silica gel S (32-62 μm) purchased from Machery-Nagel GmbH & Co. KG. Thin layer chromatography (TLC) was performed using Polygram® Sil G/UV254 silica gel laminated polyester sheets from Machery-Nagel GmbH & Co. KG. Detection was carried out using short wave UV light (254 nm and 366 nm).

Polarized Microscope: Bright field, dark field and cross polarized images were recorded on a Nikon Eclipse LV100POL microscope with included camera. The pictures were processed with the Nikon NIS-Elements software 3.21.00.

Fluorescence Microscopy: Bright field and fluorescence images were recorded on a Fluorescence Microscope with included camera. (Yamamoto Group, University of Tsukuba)

Thermogravimetric Analysis/Differential Scanning Calorimetry: All measurements were carried out on a Mettler-Toledo TGA/DSC1 instrument with a TGA/DSC-Sensor 1100 equipped with a MX1 balance (Mettler-Toledo) and a GC100 gas control box for nitrogen supply. Heating scans of the polymers were obtained under a nitrogen-atmosphere at a heating rate of 10 K/min.

Atomic Force Microscopy:

Tapping mode measurements of the sample morphology were conducted either on a Nanoscope IV (Heidelberg University) or on a Nanocute (SII NanoTechnology Inc., Tsukuba University) under ambient conditions.

To process the recorded data Gwyddion (ver. 4.21) was used. Detailed information about the processing is given in chapter 6.5.

Scanning Electron Microscopy (SEM): All measurements were carried out with a Zeiss Ultra55 (Schröder Group, University of Heidelberg). For the detection of secondary electrons an inLens as well as a laterally placed Everhart-Thornley detector was used. Backscattered electrons were detected with an Energy selective Backscattered (EsB) Detector. All measurements were taken with the Zeiss SmartSEM® V05.04 software.

Transmission electron microscopy (TEM): All measurements were carried out by Anne Kast (Schröder Group, University of Heidelberg), with a transmission electron microscope (TEM, Kronos – Zeiss Libra 200MC) operated at 60 kV (Schröder Group, University of Heidelberg). Sample preparation is described in chapter 6.4. The sample was cooled with liquid nitrogen to minimize the damage to the film during measurements.

Profilometry: The thicknesses and rough profiles of organic as well as inorganic layers were measured by a Bruker DekTak XT profilometer. A diamond tipped stylus with 2 μm tip was used for all measurements. To acquire the layer thickness a small incision with a sharp tip was made.

Thin Film X-Ray Diffraction: XRD measurements in film were carried out with a Rigaku 600 Miniflex system equipped with a Cu(K α) source. (Yamamoto Group, University of Tsukuba)

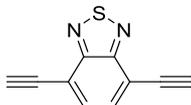
For heated measurements, the instrument was equipped with a heat stage, which could be programmed for specific temperatures.

Measurement of Devices: Current voltage characterization was performed in a nitrogen filled glovebox with a Keithley 4200-SCS semiconductor parametric analyser. To measure the transistor characteristics the *S/D/G* electrodes were contacted with gold coated needles and the respective voltage was applied. The source electrode was always grounded ($U_s = 0\text{V}$).

Melting points M_p : Melting points were determined in open glass capillaries with a Melting Point Apparatus MEL-TEMP (Electrothermal, Rochford, UK) and are not corrected.

6.2 Synthesis of Oligomers

4,7-diethynyl-2,1,3-benzothiadiazole (26)

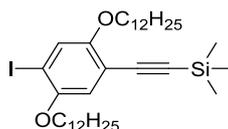


4,7-bis(trimethylsilylethynyl)-2,1,3-benzothiadiazole (500 mg, 1.22 mmol) was dissolved in 112 mL of a degassed THF/MeOH/5N NaOH solution (100:45:2). The reaction mixture was stirred overnight (16 h). The mixture was concentrated by rotary evaporation. The precipitate was filtered off and washed with methanol and water. The crude product was recrystallized from methanol to yield the desired compound as orange, light-sensitive needles (214 mg, 1.16 mmol, 76%).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.77 (s, 2H), 3.69 (s, 2H).

Analytical data was in accordance with literature.^{136 112}

((2,5-bis(dodecyloxy)-4-iodophenyl)ethynyl)trimethylsilane (38)

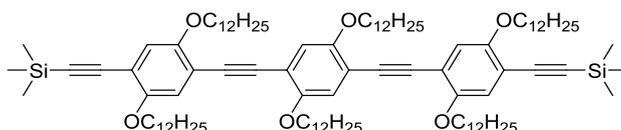


In a two neck flask purged with Nitrogen, 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-diiodobenzene (2.5 g, 3.58 mmol), CuI (34.1 mg, 179 μmol), and Pd(PPh_3) $_2\text{Cl}_2$ (126 mg, 179 μmol) were dissolved in 80 mL of toluene/piperidine (1:1). (Trimethylsilyl)acetylene (352 mg, 3.58 mmol) was added dropwise to the reaction using a syringe. The mixture was stirred in a nitrogen atmosphere at room temperature for 16 h. Completion of the reaction was monitored by TLC. The solvent was removed by vacuum rotary evaporation; colorless oil was separated from starting material and by-product by column chromatography using silica gel with PE/DCM = 1:1 as eluent. Yield 1.09 g, 1.63 mmol, 46%.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.25 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 3.93 (td, $J = 6.4$ Hz; 0.96 Hz, 4H), 1.85-1.73 (m, 4H), 1.55-1.23 (m, 36H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H), 0.25 (s, 9H).

Analytical data was in accordance with literature.¹³⁷

1,4-Bis(4-trimethylsilylethynyl-2,5-di(dodecyloxy)-phenyl-1-ethynyl)-2,5-di(dodecyloxy)benzene (39)

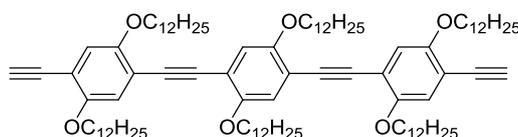


To a degassed solution of THF and triethylamine (1:1, 10 mL), **24** (222 mg, 449 μmol), **38** (600 mg, 897 μmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (15.7 mg, 22.4 μmol) and CuI (4.3 mg, 22.4 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 days. The yellow solution was precipitated in 100 mL methanol to give a bright yellow powder (648 mg, 411 μmol , 92 %).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 6.99 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 6.94 (s, 2H), 4.05-3.94 (m, 12H), 1.90-1.75 (m, 12H), 1.55-1.22 (m, 108H), 0.92-0.85 (m, 18H), 0.27 (s, 18H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 154.2, 153.4, 153.3, 117.4, 117.2, 116.9, 114.5, 114.2, 113.6, 101.2, 100.1, 91.5, 91.4, 69.6, 69.4, 31.9, 30.0, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 14.1, -0.3; MS (MALDI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{104}\text{H}_{175}\text{O}_6\text{Si}_2$ 1576.288, found 1576.284, correct isotope distribution.

Analytical data was in accordance with literature.¹²¹

1,4-Bis(1,4-diethynyl-2,5-di(dodecyloxy)phenyl)-2,5-di(dodecyloxy)benzene (40)

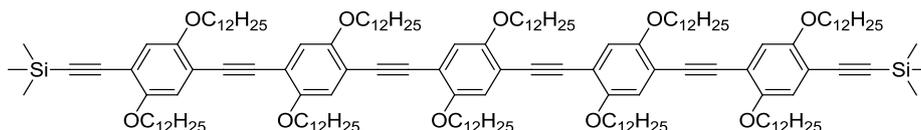


39 (550 mg, 349 μmol) was dissolved in 22 mL of a degassed mixture of 5 N NaOH/methanol/THF (2:45:100). The reaction was heated up to 40 °C and stirred for 3 h. After cooling down the reaction was extracted with DCM. The combined organic phases were dried with magnesium sulfate. After filtration, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in little toluene and precipitated in ethanol to give a yellow powder (470 mg, 328 μmol , 94 %).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.01 (s, 2H), 6.99 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 4.05-3.94 (m, 12H), 3.34 (s, 2H), 1.90-1.75 (m, 12H), 1.55-1.22 (m, 108H), 0.91-0.85 (m, 18H).

Analytical data was in accordance with literature.¹²¹

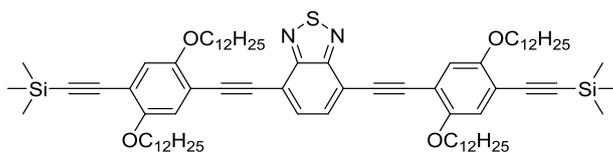
D-OPPE Pentamer (41)



To a degassed solution of THF and triethylamine (1:1, 8 mL), **40** (161 mg, 112 μmol), **38** (150 mg, 225 μmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (3.16 mg, 4.50 μmol) and CuI (0.86 mg, 4.50 μmol) were added. The reaction mixture was heated up until the educts were completely dissolved and then stirred at room temperature for 1 day. The yellow solution was precipitated in 50 mL ethanol to give a yellow-orange product (284 mg, 112 μmol , 100 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.02-6.98 (m, 6H), 6.96 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 4.05-4.00 (m, 16H), 3.97 (t, $J = 6.33$ Hz, 4H), 1.83-1.77 (m, 20H), 1.54-1.42 (m, 20H), 1.39-1.22 (m, 160H), 0.91-0.85 (m, 30H), 0.27 (s, 18H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 154.5, 153.8, 153.6, 117.7, 117.5, 117.2, 114.9, 114.6, 114.6, 114.5, 113.9, 91.9, 91.9, 91.7, 69.9, 69.7, 32.2, 30.0, 30.0, 30.0, 29.9, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.4, 26.3, 26.3, 26.3, 23.0, 14.4, 0.3; MS (MALDI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{168}\text{H}_{279}\text{O}_{10}\text{Si}_2$ 2514.089, found 2514.893, correct isotope distribution.

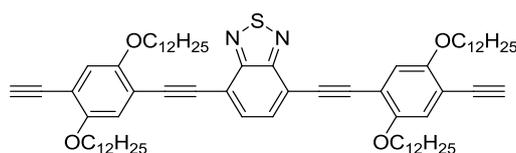
4,7-bis((2,5-bis(dodecyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (42)



To a degassed solution of toluene and triethylamine (1:1, 10 mL), **28** (50 mg, 271 μmol), **38** (363 mg, 543 μmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (4.76 mg, 6.79 μmol) and CuI (1.29 mg, 6.79 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 4 days. The orange solution was precipitated in 100 mL ethanol to give a bright orange powder (328 mg, 259 μmol , 95 %).

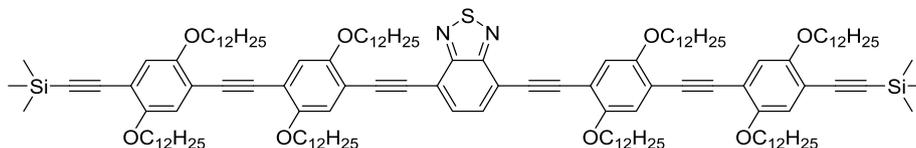
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.68 (s, 2H), 7.00 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 4.01-3.90 (dt, J = 16.41 Hz; 6.46 Hz, 8H), 1.89-1.69 (m, 8H), 1.55-1.12 (m, 72H), 0.85-0.76 (m, 12H), 0.20 (s, 18H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 154.4, 154.2, 154.0, 132.3, 117.3, 117.1, 114.8, 113.5, 101.1, 100.7, 94.3, 90.8, 69.7, 69.7, 31.9, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.4, 29.4, 29.4, 26.1, 22.7, 14.1, 1.01; MS (MALDI): m/z [M]⁺ calcd for C₈₀H₁₂₄N₂O₄SSi₂ 1264.882, found 1264.875, correct isotope distribution.

4,7-bis((2,5-bis(dodecyloxy)-4-(ethynyl)phenyl)ethynyl)-benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**43**)



42 (150 mg, 119 μmol) was dissolved in 6 mL of a degassed mixture of 5 N NaOH/methanol/THF (2:45:100). The reaction was stirred at r.t. over night. The reaction was extracted with DCM. The combined organic phases were dried with magnesium sulfate. After filtration, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in little toluene and precipitated in ethanol to give an orange powder (110 mg, 98 μmol , 83 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.78 (s, 2H), 7.12 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 4.09-4.01 (m, 8H), 3.38 (s, 2H), 1.95-1.78 (m, 8H), 1.63-1.19 (m, 72H), 0.93-0.83 (m, 12H).

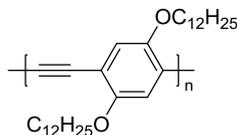
BTD Pentamer (44)

To a degassed solution of toluene and triethylamine (1:1, 6 mL), **43** (100 mg, 89.1 μmol), **38** (119 mg, 178 μmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (3.13 mg, 4.46 μmol) and CuI (0.85 mg, 4.46 μmol) were added. The reaction mixture was stirred overnight at 50 °C. The dark red solution was precipitated in 200 mL ethanol to give a red metallic product (110 mg, 50 μmol , 56 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.78 (s, 2H), 7.13 (s, 2H), 7.04 (s, 2H), 6.97 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 4.09-3.98 (m, 16H), 1.95-1.78 (m, 16H), 1.62-1.49 (m, 16H), 1.40-1.20 (m, 128), 0.90-0.85 (m, 24H), 0.28 (s, 18H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 154.4, 154.1, 154.1, 153.4, 153.3, 132.4, 132.2, 117.5, 117.4, 117.3, 117.1, 116.9, 116.8, 115.2, 114.4, 113.8, 113.1, 101.1, 100.2, 94.5, 92.0, 91.4, 90.9, 69.8, 69.7, 69.6, 69.6, 69.4, 31.9, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.5, 29.5, 29.4, 29.4, 29.4, 29.3, 29.3, 29.1, 26.1, 26.1, 26.0, 25.9, 25.9, 22.7, 14.1, 1.0; MS (MALDI): m/z $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{144}\text{H}_{228}\text{N}_2\text{O}_8\text{SSi}_2$ 2202.6798, found 2202.664, correct isotope distribution.

6.3 Synthesis of PPEs

Didodecyloxy-PPE (D-OPPE, 32)

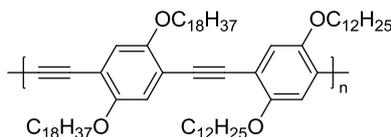


1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-diiodobenzene (567 mg, 812 μmol , 1 eq), 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-diethynylbenzene (402 mg, 812 μmol , 1 eq), copper iodide (619 μg , 3.25 μmol , 0.004 eq) and bis(triphenylphosphine)palladium(II)-dichloride (1.14 mg, 1.62 μmol , 0.002 eq) were added to a degassed solution of toluene and piperidine (1:1, 8 mL). The reaction mixture was stirred at 80 °C for 72 h. After cooling to room temperature, (E)-*N,N*-diethyl-2-phenyldiazene-carbothioamide was added to remove palladium residue. The solvent was crudely removed *in vacuo* and the concentrated solution was added to methanol. The precipitate was obtained by filtration and washed with methanol. The pure product was gained as bright orange powder (623 mg, 664 μmol , 82 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.31 (s, end group), 7.04-6.98 (m, 2H), 6.91 (s, end group), 4.06-3.93 (m, 4H), 1.90-1.80 (m, 4H), 1.58-1.49 (m, 4H), 1.40-1.23 (m, 32H), 0.88 (br t, $J = 6.4$ Hz, 6H); GPC (polystyrene): $M_n = 1.6 \times 10^4$ g/mol, $P_n = 32$, $M_w/M_n = 2.36$.

Analytical data was in accordance with literature.

Diocetadecyloxy-didodecyloxy-PPE (OD-D-OPPE, 33)

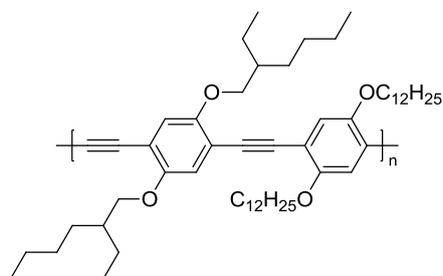


1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-diiodobenzene (421 mg, 603 μmol , 1 eq), 1,4-bis(octadecyloxy)-2,5-diethynylbenzene (400 mg, 603 μmol , 1 eq), copper iodide (460 μg , 2.41 μmol , 0.004 eq) and bis(triphenylphosphine)palladium(II)-dichloride (847 μg , 1.21 μmol , 0.002 eq) were added to a degassed solution of toluene and piperidine (1:1, 8 mL). The reaction mixture was stirred at 80 °C for 120 h. After cooling to room temperature, (E)-*N,N*-

diethyl-2-phenyldiazene-carbothioamide was added to remove palladium residue. The solvent was crudely removed *in vacuo* and the concentrated solution was added to methanol. The precipitate was obtained by filtration and washed with methanol. **33** was obtained as a dark orange solid (205 mg, 185 μmol , 31 %).

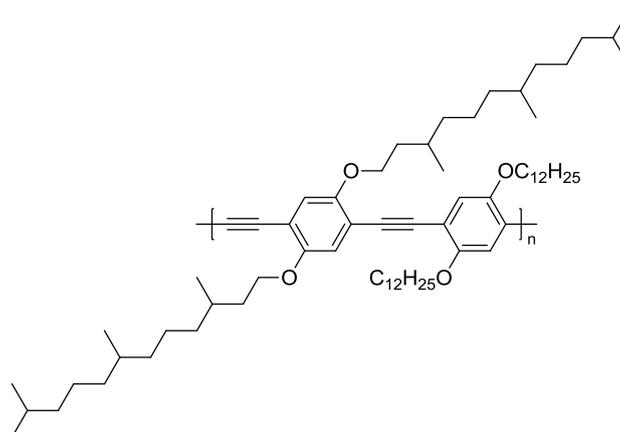
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.01 (s, 4H), 4.09-3.90 (m, 8H), 1.87-1.83 (m, 4H), 1.55-1.47 (m, 18H), 1.38-1.33 (m, 8H), 1.30-1.21 (m, 74H), 0.88-0.85 (m, 12H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 153.6, 129.1, 117.3, 114.3, 91.8, 69.7, 32.0, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 26.1, 22.8, 14.2, 1.1; GPC (polystyrene): $M_n = 9.7 \times 10^3$ g/mol, $P_n = 9$, $M_w/M_n = 2.84$.

Diethylhexyloxy-didodecyloxy-PPE (EtHex-D-OPPE, **34**)



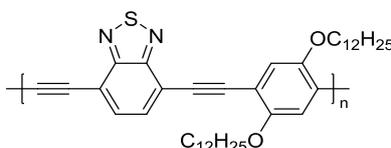
1,4-bis(ethylhexyloxy)-2,5-diiodobenzene (489 mg, 834 μmol , 1 eq), 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-diethynylbenzene (412 mg, 834 μmol , 1 eq), copper iodide (635 μg , 3.33 μmol , 0.004 eq) and bis(triphenylphosphine)palladium(II)-dichloride (1.17 mg, 1.67 μmol , 0.002 eq) were added to a degassed solution of toluene and piperidine (1:1, 8 mL). The reaction mixture was stirred at 80 $^\circ\text{C}$ for 72 h. After cooling to room temperature, (E)-N,N-diethyl-2-phenyldiazene-carbothioamide was added to remove palladium residue. The solvent was crudely removed *in vacuo* and the concentrated solution was added to methanol. **34** was obtained as dark-orange fibers (158 mg, 191 μmol , 23 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.00 (s, 4H), 4.04-3.91 (m, 8H), 1.85-1.83 (m, 4H), 1.58-1.49 (m, 12H), 1.38-1.20 (m, 40H), 1.00-0.95 (m, 6H), 0.88-0.85 (m, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 153.9, 153.7, 117.5, 117.1, 114.5, 91.9, 72.2, 69.8, 39.8, 32.1, 30.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.3, 26.1, 24.2, 23.2, 22.8, 14.2, 11.4; GPC (polystyrene): $M_n = 1.39 \times 10^4$ g/mol, $P_n = 17$, $M_w/M_n = 2.73$.

Difarnesanyloxy-didodecyloxy-PPE (Farn-D-OPPE, 35)

1,4-bis(farnesanyloxy)-2,5-diiodobenzene (410 mg, 523 μmol , 1 eq), 1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-diethynylbenzene (259 mg, 523 μmol , 1 eq), copper iodide (400 μg , 2.10 μmol , 0.004 eq) and bis(triphenylphosphine)-palladium(II)-dichloride (735 μg , 1.05 μmol , 0.002 eq) were added to a degassed solution of toluene and piperidine (1:1, 5 mL). The reaction mixture was stirred at 70 °C. After 20 h 3 mL toluene/piperidine (1:1) was added. The reaction mixture was stirred at 70 °C for additional 72 h. After cooling down to room temperature (E)-N,N-diethyl-2-phenyldiazene-carbothioamide was added to remove palladium residue. The solvent was crudely removed *in vacuo* and the concentrated solution was added to methanol. The precipitate was obtained by filtration and washed with methanol. **35** was obtained as yellow-orange fibers (477 mg, 467 μmol , 89 %).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.02-7.01 (m, 4H), 4.06-4.03 (m, 8H), 1.87-0.98 (m, 84H), 0.88-0.82 (m, 24H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 153.5, 117.1, 69.6, 68.1, 39.4, 37.4, 36.3, 32.8, 31.9, 30.1, 29.7, 29.5, 29.4, 27.9, 26.0, 24.8, 24.4, 22.7, 22.6, 19.9, 19.66, 14.15; UV-Vis λ_{max} (film): 476 nm; Fluorescence λ_{max} (film): 536 nm; GPC (polystyrene): $M_n = 1.32 \times 10^5$ g/mol, $P_n = 130$, $M_w/M_n = 6.15$.

Benzothiadiazole-didodecyloxy-PPE (BTD-D-OPPE, 36)

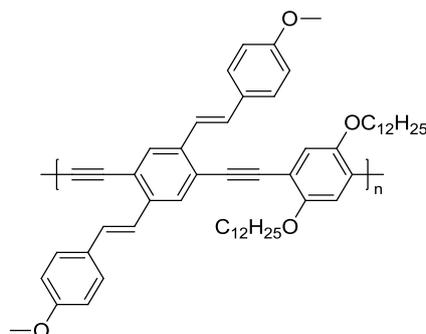
1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-diiodobenzene (758 mg, 1.09 mmol, 1 eq), 1,4-thiadiazol-2,5-diethynylbenzene (200 mg, 1.09 mmol, 1 eq), copper iodide (827 μg , 4.34 mol, 0.004 eq) and bis(triphenylphosphine)palladium(II)-dichloride (1.52 mg, 2.17 μmol , 0.0023 eq) were added to a degassed solution of toluene and piperidine (1:1, 8 mL). The reaction mixture was stirred at 80 °C for 120 h. After cooling to room temperature, (E)-N,N-diethyl-2-phenyldiazene-carbothioamide was added to remove palladium residue. The solvent was crudely removed in vacuo and the concentrated solution was added to methanol. The precipitate was obtained by filtration and washed with methanol. **36** was obtained as a dark metallic solid (580 mg, 925 μmol , 85 %).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.88-7.71 (m, 2H), 7.16-7.13 (m, 2H), 4.14-3.98 (m, 4H), 1.95-1.79 (m, 4H), 1.36-1.13 (m, 36H), 0.88-0.84 (m, 6H); GPC (polystyrene): $M_n = 4.1 \times 10^3$ g/mol, $P_n = 7$, $M_w/M_n = 1.53$.

The ^{13}C NMR spectrum of the oligomer mixture could not be interpreted.

*Analytical data was in accordance with literature.*¹¹⁶

Bis(vinyl-3-methoxyphenyl)-didodecyloxy-PPE (Sty-D-OPPE, **37**)



1,4-bis(dodecyloxy)-2,5-diiodobenzene (330 mg, 673 μmol , 1 eq), 1,4-bis(vinyl-3-methoxyphenyl)-2,5-diethynylbenzene (400 mg, 673 μmol , 1 eq), copper iodide (513 μg , 2.69 μmol , 0.004 eq) and bis(triphenylphosphine)palladium(II)-dichloride (945 μg , 1.35 μmol , 0.002 eq) were added to a degassed solution of toluene and piperidine (1:1, 13 mL). The reaction mixture was stirred at 70 °C for 120 h. After cooling to room temperature, (E)-N,N-diethyl-2-phenyldiazene-carbothioamide was added to remove palladium residue. The solvent was crudely removed in vacuo and the concentrated solution was added to

methanol. The precipitate was obtained by filtration and washed with methanol. **37** was obtained as a dark orange solid (579 mg, 671 μmol , 99 %).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.93-7.91 (m, 2H), 7.69-7.51 (m, 8H), 7.14-7.09 (m, 2H), 6.94-6.91 (m, 4H), 4.10-4.07 (m, 4H), 3.86-3.83 (m, 6H), 1.78-1.76 (m, 4H), 1.28-1.09 (m, 36H), 0.89-0.84 (m, 6H); GPC (polystyrene): $M_n = 2.8 \times 10^3$ g/mol, $P_n = 3$, $M_w/M_n = 1.71$.

A ^{13}C NMR spectrum could not be obtained due to poor solubility of the polymer.

6.4 Preparation of thin films and OFETs

Overview, all used substrates:

- Microscope slides (Menzel-Gläser, Braunschweig, Germany, type “thermo scientific” ISO standard 8037/1)
- Precision glass substrates (Präzisions Glas & Optik GmbH (Iserlohn, Germany))
- IPMS devices (Generation 4, Fraunhofer-Institut Photonische Mikrosysteme, Dresden)
- Silicon wafer and Silicon/silicon oxide wafer
- Mica substrates (The Nilaco Corporation, Tokyo Ginza, $\epsilon_r(1 \text{ MHz}) = 6-9$)

General cleaning procedure for all substrates: Glass, Si and Si/SiO₂ substrates were first polished and then sonicated in acetone (10 min) and isopropanol (10 min). Between each step all substrates were rinsed with the corresponding solvent and dried with compressed air. With prepatterned IPMS substrates (see next section for detailed information) the polishing step was omitted, instead an additional acetone (10 min) sonication step was added to remove the protective layer.

Contact Patterning: A MINI-Coater (Tetra, Frankfurt, Germany) inside a nitrogen glovebox system was used for applying all metal electrodes, which allowed a handling of the substrates in an inert atmosphere. Transistor contacts were patterned by utilizing stainless steel shadow masks, thermally evaporating the respective metals and metal oxides. If not stated otherwise, the samples were rotated to minimize shadowing effects and batch to batch variance. The evaporation rate was monitored with two independent quartz crystal microbalances. The evaporator was equipped with three sources which allowed to evaporate up to three different substances in one run.

Shadow masks for contacts, gate and a finished substrate in bottom contact/top gate configuration are shown in Abbildung 127. The finished device consists of 12 transistors. The upper row having an active channel with the width $W = 5 \text{ mm}$ and length of roughly $L = 10-90 \text{ }\mu\text{m}$. The lower row consists of transistors with $W = 8 \text{ mm}$ and roughly $L = 10-90 \text{ }\mu\text{m}$. The variation in channel lengths are mainly a result of deformations in the steel shadow masks.

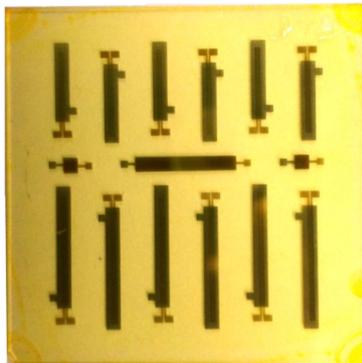


Abbildung 127: Typical D-OPPE device in *tg/bc* configuration (glass substrate).

Applying of organic thin films and dielectric films: If not further mentioned all organic thin films were applied via spin coating under inert conditions. For oligomers and polymers typically 3 mg/mL solutions were used giving films in the range of 20-30 nm.

PMMA films were applied by spin coating from a viscous solution (7 wt%, butylacetate). The PMMA layer was baked at 120 °C for 10 min under inert conditions to give films with a thickness of ~400 nm.

Parylene C was applied using a commercial vapor coating system, SCS Labcoater®, provided by the InnovationLab Heidelberg. The thickness of the films ranged from 300-500 nm depending on the dimer loading and positioning inside the vacuum chamber.

Thin film and sample preparation for TEM: Films of PEDOT:PSS were prepared on glass substrates. Then the respective PPE was spin coated on top and annealed at the given temperatures. The film was cut on the substrate in roughly 2x2 mm squares using a razor blade. Afterwards the substrate was slowly submerged under water, which dissolved the PEDOT:PSS layer and led to the PPE film floating on the surface. The small film pieces were caught with a plasma-cleaned TEM grid (Abbildung 128).

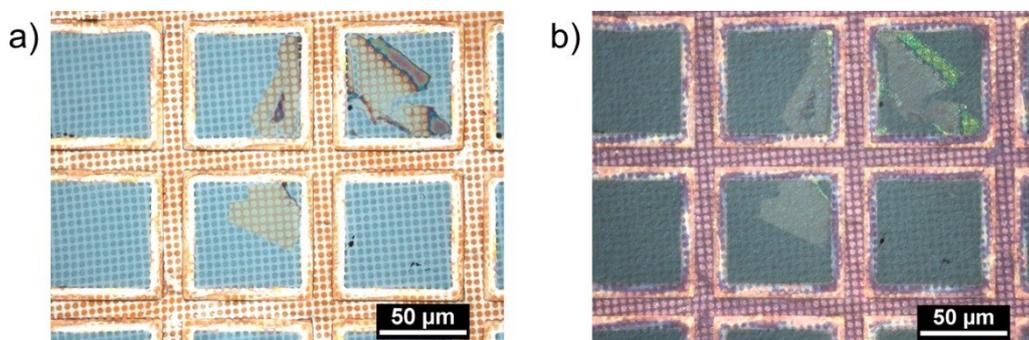


Abbildung 128: Section of a TEM grid with a piece of D-OPPE film: a) bright field; b) crossed polarizers.

6.5 Characterization of AFM measurements

Gwyddion was used for processing and visualizing AFM data. A brief summary of the features used in this work will be given in this chapter.¹³⁸

Standard Processing of the Data: The measurement data was flattened and zeroed with the following functions:

- Level data by mean plane subtraction
- Level data to make facets point upward
- Correct lines by matching height median
- Shift minimum data value to zero

Root Mean Square Roughness (R_q): The R_q for any film was calculated with the following formula, which corresponds to the quadratic mean:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \langle z \rangle)^2}$$

Stitching of AFM Data: To combine single AFM measurements the stitching function was used. The single measurements have to be flattened and zeroed (see Standard Processing of the Data).

3D Visualization: Data which was presented in 3D was adjusted in height to give a better impression of the features in question.

Fast Fourier Transform (FFT):

The Fast Fourier Transform (FFT) algorithm can convert a signal, in this case the 2D-map of a surface, in its harmonic components. To gain information about the vertical and horizontal distribution of structures in the FFT the Power Spectral Density (PSD) function is used, which is basically the square value of the Fourier spectra. In Gwyddion the FFT can be accessed using Data Process → Integral Transforms → 2D FFT. Radial sections of the 2D PSD function can be accessed using Data Process → Statistics → PSDF Section. Radial Profiles can be extracted at different angles and contain information about the frequency/repeating patterns on the measured AFM surfaces.

7 Literatur

1. H. Shirakawa, E. J. L., A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 16.
2. Klauk, H., *Organic Electronics*. Wiley-VCH: Stuttgart, **2006**, p 446.
3. Sirringhaus, H., *Advanced Materials* **2014**, 26 (9), 1319-1335.
4. Tremblay, J.-F., *Chemical & Engineering News* **2016**, 94 (28), 5.
5. Wikipedia Organische Leuchtdiode.
https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:OLED_Offset_HD.jpg (accessed 06.11.2016).
6. Kübelbeck, A. Organische Solarzelle.
https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Polymer_organische_Solarzelle_01.jpg (accessed 06.11.2016).
7. Samsung Pressemitteilung CES 2013. (accessed 02.04.2013).
8. Anthony, J. E., *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (3), 452-483.
9. I. Yagi, N. H., M. Noda, A. Imaoka, Y. Miyamoto, N. Yoneya, K. Nomoto, J. Kasahara, A. Yumoto, T. Urabe Sony press release, Society for Information Display 07 Digest, (accessed 02.04.2013).
10. Heliatek Transparente Solarzelle der Firma Heliatek.
<http://www.heliatek.com/en/> (accessed 06.11.2016).
11. Bunz, U. H. F., *Chem Rev.* **2000**, 100, 1605.
12. Bunz, U. H. F., *Macromol. Rapid. Commun.* **2009**, 30, 772.
13. Giesa, R.; Schulz, R. C., *Macromol. Chem.* **1990**, 191, 857.
14. Weiss, K.; Michel, A.; Auth, E. M.; Bunz, U. H. F., *Angewandte Chemie* **1997**, 36, 506.
15. Kloppenburg, L.; Jones, D.; Claridge, J. B.; Loye, H.-C. z.; Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **1999**, 32, 4460.
16. Steiger, D.; Smith, P.; Weder, C., *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, 18 (8), 643-649.
17. Miteva, T.; Palmer, L.; Kloppenburg, L.; Neher, D.; Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **2000**, 33 (3), 652-654.
18. H. E. Katz, Z. B., S. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34.
19. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N., *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467.
20. Cassar, I., *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93.
21. Dieck, H. A.; Heck, R. F., *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93.

22. Wilson, J. N.; Waybright, S. M.; McAlpine, K.; Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **2002**, *35*, 3799.
23. C.Glaser, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1869**, *2*, 422.
24. Nielsen, K. T.; Bechgaard, K.; Krebs, F. C., *Macromolecules* **2005**, *38*, 658.
25. Kim, I.-B.; Dunkhorst, A.; Gilbert, J.; Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **2005**, *38* (11), 4560-4562.
26. Seehafer, K.; Bender, M.; Schwaebel, S. T.; Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **2014**, *47* (20), 7014-7020.
27. Han, J.; Bender, M.; Seehafer, K.; Bunz, U. H. F., *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (27), 7689-7692.
28. Dong, H.; Jiang, S.; Jiang, L.; liu, Y.; Li, H.; Hu, W.; Wang, E.; Yan, S.; Wei, Z.; Xu, W.; Gong, X., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17315.
29. Schmitz, C.; Pösch, P.; Thelakkat, M.; Schmidt, H. W.; Montali, A.; Feldman, K.; Smith, P.; Weder, C., *Advanced Functional Materials* **2001**, *11* (1), 41-46.
30. Babudri, F.; Colangiuli, D.; Di Lorenzo, P. A.; Farinola, G. M.; Omar, O. H.; Naso, F., *Chemical Communications* **2003**, (1), 130-131.
31. Ricks, H. L.; Choudry, U. H.; Marshall, A. R.; Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **2003**, *36* (5), 1424-1425.
32. Cotts, P. M.; Swager, T. M.; Zhou, Q., *Macromolecules* **1996**, *29* (23), 7323-7328.
33. Kim, I.-B.; Phillips, R.; Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **2007**, *40* (4), 814-817.
34. Wang, Y.; Zappas, A. J.; Wilson, J. N.; Kim, I.-B.; Solntsev, K. M.; Tolbert, L. M.; Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **2008**, *41* (4), 1112-1117.
35. Seehafer, K.; Bender, M.; Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **2014**, *47* (3), 922-927.
36. Bunz, U. H. F.; Enkelmann, V.; Kloppenburg, L.; Jones, D.; Shimizu, K. D.; Claridge, J. B.; zur Loye, H.-C.; Lieser, G., *Chemistry of Materials* **1999**, *11* (6), 1416-1424.
37. Bunz, U. H. F.; Imhof, J. M.; Bly, R. K.; Bangcuyo, C. G.; Rozanski, L.; Bout, D. A. V., *Macromolecules* **2005**, *38*, 5892.
38. Samorí, P.; Francke, V.; Müllen, K.; Rabe, J. P., *Chemistry – A European Journal* **1999**, *5* (8), 2312-2317.
39. Ofer, D.; Swager, T. M.; Wrighton, M. S., *Chemistry of Materials* **1995**, *7* (2), 418-425.
40. Weder, C.; Wrighton, M. S., *Macromolecules* **1996**, *29*, 5157.
41. Samorí, P.; Francke, V.; Mangel, T.; Müllen, K.; Rabe, J. P., *Optical Materials* **1998**, *9* (1-4), 390-393.
42. Yatabe, T.; Kawanishi, Y., *Liquid Crystals* **2012**, *39* (3), 269-284.

43. Arias, E.; Moggio, I.; Torres, R.; Ziolo, R. F.; Maldonado, J.-L.; Green, K.; Cooper, T. M.; Wicks, G.; Rebane, A.; Drobizhev, M.; Makarov, N. S.; Ottonelli, M.; Dellepiane, G., *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, *2013* (24), 5341-5352.
44. Castruita, G.; Arias, E.; Moggio, I.; Pérez, F.; Medellín, D.; Torres, R.; Ziolo, R.; Olivas, A.; Giorgetti, E.; Muniz-Miranda, M., *Journal of Molecular Structure* **2009**, *936* (1–3), 177-186.
45. González-Rojano, N.; Arias-Marín, E.; Navarro-Rodríguez, D.; Weidner, S., *Synlett* **2005**, *2005* (08), 1259-1262.
46. Zhou, C.-Z.; Liu, T.; Xu, J.-M.; Chen, Z.-K., *Macromolecules* **2003**, *36* (5), 1457-1464.
47. Zhou, C.-Z.; Liu, T.; Lin, T.-T.; Zhan, X.-H.; Chen, Z.-K., *Polymer* **2005**, *46* (24), 10952-10959.
48. Marrocchi, A.; Silvestri, F.; Seri, M.; Facchetti, A.; Taticchi, A.; Marks, T. J., *Chemical Communications* **2009**, (11), 1380-1382.
49. Silvestri, F.; Marrocchi, A.; Seri, M.; Kim, C.; Marks, T. J.; Facchetti, A.; Taticchi, A., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (17), 6108-6123.
50. Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R., *Nature* **1999**, *397* (6715), 121-128.
51. Zaumseil, J.; Sirringhaus, H., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296.
52. Klauk, H., *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (7), 2643-2666.
53. Facchetti, A., *Materials Today* **2013**, *16* (4), 123-132.
54. Anthony, J. E.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (38), 9482-9483.
55. Ludwigs, S., *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014; p 232.
56. Vissenberg, M. C. J. M.; Matters, M., *Physical Review B* **1998**, *57* (120), 4.
57. Miao, S.; Appleton, A. L.; Berger, N.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Hardcastle, K. I.; Bunz, U. H. F., *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15* (20), 4990-4993.
58. Jurchescu, O. D.; Baas, J.; Palstra, T. T. M., *Applied Physics Letters* **2004**, *84* (16), 3061-3063.
59. Kendrew, J. C.; Bodo, G.; Dintzis, H. M.; Parrish, R. G.; Wyckoff, H.; Phillips, D. C., *Nature* **1958**, *181* (4610), 662-666.
60. Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J., *Applied Physics Letters* **1996**, *69* (26), 4108-4110.

61. Chang, J.-F.; Sun, B.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Sölling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H., *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (23), 4772-4776.
62. Yang, H.; Shin, T. J.; Yang, L.; Cho, K.; Ryu, C. Y.; Bao, Z., *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (4), 671-676.
63. Yonemura, H.; Yuno, K.; Yamamoto, Y.; Yamada, S.; Fujiwara, Y.; Tanimoto, Y., *Synthetic Metals* **2009**, *159* (9-10), 955-960.
64. Choi, D.; Jin, S.; Lee, Y.; Kim, S. H.; Chung, D. S.; Hong, K.; Yang, C.; Jung, J.; Kim, J. K.; Ree, M.; Park, C. E., *Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*, 48.
65. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J., *Advanced Materials* **2003**, *15* (18), 1519-1522.
66. Himmelberger, S.; Dacuña, J.; Rivnay, J.; Jimison, L. H.; McCarthy-Ward, T.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Toney, M. F.; Salleo, A., *Advanced Functional Materials* **2013**, *23* (16), 2091-2098.
67. Meager, I.; Ashraf, R. S.; Rossbauer, S.; Bronstein, H.; Donaghey, J. E.; Marshall, J.; Schroeder, B. C.; Heeney, M.; Anthopoulos, T. D.; McCulloch, I., *Macromolecules* **2013**, *46* (15), 5961-5967.
68. Liu, Y.; Shi, Q.; Ma, L.; Dong, H.; Tan, J.; Hu, W.; Zhan, X., *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (44), 9505-9511.
69. Li, M.; An, C.; Marszalek, T.; Baumgarten, M.; Müllen, K.; Pisula, W., *Advanced Materials* **2016**, *28* (11), 2245-2252.
70. Stutzmann, N.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H., *Science* **2003**, *299* (5614), 1881-1884.
71. Tseng, H.-R.; Phan, H.; Luo, C.; Wang, M.; Perez, L. A.; Patel, S. N.; Ying, L.; Kramer, E. J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., *Advanced Materials* **2014**, *26* (19), 2993-2998.
72. Neher, D., *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 691.
73. Parker, I. D., *Journal of Applied Physics* **1994**, *75* (3), 1656-1666.
74. Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K., *Advanced Materials* **1999**, *11* (8), 605-625.
75. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., *Chemical Reviews* **2005**, *105* (4), 1103-1170.
76. Hamadani, B. H.; Corley, D. A.; Ciszek, J. W.; Tour, J. M.; Natelson, D., *Nano Letters* **2006**, *6* (6), 1303-1306.
77. Gundlach, D. J.; Li Li, J.; Jackson, T. N., *IEEE Electron Device Letters* **2001**, *22* (12), 571-573.
78. Singh, K. A.; Nelson, T. L.; Belot, J. A.; Young, T. M.; Dhumal, N. R.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D.; Nachimuthu, P.; Thevuthasan, S.; Porter, L. M., *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3* (8), 2973-2978.

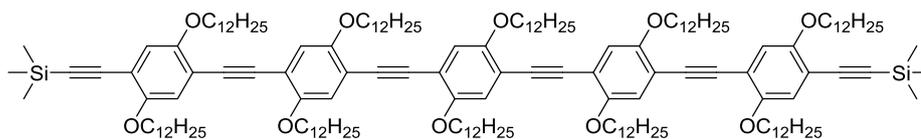
79. Chandekar, A.; Sengupta, S. K.; Whitten, J. E., *Applied Surface Science* **2010**, 256 (9), 2742-2749.
80. Meyer, J.; Hamwi, S.; Kröger, M.; Kowalsky, W.; Riedl, T.; Kahn, A., *Advanced Materials* **2012**, 24 (40), 5408-5427.
81. Kumaki, D.; Umeda, T.; Tokito, S., *Applied Physics Letters* **2008**, 92 (1), 013301.
82. Chu, C.-W.; Li, S.-H.; Chen, C.-W.; Shrotriya, V.; Yang, Y., *Applied Physics Letters* **2005**, 87 (19), 193508.
83. Hanul, M.; Dongmo, I.; Seunghyup, Y., *Electron Device Letters, IEEE* **2013**, 34 (8), 1014-1016.
84. Evans, U.; Soyemi, O.; Doescher, M. S.; Bunz, U. H. F.; Kloppenburg, L.; Myrick, M. L., *Analyst* **2001**, 126, 508.
85. Montali, A.; Smith, P.; Weder, C., *Synth. Met.* **1998**, 97, 123.
86. Wilson, J. N.; Windscheif, P. M.; Evans, U.; Myrick, M. L.; Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **2002**, 35, 8681.
87. Xu, Y.; Berger, P. R.; Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F., *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 4219.
88. Egbe, D. A. M.; Adam, G.; Pivrikas, A.; Ramil, A. M.; Birckner, E.; Cimrova, V.; Hoppe, H.; Sariciftci, N. S., *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20 (43), 9726-9734.
89. Dong, H.; Li, H.; Wang, E.; Yan, S.; Zhang, J.; Yang, C.; Takahashi, I.; Nakashima, H.; Torimitsu, K.; Hu, W., *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113 (13), 4176-4180.
90. Kokil, A.; Shiyanovskaya, I.; Singer, K. D.; Weder, C., *Synthetic Metals* **2003**, 138 (3), 513-517.
91. Kokil, A.; Shiyanovskaya, I.; Singer, K. D.; Weder, C., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 (34), 9978-9979.
92. Schlegel, W.; Bille, J., *Medizinische Physik 2*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
93. Bille, J. F.; Schlegel, W. C., *Medizinische Physik 3*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005; p 543.
94. Ruska, E.; Knoll, M., Das Elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik* **1932**, 78, 23.
95. Giessibl, F. J.; Hembacher, S.; Bielefeldt, H.; Mannhart, J., *Science* **2000**, 289 (5478), 4.
96. Abbe, E., Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. *Archiv für mikroskopische Anatomie* **1873**, 9 (1), 413-418.
97. Rayleigh, XV. On the theory of optical images, with special reference to the microscope. *Philosophical Magazine Series 5* **1896**, 42 (255), 167-195.

98. Hell, S. W.; Wichmann, J., *Opt. Lett.* **1994**, *19* (11), 780-782.
99. Klar, T. A.; Hell, S. W., *Opt. Lett.* **1999**, *24* (14), 954-956.
100. The Nobel Prize in Chemistry 2014. The Royal Swedish Academy of Sciences: STOCKHOLM, SWEDEN, 2014.
101. deBroglie, P. L.-V. P. R., The wave nature of the electron. *Nobel Lectures Physics 1922-1941* **1965**, 13.
102. de Broglie, L., The reinterpretation of wave mechanics. *Foundations of Physics* **1970**, *1* (1), 5-15.
103. Goldstein, G. I. N., D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Fiori, C.; Lifshin, E, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. New York: Plenum Press: 1981.
104. Binning, G.; Quate, C. F.; Gerber, C., Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56* (9), 4.
105. Magonov, S. N.; Reneker, D. H., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 48.
106. Kaemmer, S. B., Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology. *Bruker Nano Surfaces Division* **2011**, *133*, 12.
107. Schmid, S. Masterarbeit, Universität Heidelberg, Heidelberg, **2013**.
108. Bergmann, L.; Schaefer, C., *Festkörper*. Walter de Gruyter: **2005**.
109. Smarsly, E. laufende Dissertation. Universität Heidelberg.
110. Kumpf, J. Dissertation, Universität Heidelberg, **2015**.
111. Smarsly, E. Zulassungsarbeit für den höheren Schuldienst, Universität Heidelberg, **2014**.
112. Huang, X.; Xu, Y.; Zheng, L.; Meng, J.; Cheng, Y., *Polymer* **2009**, *50* (25), 5996-6000.
113. Schleper, A. L. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, **2015**.
114. Moroni, M.; LeMoigne, J.; Luzzati, S., *Macromolecules* **1994**, *27*, 562.
115. Markl, F.; Braun, I.; Smarsly, E.; Lemmer, U.; Mechau, N.; Hernandez-Sosa, G.; Bunz, U. H. F., *ACS Macro Letters* **2014**, *3*, 3.
116. Lu, S. L.; Yang, M. J.; Luo, J.; Cao, Y.; Bai, F. L., *Synthetic Metals* **2004**, *146* (2), 175-180.
117. Yamamoto, T.; Fang, Q.; Morikita, T., *Macromolecules* **2003**, *36* (12), 4262-4267.
118. Bunz, U. H. F.; Imhof, J. M.; Bly, R. K.; Bangcuyo, C. G.; Rozanski, L.; Vanden Bout, D. A., *Macromolecules* **2005**, *38* (14), 5892-5896.
119. Dong, H.; Jiang, S.; Jiang, L.; Liu, Y.; Li, H.; Hu, W.; Wang, E.; Yan, S.; Wei, Z.; Xu, W.; Gong, X., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (47), 17315-17320.
120. Morisaki, Y.; Chujo, Y., *Macromolecules* **2003**, *36* (25), 9319-9324.

121. Schappel, J.; Schmidt, K.; Klemm, E., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43 (16), 3574-3587.
122. Adachi, T.; Tong, L.; Kuwabara, J.; Kanbara, T.; Saeki, A.; Seki, S.; Yamamoto, Y., *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (2), 870-876.
123. Iwasaki, K.; Era, S.; Yokokura, H.; Nakata, T.; Mukoh, A., Ferroelectric liquid crystal cell with rubbed polyimide alignment layer. Google Patents: **1987**.
124. van Aerle, N. A. J. M.; Tol, A. J. W., *Macromolecules* **1994**, 27 (22), 6520-6526.
125. Balzer, F.; Rubahn, H.-G., *Applied Physics Letters* **2001**, 79 (23), 3860-3862.
126. He, Y.; Dong, H.; Meng, Q.; Jiang, L.; Shao, W.; He, L.; Hu, W., *Advanced Materials* **2011**, 23 (46), 5502-5507.
127. Stöhr, J.; Samant, M. G., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1999**, 19.
128. Swager, T. M.; Gil, C. J.; Wrighton, M. S., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4886.
129. Huang, J.; Li, G.; Yang, Y., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 112105.
130. Guo, Y.; Liu, Y.; Di, C.-a.; Yu, G.; Wu, W.; Ye, S.; Wang, Y.; Xu, X.; Sun, Y., *Applied Physics Letters* **2007**, 91 (26), 263502.
131. Kano, M.; Minari, T.; Tsukagoshi, K., *Applied Physics Letters* **2009**, 94 (14), 143304.
132. Coating, P. T. Parylene Properties.
133. Horowitz, G.; Hajlaoui, M. E., *Synthetic Metals* **2001**, 122 (1), 185-189.
134. Tracz, A.; Pakula, T.; Jeszka, J. K., *Materials Science-Poland* **2004**, 22 (4), 7.
135. Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Siringhaus, H.; Pakula, T.; Müllen, K., *Advanced Materials* **2005**, 17 (6), 684-689.
136. Bryant, J. J.; Lindner, B. D.; Bunz, U. H. F., *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, 78 (3), 1038-1044.
137. Gopal, A.; Hifsudheen, M.; Furumi, S.; Takeuchi, M.; Ajayaghosh, A., *Thermally Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51 (42), 10505-10509.
138. Klapetek, P.; Nečas, D.; Anderson, C., Gwyddion User Guide. <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-en/>, 2014 ongoing.

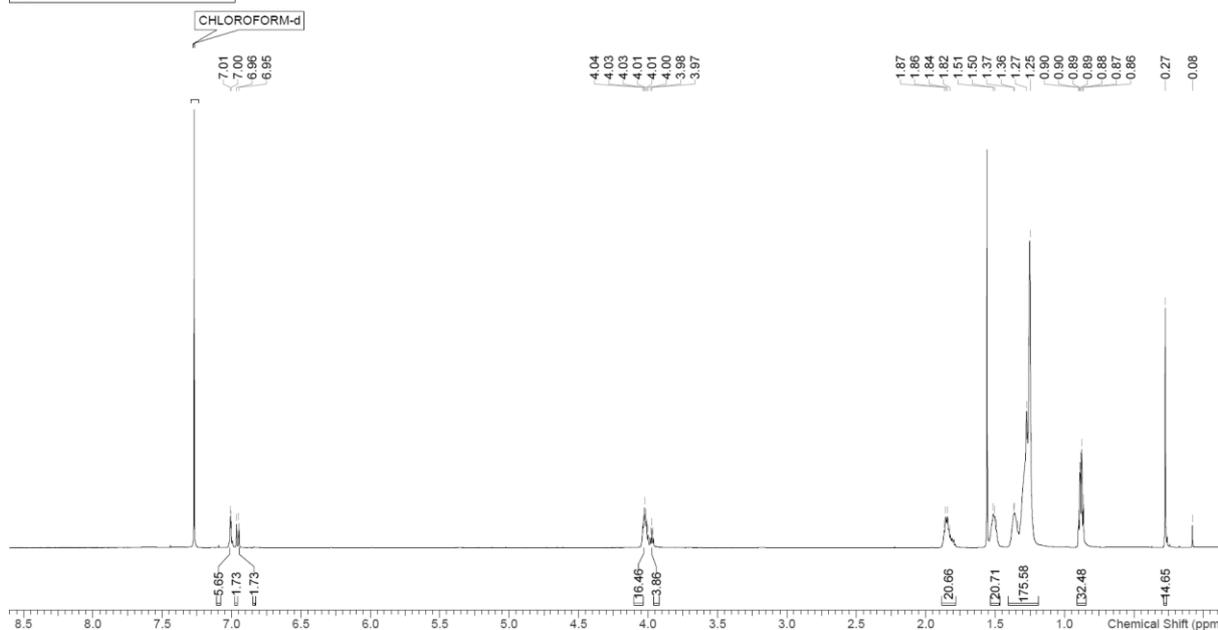
8 Anhang

- 8.1 NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen
- 8.2 TGA/DSC-Messungen
- 8.3 XP-Spektren
- 8.4 TEM Radialprofile
- 8.5 Ergänzende Kennlinien und Werte zu den Transistoren
- 8.6 Zusätzliche AFM-Daten und -Bilder ausgewählter Filme
- 8.7 Zusätzliche SEM-Aufnahmen ausgewählter Filme

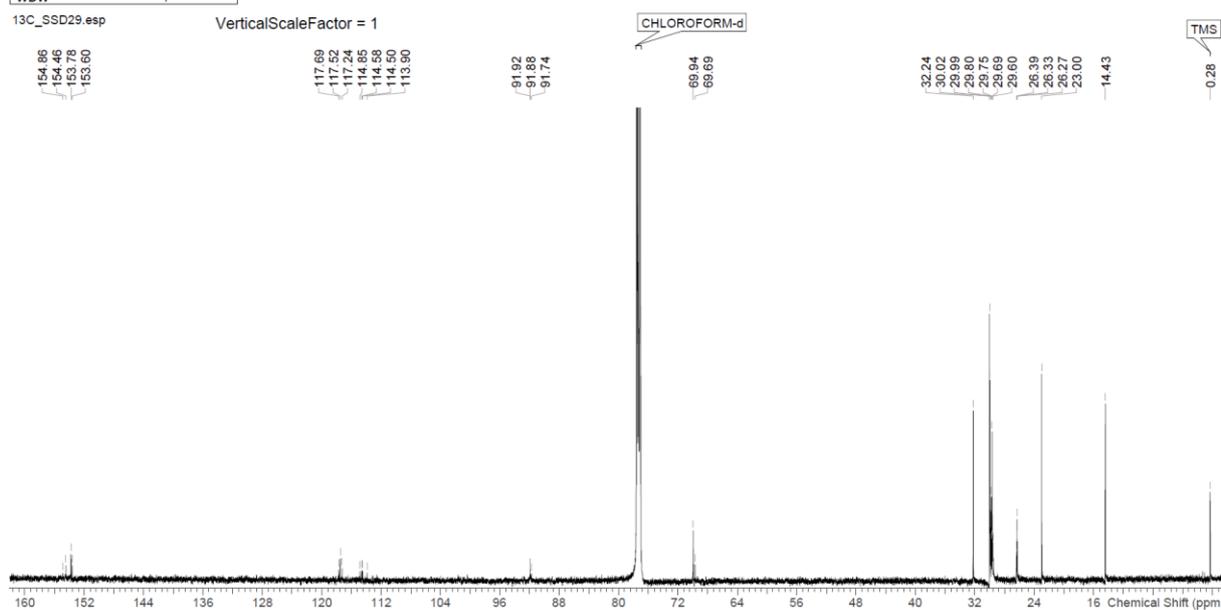


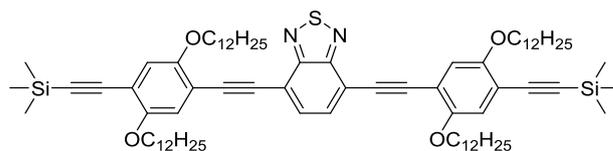
41

Acquisition Time (sec)	3.6351	Comment	SS 29	D	0.1	D1	0.1	DE	12
DS	2	Date	23 Aug 2016 17:52:59	Date Stamp	23 Aug 2016 17:52:59	Frequency (MHz)	600.2438	GB	0
File Name	\lbunz22\schmid\Arbeits\Synthese\SS_D29\NMR\ie160823ubss.29\2\pdata\111r								
INSTRUM	<spect>	LB	0.3	NS	128	Nucleus	1H	Number of Transients	128
Origin	spect	Original Points Count	65536	Owner	ns	PC	1	Points Count	65536
PROBHD	<Z132808_0001 (CP QCI 600S3 H/P/C-N-D-05 Z LT)>								
Pulse Sequence	zg30	Receiver Gain	15.35	SF	600.243829	SFO1	600.246830219145	Points Count	65536
SI	65536	SSB	0	SW(cyclical) (Hz)	18028.85	SWH	18028.8461538462	Points Count	65536
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2821.1423	Spectrum Type	standard	Sweep Width (Hz)	18028.57	Points Count	65536
TD	131072	TD0	16	TE	295.0488	Temperature (degree C)	22.049	UNC1	<1H>
WDW	1								

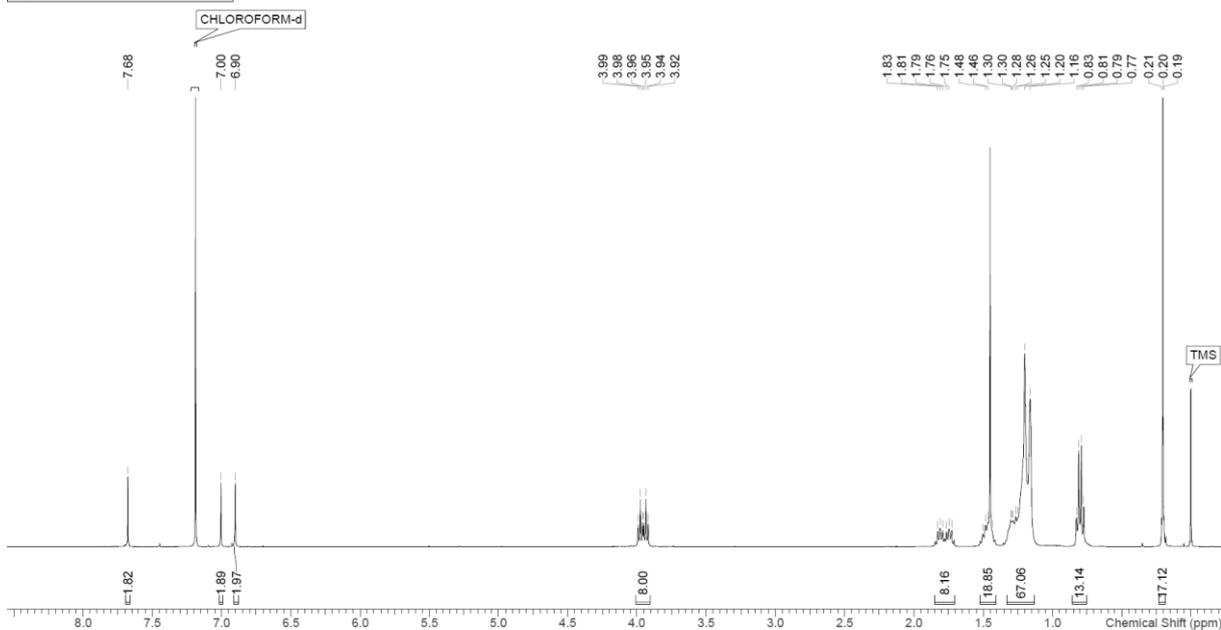


OriginalDateForRelativeTime	2016-08-23T17:43:49			Multiplets Integrals Sum	0.00	Number of Nuclei	375 C's
Acquisition Time (sec)	1.0795	Comment	SS 29	D	0.03	D1	2
DS	4	Date	23 Aug 2016 17:43:49	Date Stamp	23 Aug 2016 17:43:49	Frequency (MHz)	150.9314
File Name	\lbunz22\schmid\Arbeits\Synthese\SS_D29\NMR\ie160823ubss.29\1\pdata\111r						
INSTRUM	<spect>	LB	1	NS	4096	Nucleus	13C
Origin	spect	Original Points Count	49066	Owner	ns	PC	1.4
PROBHD	<Z132808_0001 (CP QCI 600S3 H/P/C-N-D-05 Z LT)>						
Pulse Sequence	zpgg30	Receiver Gain	2050.00	SF	150.931431	SFO1	150.94803345741
SI	65536	SSB	0	SW(cyclical) (Hz)	45454.55	SWH	45454.5454545455
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	16602.4551	Spectrum Type	standard	Sweep Width (Hz)	45453.85
TD	98132	TD0	512	TE	295.0504	Temperature (degree C)	22.050
WDW	1						

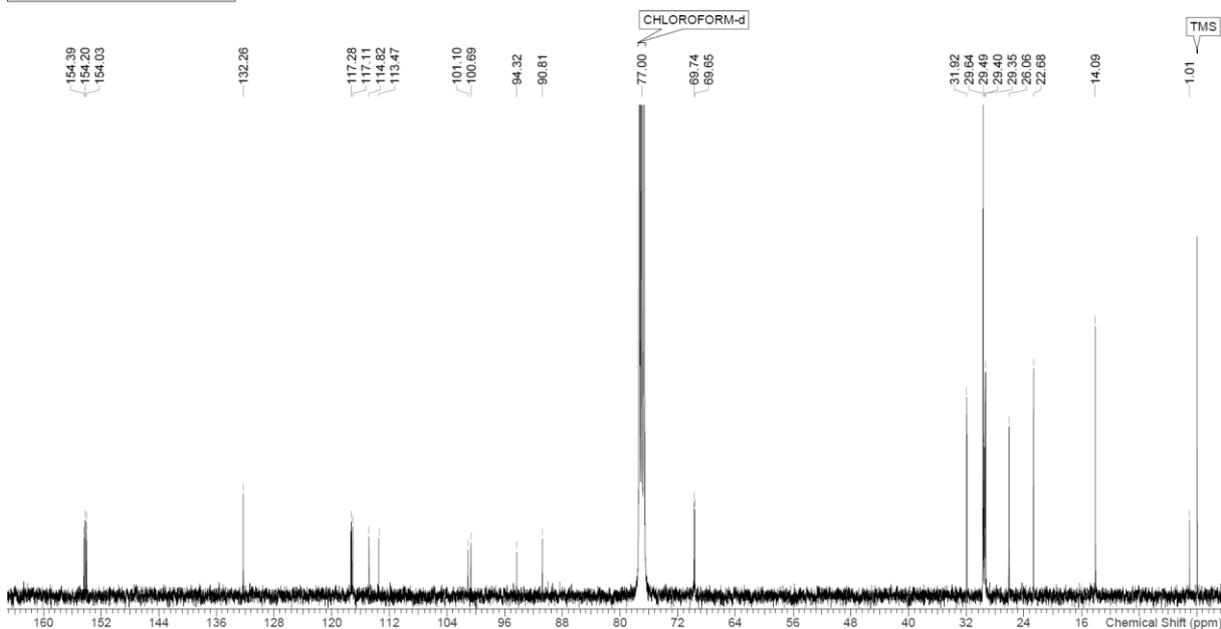


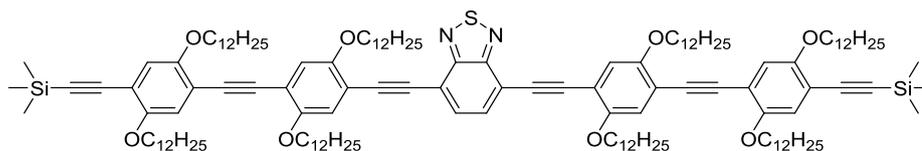


Acquisition Time (sec)	2.7263	Comment	SS 35	D	0.5	D1	0.5	DE	10
DS	2	Date	23 Aug 2016 12:36:20			Date Stamp	23 Aug 2016 12:36:20		
File Name	\\bunz22\schmid\Arbeits\Synthese\SS_D35\NMR\c160823\ubss.35\2\data\11r				Frequency (MHz)	400.3300	GB	0	
INSTRUM	<spect>	LB	0.3	NS	128	Nucleus	1H	Number of Transients	128
Origin	spect	Original Points Count	32768	Owner	ns	PC	1		
PROBHD	<Z130030_0004 (CPP BBO 400S1 BB-H&F-D-05 LT)>				PULPROG	<zg30>	Points Count	65536	
Pulse Sequence	zg30	Receiver Gain	645.00	SF	400.330038064082	SFO1	400.3320009		
SI	65536	SSB	0	SW(cyclical) (Hz)	12019.23	SWH	12019.2307692308		
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	1962.9976	Spectrum Type	standard	Sweep Width (Hz)	12019.05		
TD	65536	TD0	16	TE	298.1501	Temperature (degree C)	25.150	UNC1	<1H>
WDW	1								



Acquisition Time (sec)	1.5897	Comment	SS 35	D	1.5	D1	1.5	DE	18
DS	2	Date	23 Aug 2016 12:28:30			Date Stamp	23 Aug 2016 12:28:30		
File Name	\\bunz22\schmid\Arbeits\Synthese\SS_D35\NMR\c160823\ubss.35\1\data\11r				Frequency (MHz)	100.6631	GB	0	
INSTRUM	<spect>	LB	1	NS	4096	Nucleus	13C	Number of Transients	4096
Origin	spect	Original Points Count	49066	Owner	ns	PC	1.4		
PROBHD	<Z130030_0004 (CPP BBO 400S1 BB-H&F-D-05 LT)>				PULPROG	<zgpg30>	Points Count	65536	
Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	2050.00	SF	100.663059	SFO1	100.67413193649		
SI	65536	SSB	0	SW(cyclical) (Hz)	30864.20	SWH	30864.1975308642		
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11074.3164	Spectrum Type	standard	Sweep Width (Hz)	30863.73		
TD	98132	TD0	512	TE	298.1504	Temperature (degree C)	25.150	UNC1	<13C>
WDW	1								



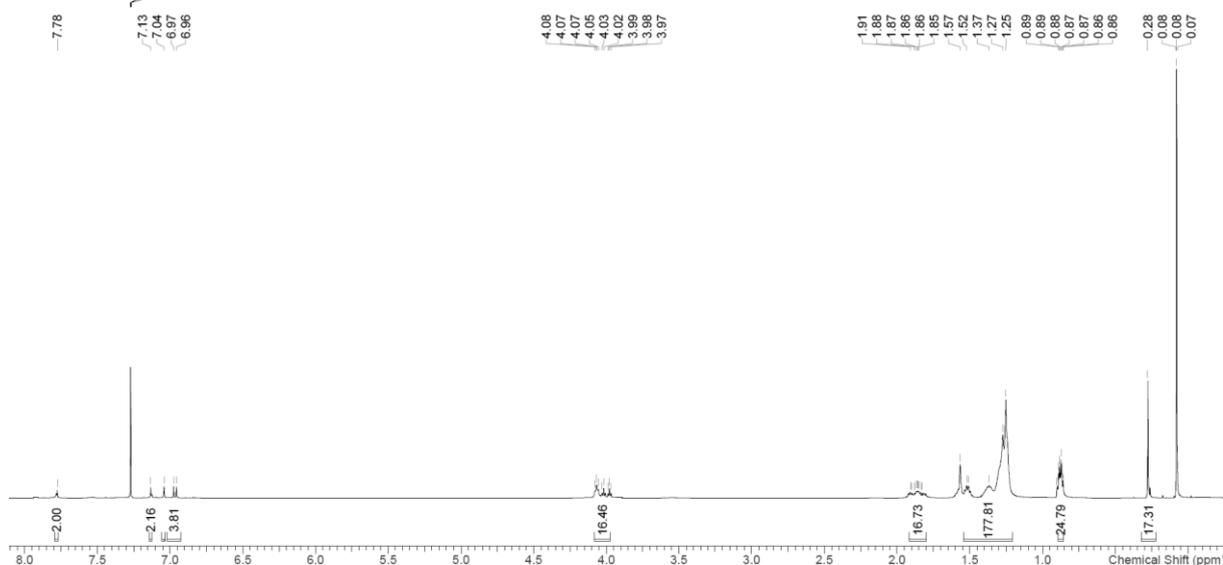


44

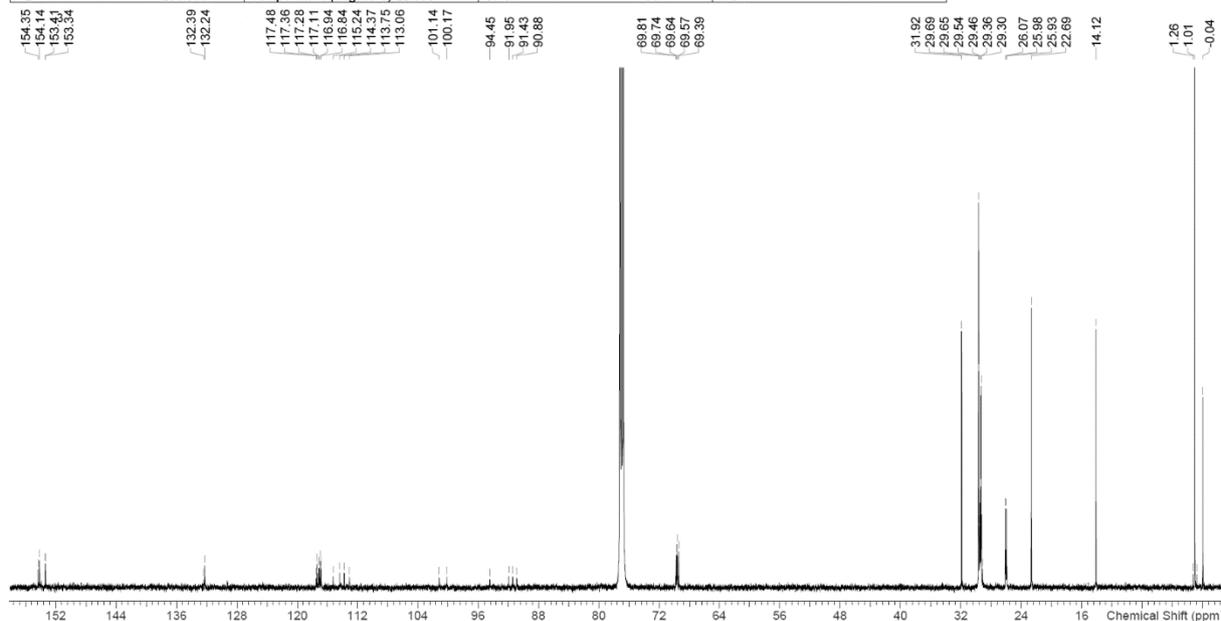
OriginalDateForRelativeTime 2016-08-23T14:04:55				Multiplets Integrals Sum 262.41		Number of Nuclei 361 H's									
Acquisition Time (sec)	3.6351	Comment	SS 37	D	0.1	D1	0.1	DE	12						
DS	2	Date	23 Aug 2016 14:04:55	Date Stamp	23 Aug 2016 14:04:55	Frequency (MHz)	600.2438	GB	0						
File Name	\bunz22\schmid\Arbeit\Synthese\SS_D37\NMR\160823\ubss.37\2\data\111r				INSTRUM	<spect>	LB	0.3	NS	128	Nucleus	1H	Number of Transients	128	
Origin	spect	Original Points Count	65536	Owner	ns	PC	1	PROBHD	<Z132808_0001 (CP QCI 600S3 H/P/C-N-D-05 Z LT)>	PULPROG	<zg30>	Points Count	65536		
Pulse Sequence	zg30	Receiver Gain	13.85	SF	600.243829	SFO1	600.246830219145	SI	65536	SSB	0	SW(cyclical) (Hz)	18028.85	SWH	18028.8461538452
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2821.1423	Spectrum Type	standard	Sweep Width (Hz)	18028.57	TD	131072	TE	295.0497	Temperature (degree C)	22.050	UNC1	<1H>
WDW	1														

1H_SS37.esp

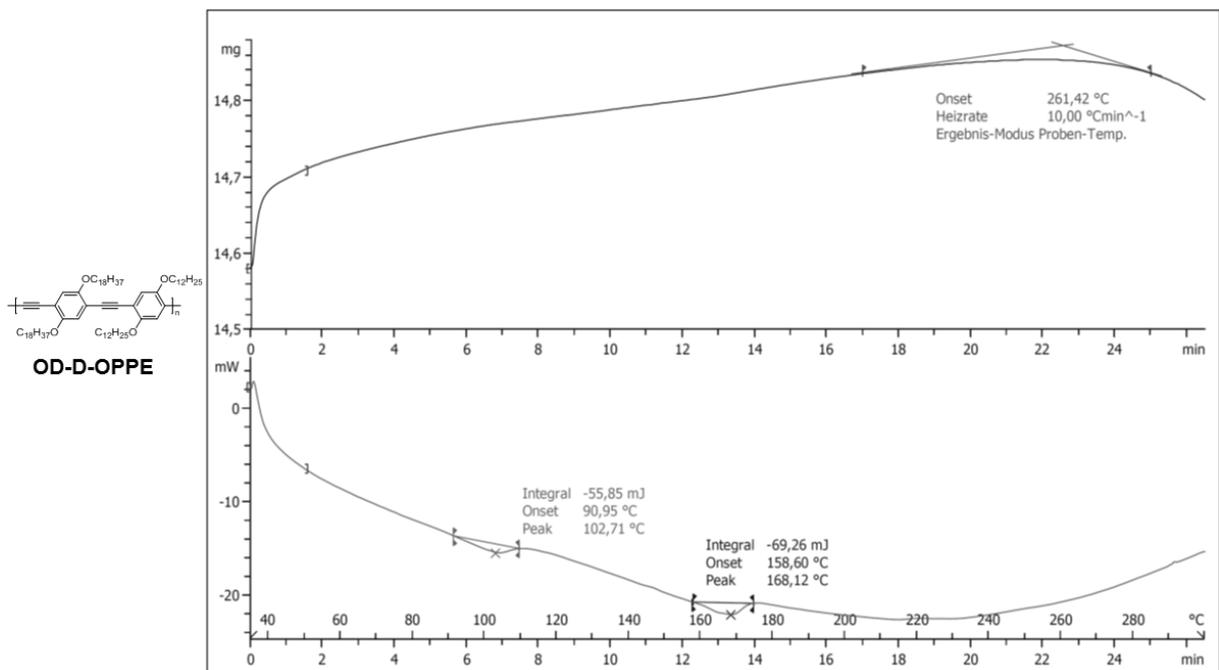
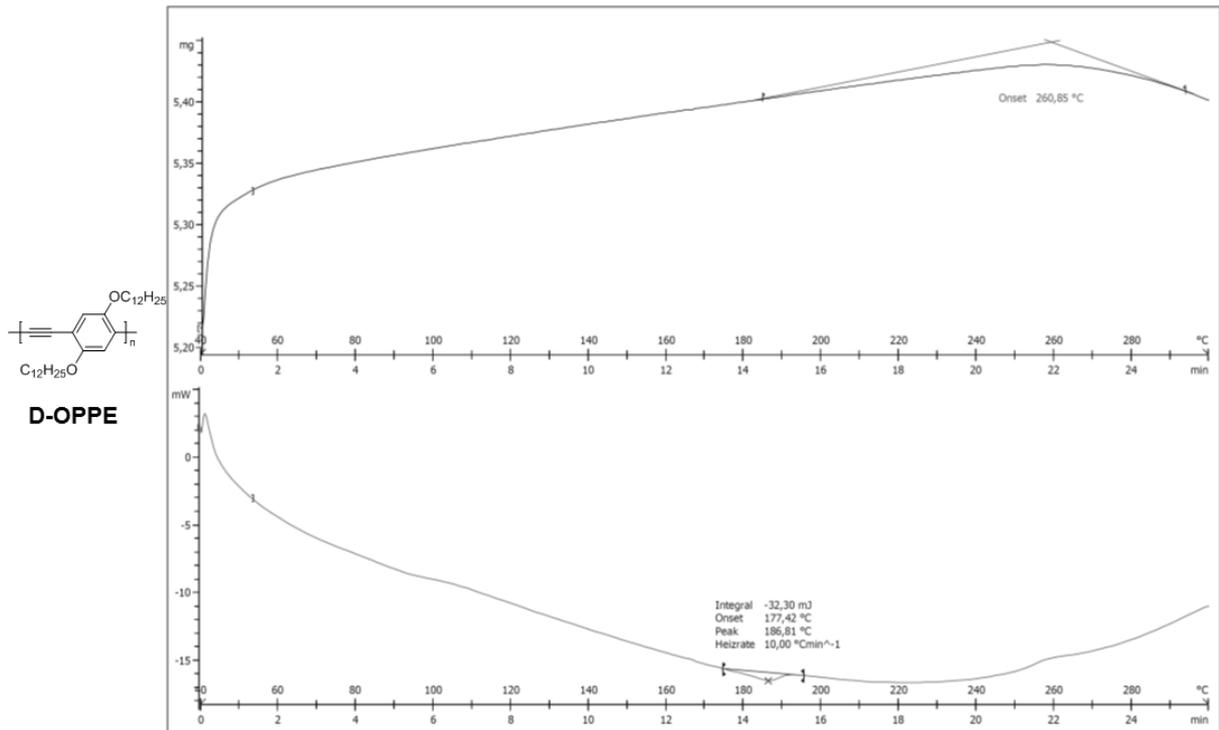
CHLOROFORM-d VerticalScaleFactor = 1

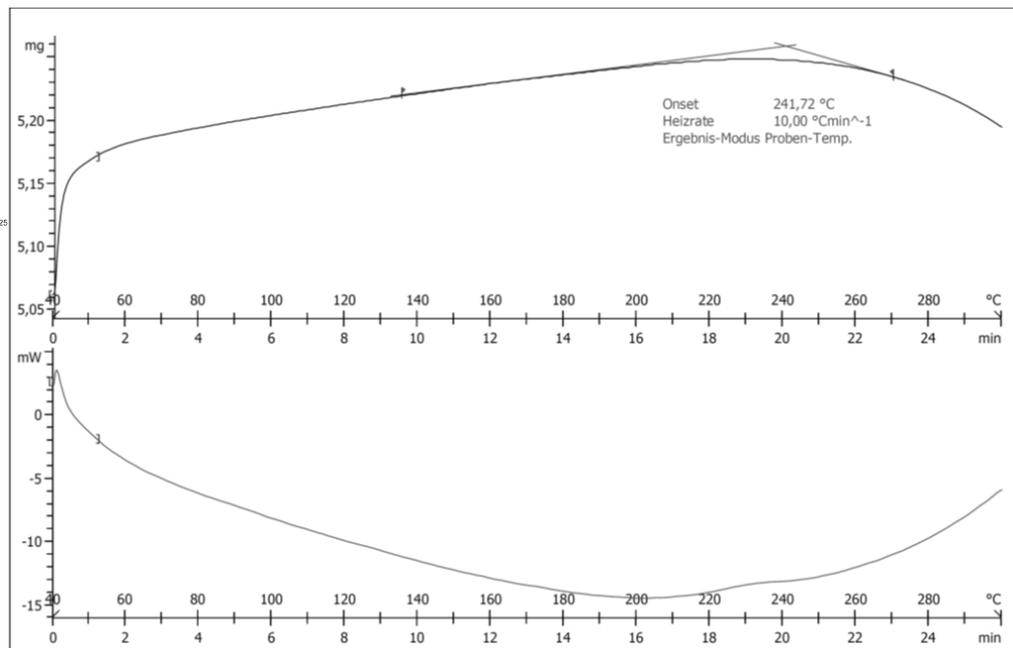
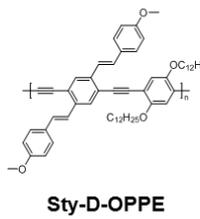
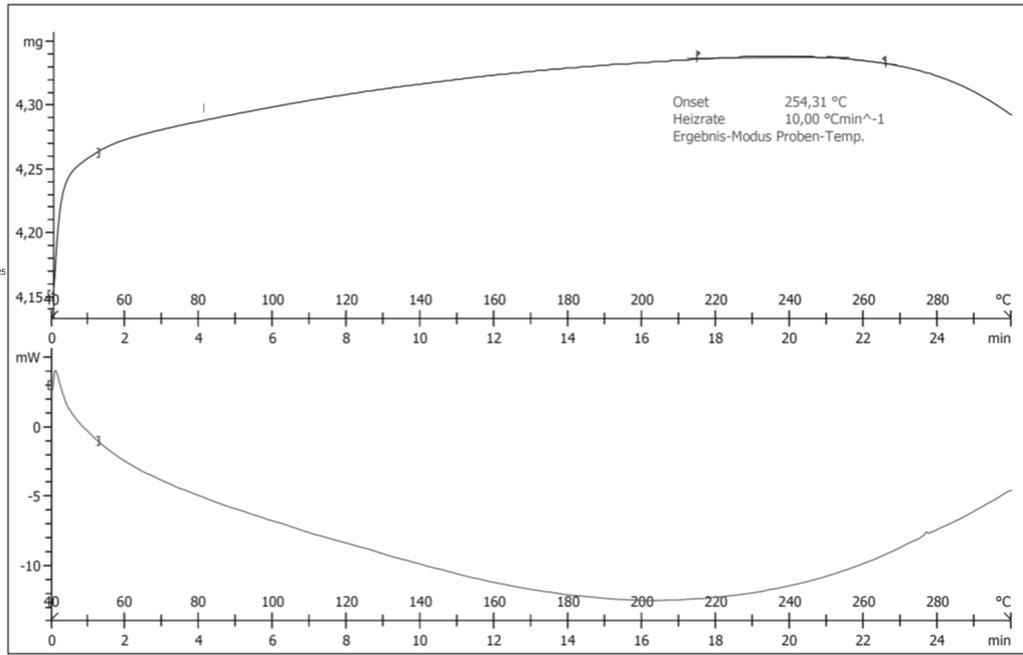
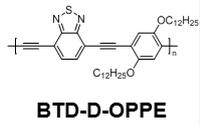


OriginalDateForRelativeTime 2016-08-23T13:55:45				Multiplets Integrals Sum 0.00		Number of Nuclei 0 C's									
Acquisition Time (sec)	1.0795	Comment	SS 37	D	0.03	DE	18	DS	4						
Date	23 Aug 2016 13:55:45	Date Stamp	23 Aug 2016 13:55:45	Frequency (MHz)	150.9314	INSTRUM	<spect>	LB	1	NS	4096	Nucleus	13C		
File Name	F:\Doktor_Stand_2016_02_09_unvollstaendig\Arbeit\Synthese\SS_D37\NMR\160823\ubss.37\1\data\111r				Original Points Count	49066	Owner	ns	PC	1.4	Pulse Sequence	zgpg30			
GB	0	Origin	spect	SF	150.931431	SFO1	150.94803345741	SI	65536	SSB	0	SW(cyclical) (Hz)	45454.55	SWH	45454.5454545455
Number of Transients	4096	Spectrum Offset (Hz)	16554.8223	Spectrum Type	standard	Sweep Width (Hz)	45453.85	TD	98132	TE	295.0504	Temperature (degree C)	22.050	UNC1	<13C>
PROBHD	<Z132808_0001 (CP QCI 600S3 H/P/C-N-D-05 Z LT)>														
Receiver Gain	2050.00														
WDW	1														



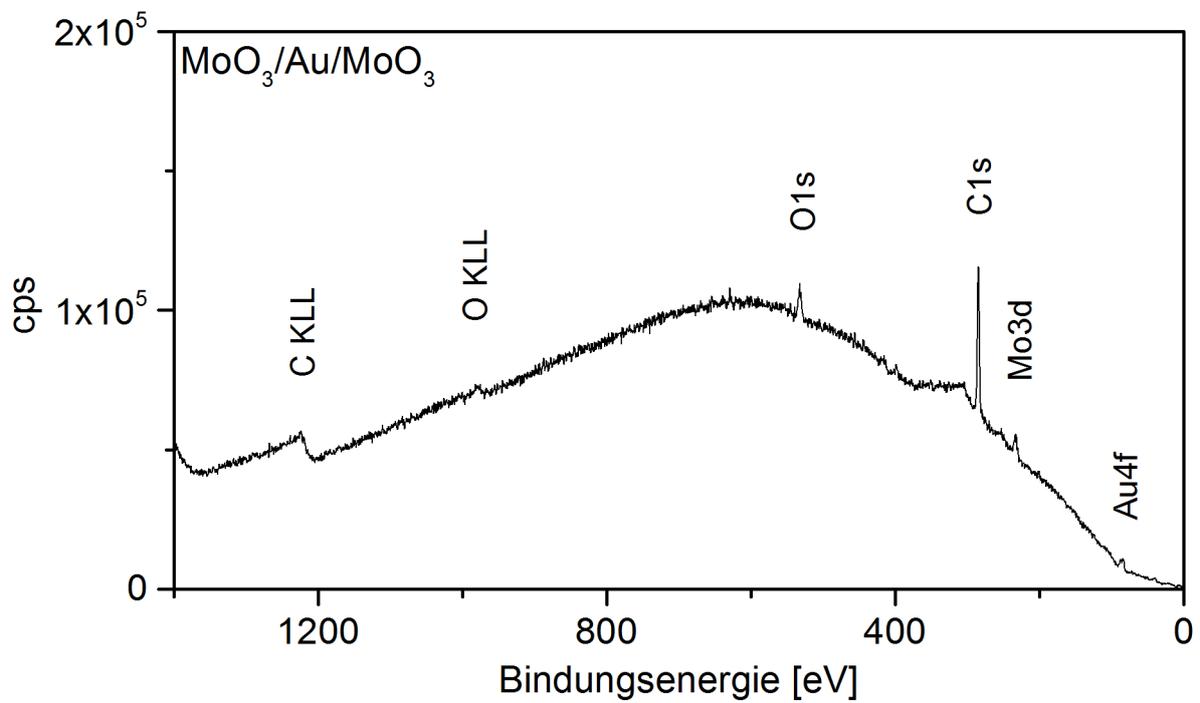
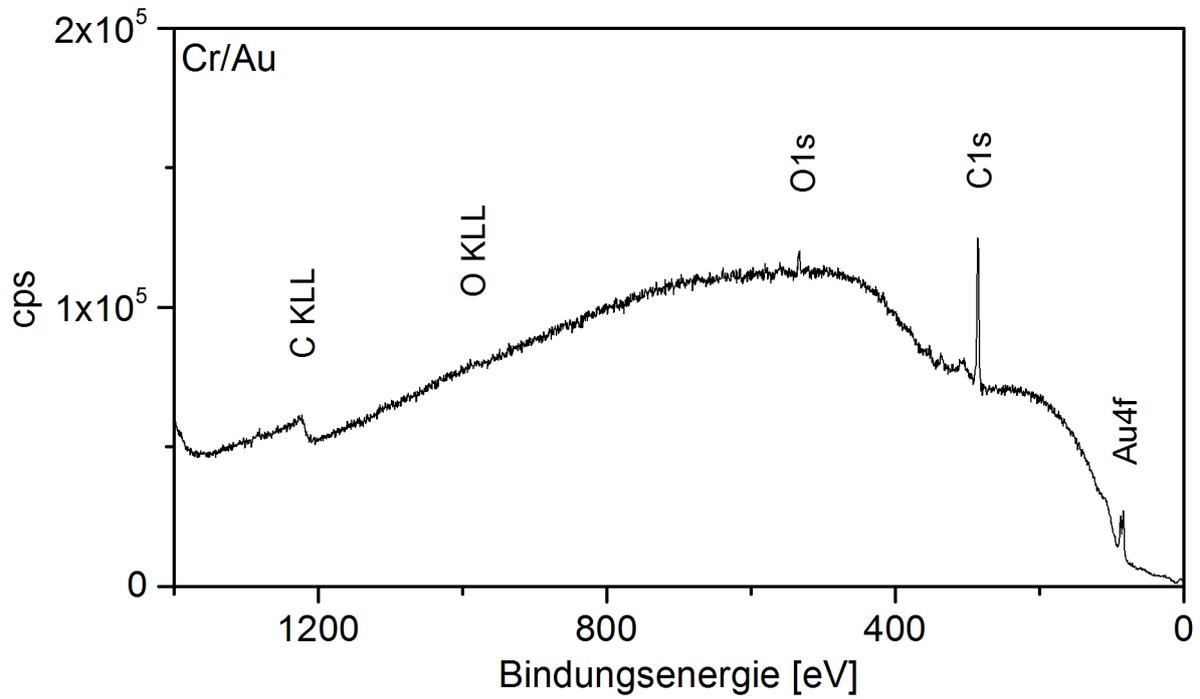
8.2 TGA/DSC-Messungen





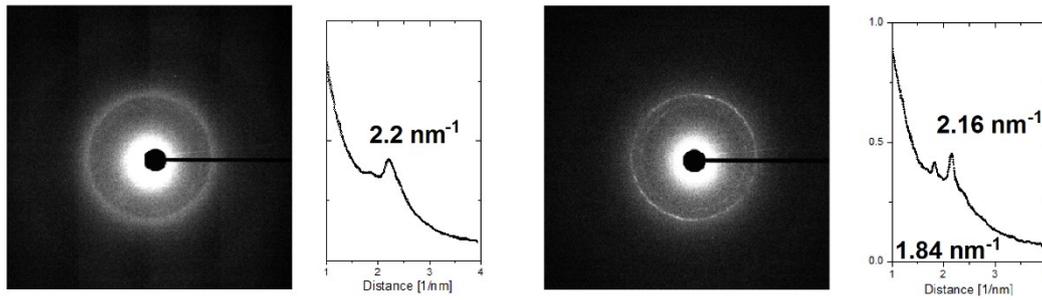
8.3 XP-Spektren

D-OPPE



8.4 TEM Radialprofile

Links: **D-OPPE-Film ungetempert**; Rechts: **D-OPPE-Film getempert**.



8.5 Ergänzende Kennlinien und Werte zu den Transistoren

Tabelle 13: Transistor Kenndaten für *tg/bc* mit **D-OPPE**-Transistoren. Kontakte: MoO₃/Au/MoO₃, Dielektrikum PMMA. (Kapitel 4.4.6)

<i>L</i> [μm]	<i>W</i> [mm]	Beweglichkeit Hinkurve $\mu_{\text{sat,hin}}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Beweglichkeit Rückkurve $\mu_{\text{sat,rück}}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Schwell- Spannung U_{Th} [V]	Anschalt- Spannung U_{on} [V]	On/Off Verhältnis
60	5	0.014	0.014	-29	-4	10 ⁵
64	5	0.017	0.017	-33	-5	10 ⁵
69	5	0.012	0.012	-35	-5	10 ⁵
57	8	0.012	0.013	-32	-4	10 ⁵
57	8	0.012	0.013	-32	-4	10 ⁵

Tabelle 14: Transistor Kenndaten für *tg/bc* mit **D-OPPE**-Transistoren. Kontakte: Cr/Au, Dielektrikum Parylene C. (Kapitel 4.4.6)

<i>L</i> [μm]	<i>W</i> [mm]	Beweglichkeit Hinkurve $\mu_{\text{sat,hin}}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Beweglichkeit Rückkurve $\mu_{\text{sat,rück}}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Schwell- Spannung U_{Th} [V]	Anschalt- Spannung U_{on} [V]	On/Off Verhältnis
22	5	0.017	0.055	-47	-15	10 ⁴
39	5	0.069	0.072	-21	-3	10 ⁴
38	5	0.043	0.120	-43	-12	10 ⁵
31	5	0.044	0.045	-17	-2	10 ⁴
19	8	0.028	0.065	-44	-13	10 ⁵
29	8	0.046	0.065	-32	-5	10 ⁵
27	8	0.046	0.051	-22	-3	10 ⁴
34	8	0.045	0.052	-38	-8	10 ⁴
25	8	0.022	0.021	-29	0	10 ⁵
25	5	0.019	0.025	-38	-10	10 ⁶
39	5	0.049	0.051	-26	-4	10 ⁶
33	5	0.051	0.050	-27	-6	10 ⁵
33	5	0.043	0.041	-20	0	10 ⁴
18	8	0.011	0.015	-29	-6	10 ⁵
27	8	0.033	0.031	-24	0	10 ⁴
28	8	0.059	0.056	-21	0	10 ⁴

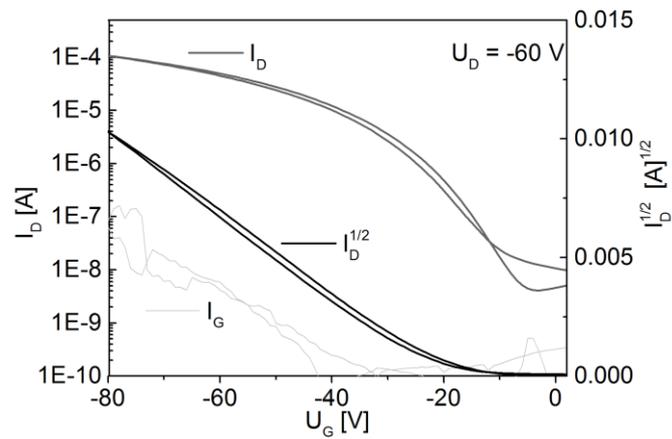


Abbildung 129: Transferkennlinie und Gate-Strom (I_G) im Vergleich für **D-OPPE**-Transistor: Kontakte Cr/Au, Dielektrikum Parylene C (vgl. Abbildung 99, Kapitel 4.4.6).

Tabelle 15: Transistorkennndaten für *tg/bc* mit **D-OPPE**-Transistoren. Kontakte: MoO₃/Au/MoO₃, Dielektrikum Parylene C.

L [μm]	W [mm]	Beweglichkeit Hinkurve $\mu_{\text{sat,hin}}$ [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Beweglichkeit Rückkurve $\mu_{\text{sat,rück}}$ [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Schwell- Spannung U_{Th} [V]	Anschalt- Spannung U_{on} [V]	On/Off Verhältnis
31	5	0.016	0.029	-40	-4	10^6
38	5	0.018	0.031	-38	-3	10^5
38	5	0.019	0.030	-40	-3	10^5
32	5	0.016	0.029	-41	-2	10^5
36	5	0.019	0.036	-41	-4	10^5
23	5	0.015	0.028	-40	-4	10^5
40	8	0.021	0.041	-39	-2	10^5
34	8	0.017	0.035	-38	-2	10^5
38	8	0.019	0.045	-41	-2	10^5
35	5	0.031	0.035	-31	-5	10^5
27	8	0.023	0.023	-22	-2	10^5
32	8	0.019	0.020	-25	-3	10^5
33	5	0.030	0.029	-27	-3	10^4

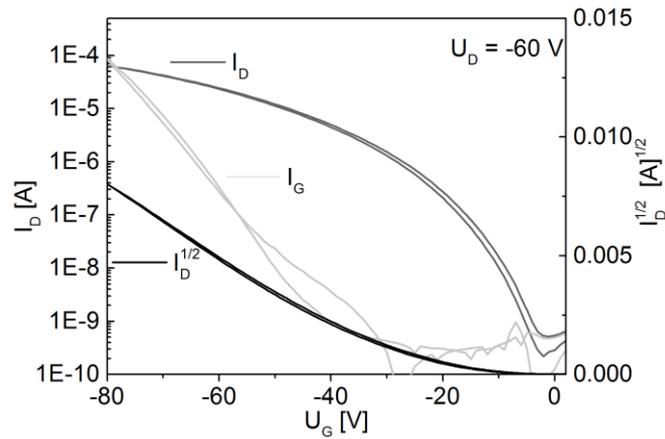


Abbildung 130: Transferkennlinie und Gate-Strom (I_G) im Vergleich für **D-OPPE**-Transistor: Kontakte $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{MoO}_3$, Dielektrikum Parylene C (vgl. Abbildung 99, Kapitel 4.4.6).

Tabelle 16: Transistorkennndaten für tg/bc mit **OD-D-OPPE**, Kapitel 4.5.3.

L [μm]	W [mm]	Beweglichkeit Hinkurve $\mu_{\text{sat,hin}}$ [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Beweglichkeit Rückkurve $\mu_{\text{sat,rück}}$ [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Schwell- Spannung U_{Th} [V]	Anschalt- Spannung U_{on} [V]	On/Off Verhältnis
29	5	0.0037	0.0063	-50	-10	10^5
41	5	0.0042	0.0095	-47	-4	10^4
40	5	0.0042	0.0096	-48	-5	10^4
39	5	0.0042	0.0096	-49	-3	10^5
44	5	0.0045	0.013	-47	-5	10^4
37	5	0.0040	0.0075	-48	-3	10^5
17	8	0.0031	0.0076	-47	-5	10^5
22	8	0.0030	0.0057	-48	-4	10^5
28	8	0.0037	0.010	-46	-3	10^4
35	8	0.0044	0.0071	-47	-5	10^5
41	8	0.0042	0.013	-48	-5	10^4

Tabelle 17: Transistorkennendaten für *tg/bc* mit **Farn-D-OPPE**, Kapitel 4.6.

L [μm]	W [mm]	Beweglichkeit Hinkurve $\mu_{\text{sat,hin}}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Beweglichkeit Rückkurve $\mu_{\text{sat,rück}}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Schwell- Spannung U_{Th} [V]	Anschaft- Spannung U_{on} [V]	On/Off Verhältnis
37	5	0.00012	0.00017	-50	-26	10 ²
40	5	0.00016	0.00019	-49	-20	10 ³
37	5	0.00013	0.00016	-50	-27	10 ³
32*	5	0.00024	0.00026	-62	-30	10 ³
36	5	0.00014	0.00018	-49	-23	10 ³
31	8	0.00011	0.00013	-50	-22	10 ³
36	8	0.00016	0.00019	-48	-23	10 ³
40	8	0.00018	0.00022	-49	-20	10 ³

* Transistor wurde bis $U_G = -100$ V gemessen und nicht in den Mittelwert mit einbezogen.

Tabelle 18: Transistorkennendaten der gemessenen **D-OPPE-OFETs** auf Glimmer, Kapitel 4.7.

Kontakte	L [μm]	W [mm]	Beweglichkeit $\mu_{\text{sat,max}}$ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Schwell- Spannung U_{Th} [V]	Anschaft- Spannung U_{on} [V]	On/Off Verhältnis
Cr/Au	17	5.5	0.0011	-43	-7	10 ⁴
Cr/Au	22	7.5	0.010	-38	-8	10 ⁵
Cr/Au	37	8.5	0.018	-34	-4	10 ⁵
Cr/Au	08	5.5	0.00069	-44	-4	10 ⁴
Cr/Au	36	8.5	0.0023	-45	-8	10 ⁴
MoO ₃ /Au/MoO ₃	22	8	0.00035	-47	-8	10 ⁴ -10 ⁵
MoO ₃ /Au/MoO ₃	36	8	0.0043	-45	~-15	10 ³
MoO ₃ /Au/MoO ₃	37	5	0.0082	-43	-10	10 ³
MoO ₃ /Au/MoO ₃	46	5	0.0042	-43	-9	10 ⁴
MoO ₃ /Au/MoO ₃	5	8	0.0013	-50	-15	10 ²

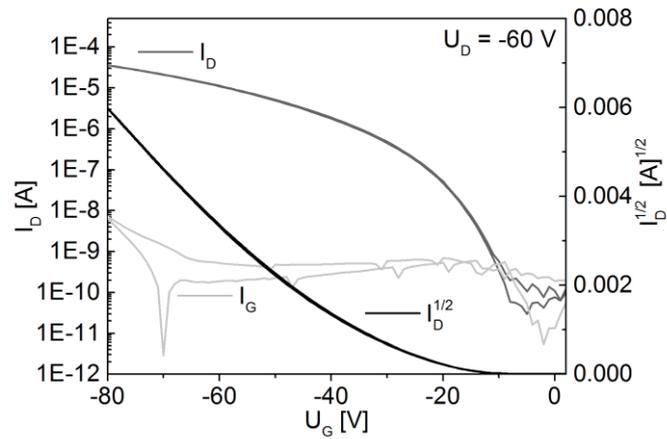


Abbildung 131: Transferkennlinie und Gate-Strom (I_G) im Vergleich für **D-OPPE**-Transistor auf Glimmer: Kontakte Cr/Au, Dielektrikum Parylene C (vgl. Abbildung 114, Kapitel 4.7.2).

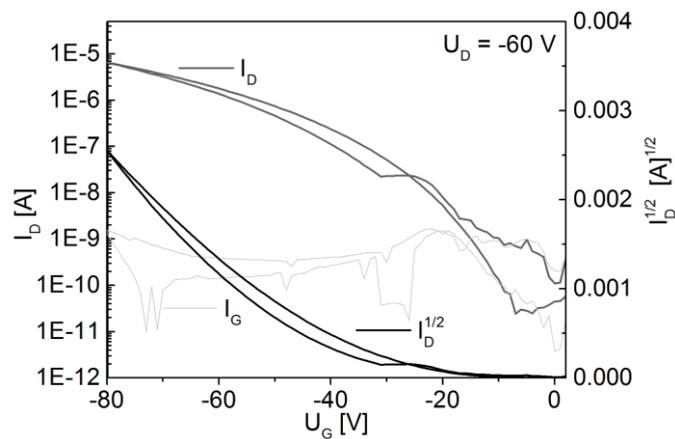
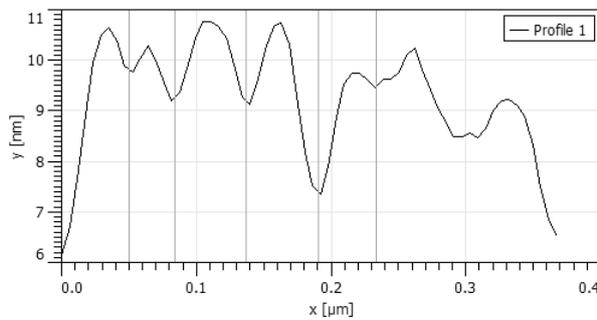
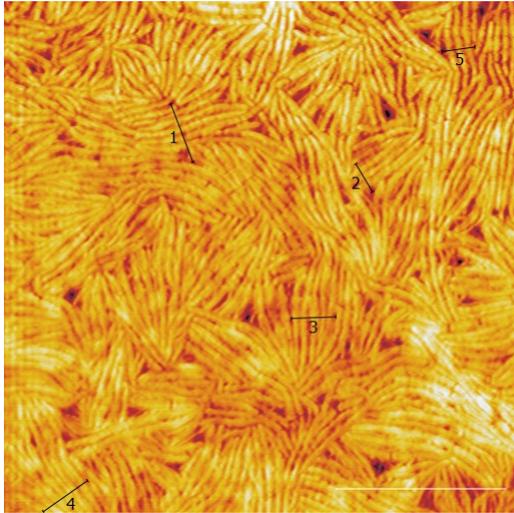


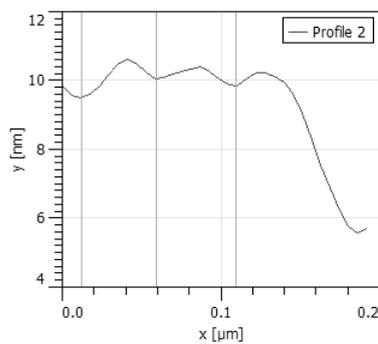
Abbildung 132: Transferkennlinie und Gate-Strom (I_G) im Vergleich für **D-OPPE**-Transistor auf Glimmer: Kontakte MoO₃/Au/MoO₃, Dielektrikum Parylene C (vgl. Abbildung 115, Kapitel 4.7.2).

8.6 Zusätzliche AFM-Daten und -Bilder ausgewählter Filme

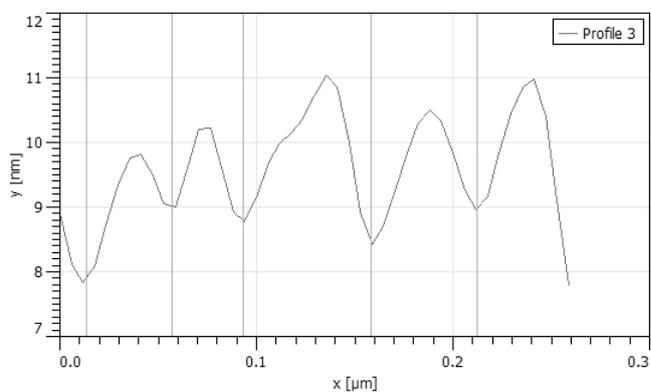
Bestimmung der Fadendurchmesser am Beispiel der Glimmer-Filme Kapitel 4.3.2:



Points	X [nm]	Y [nm]	Length [nm]
	50.1	9.813	
	84.1	9.270	34.0
	136.9	9.206	52.8
	190.6	7.404	53.7
	233.6	9.483	43.0



Points	X [nm]	Y [nm]	Length [nm]
	11.8	9.492	
	59.0	10.067	47.2
	109.6	9.865	50.6



Points	X [nm]	Y [nm]	Length [nm]
	13.5	7.906	
	57.1	9.013	43.6
	93.3	8.796	36.2
	158.3	8.476	65.0
	212.3	8.980	54.0

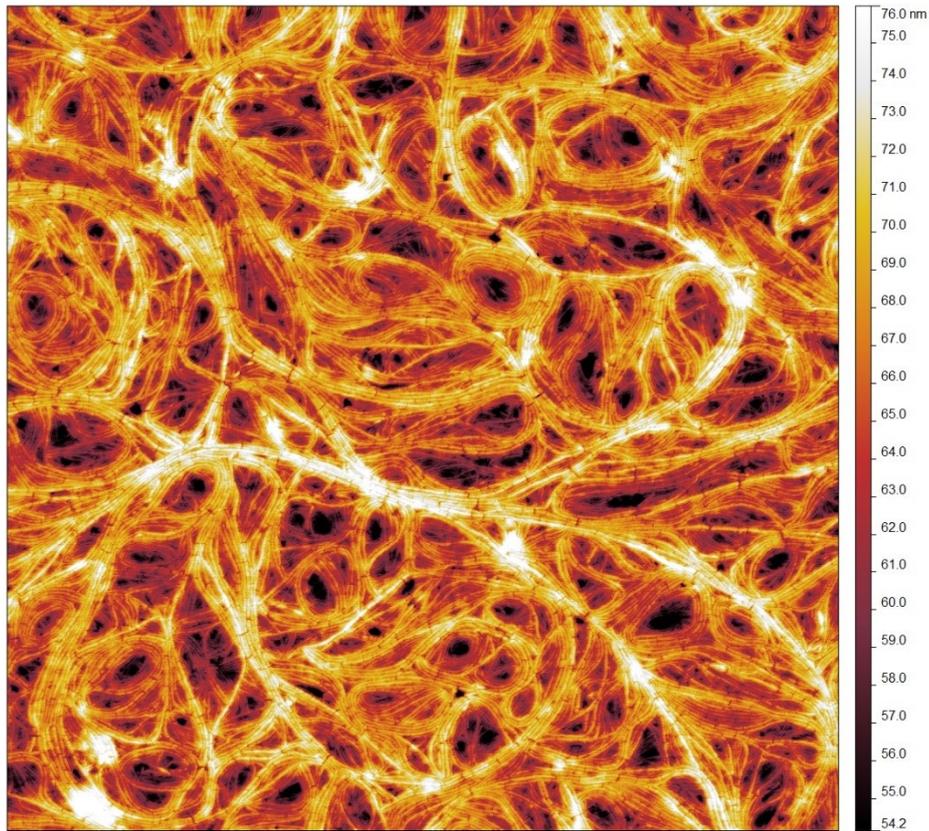


Abbildung 133: OD-D-OPPE auf Si/SiO₂, bei 190 °C/10 min getempert, Ausschnitt 10x10 µm.

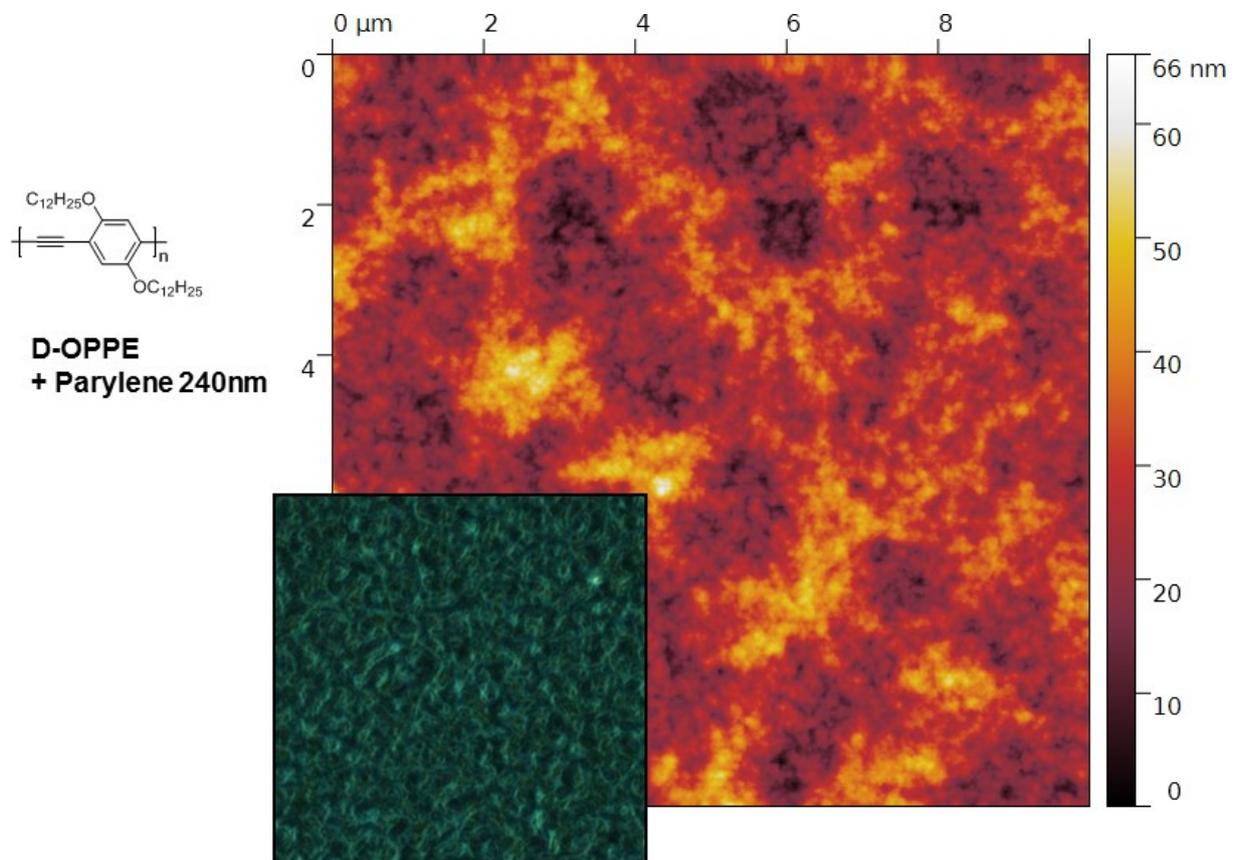


Abbildung 134: D-OPPE auf Glas, bei 190 °C/5 min, 180 °C/5 min getempert und mit 240 nm Parylene C beschichtet. Großes Bild: AFM-Aufnahme, kleines Bild: Dunkelfeld-Aufnahme.

8.7 Zusätzliche SEM-Aufnahmen ausgewählter Filme

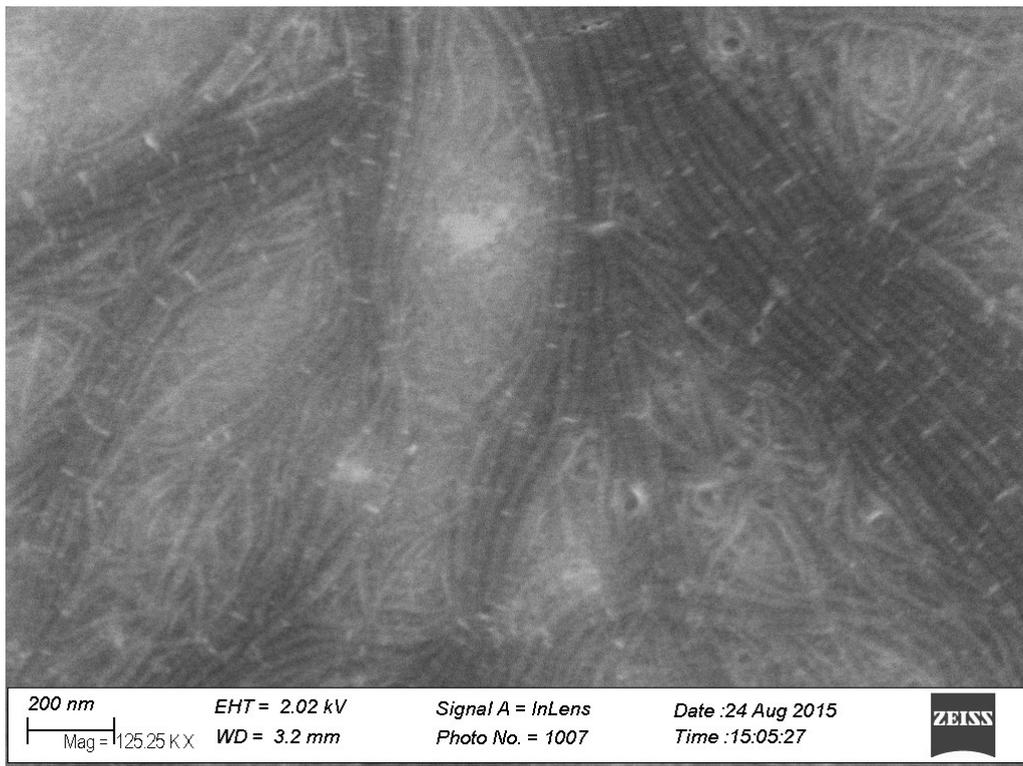


Abbildung 135: D-OPPE auf Silicium (3 mg/mL Toluol), getempert bei 200 °C/5 min, 180 °C/5 min.

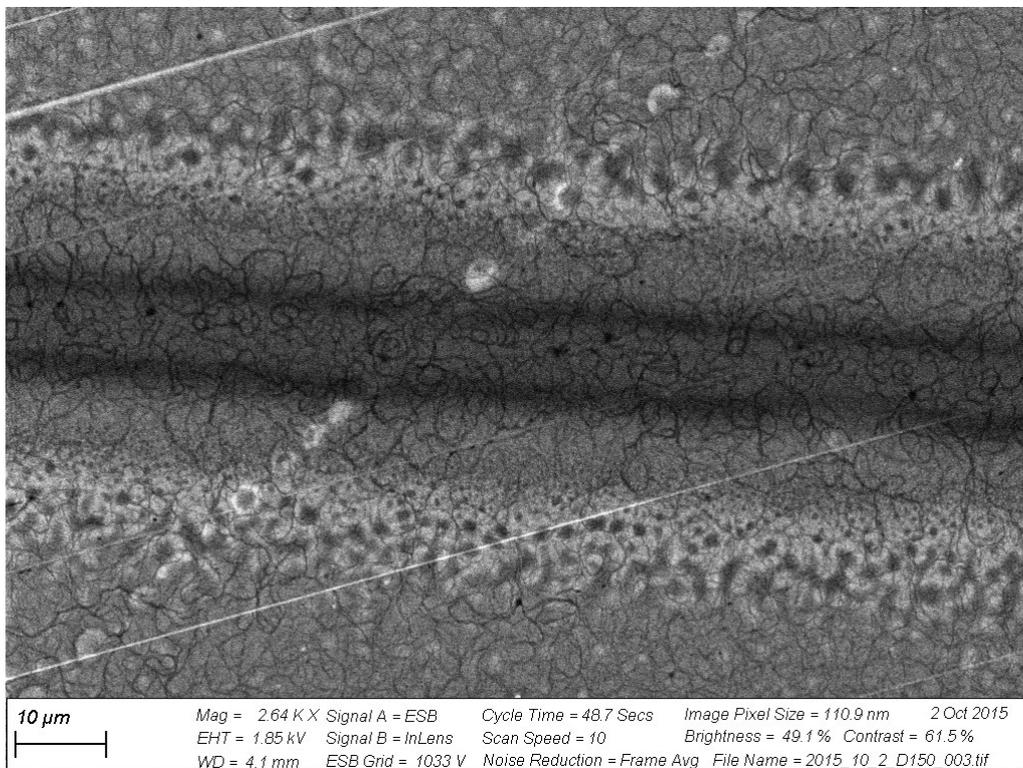


Abbildung 136: D-OPPE-Transistorkanal mit Goldkontakten (vgl. **Abbildung 96**).

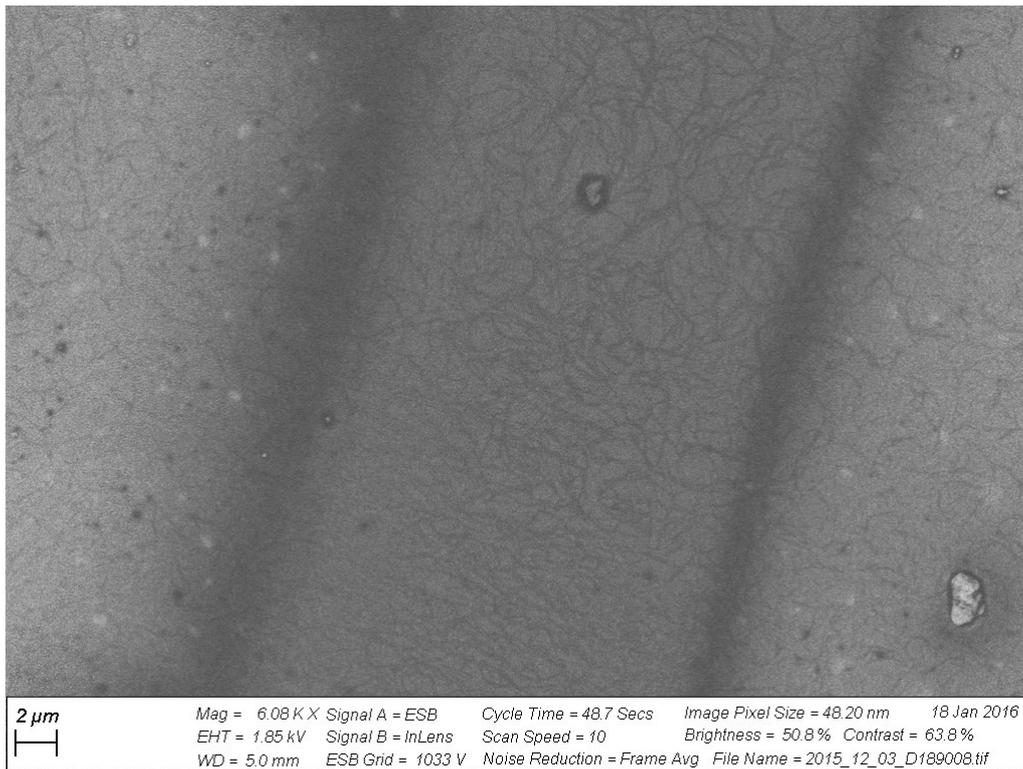


Abbildung 137: D-OPPE-Transistorkanal mit Molybdänoxid-beschichteten Kontakten (vgl. **Abbildung 97**).

Danksagung

Allen voran danke ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Uwe Bunz, für die interessante und herausfordernde Themenstellung.

Bei Prof. Dr. Rasmus Schröder möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats bedanken.

Besonderer Dank gebührt Professor Yohei Yamamoto und dem gesamten Yama-Labo, die mich in Tsukuba aufgenommen haben. Meine Zeit in Japan war dank euch allen großartig. Danke ebenfalls an die *Japan Society for the Promotion of Science*, die mir diesen Aufenthalt ermöglichte.

皆さん、ありがとう ございました。山・Labo は いつも とても 面白くて、楽しい でした。私は 皆が いなくて寂しい です。いつか 帰ることが ほし です。

Dem gesamten Arbeitskreis sei für die gute Atmosphäre und Zusammenarbeit gedankt. Vor allem Silke Koser und Lennart Schleper, die mit mir den Keller unsicher gemacht haben. Ebenso geht besonderer Dank an Jan Kumpf, Florian Geyer, Elias Rüdiger, Andreas Kretzschmar, Gerard Bollmann und alle anderen Kollegen für die vielen netten und interessanten Gespräche. Danke ebenfalls an die zwei guten Seelen in unserem Arbeitskreis. Kerstin Brödner für die durchgehende Unterstützung bei Fragestellungen aller Art und den Einkauf von Chemikalien sowie Verbrauchsmaterialien. Kerstin Windisch für die vielen netten und hilfreichen Gespräche, sowie die zuvorkommende und zuverlässige Erledigung aller verwaltungstechnischen und bürokratischen Belange. Holger Lambert danke ich für die schnelle Installation verschiedenster Programme und Behebung von Computerproblemen.

Ein großes Dankeschön gilt meinen Korrekturlesern, Silke Koser, Jan Freudenberg, Gerard Bollmann und meinen Eltern, die sich tapfer durch die Arbeit gekämpft haben und mir sehr hilfreiche Korrekturen für mein Manuskript gegeben haben.

Ebenso Danke an Emanuel Smarsly und Jan Kumpf für die Zurverfügungstellung interessanter Monomerbausteine für diese Arbeit.

Zuletzt möchte ich mich bei Daniel und meiner gesamten Familie für die durchgängige Unterstützung bedanken.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema
„Dialkoxy-poly(*para*-phenylenethinylene) - Morphologie und Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

Ort, Datum

Unterschrift