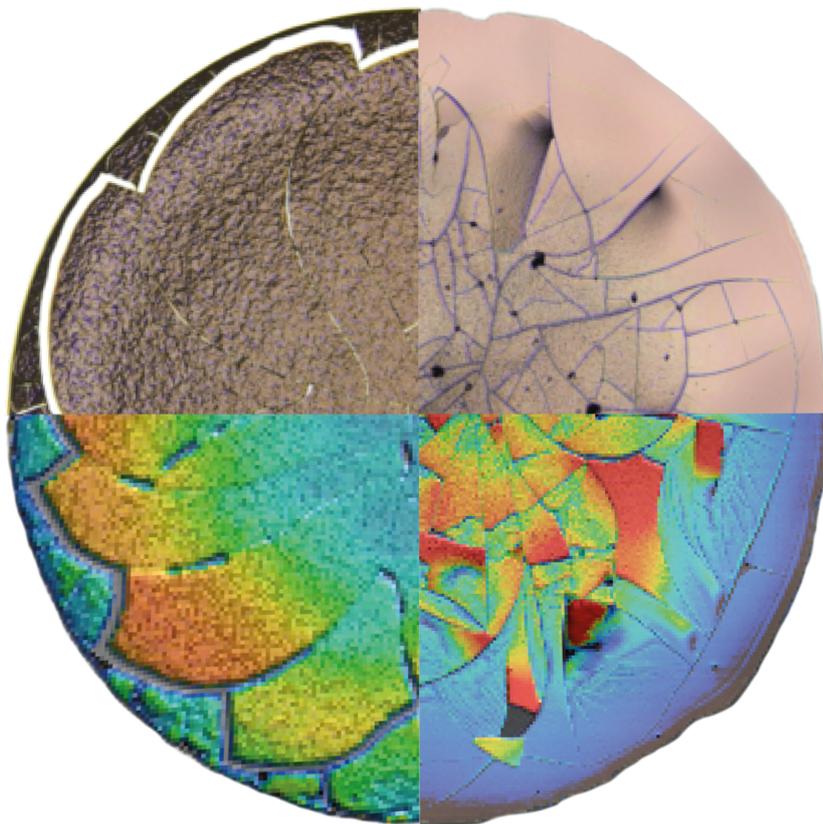


**Entwicklung einer neuen Messmethodik  
zur zeitaufgelösten Untersuchung von  
Trocknungsstrukturphänomenen niederviskoser Fluide  
auf nichtporösen Substraten**

zum Verständnis der Entstehung von ungleichmäßigen Schichtdicken  
während der Trocknung von niederviskosen Flüssigkeiten

---



Dissertation von Lena Janßen

---

Bergische Universität Wuppertal  
Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik und Medientechnik



**Entwicklung einer neuen Messmethodik zur  
zeitaufgelösten Untersuchung von  
Trocknungsstrukturphänomenen niederviskoser Fluide  
auf nichtporösen Substraten zum Verständnis der  
Entstehung von ungleichmäßigen Schichtdicken während  
der Trocknung von niederviskosen Flüssigkeiten**

Der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik und  
Medientechnik der  
Bergischen Universität Wuppertal  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Dr.-Ing.

eingereichte Dissertation

von  
Frau Lena Janßen  
aus  
Aurich

Referent: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Jung

Koreferent: Prof. Dr.-Ing. Peter Urban



# Erklärung der Urheberschaft

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Ort, Datum

Unterschrift

# Erklärung der eingesetzten Hilfsmittel

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen wörtlich oder inhaltliche Stellen als solche kenntlich gemacht sind. Es wurden nur die angegebenen Hilfsmittel genutzt.

Ort, Datum

Unterschrift

# Erklärung zu früheren Promotionsvorhaben

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass die Arbeit bisher in gleicher oder ähnlicher Form in keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht wurde. Es wurden bislang noch keine Promotionsanträge gestellt.

Ort, Datum

Unterschrift

Für meine Eltern.  
Für meine Geschwister.  
Für Tammo.



# Danksagung

Ich möchte mich bei meinem damaligen Betreuer der Master-Thesis Pieter Kruijt bedanken, der während meiner Master-Thesis mit mir den Grundstein für diese Dissertation gelegt hat.

Mein Dank geht an alle Kollegen und Professoren, die mich in diesen herrlich schönen und bereichernden aber auch zwischenzeitlich anstrengenden Jahren begleitet, aufgeheitert und unterstützt haben.

Ganz besonderer Dank geht an Uli Jung, an meine lieben Kollegen Daniel Bohn und Meray Macit. Ohne euch hätte die Reise nur halb so viel Spaß gemacht. Eure wertvollen Ratschläge begleiten mich noch heute.

# Abstract

In Contrast to the conventional coating processes functional printing is a material- and time-saving process for structured coatings. Inkjet is a attractive coating process because it transfers the ink contactless. But the inks need to be low viscous. While drying this leads to particle flows inside the fluid. High Agglomerations of particles at the three-phase contact line or in the center of the printed area are the consequences. Coffee-Stain-Effects, Marangoni Conventions or pinning and depinning of the three-phase contact line are the main driver for not homogeneous structures while drying and have to be controlled. For a better understanding of these phenomenons a new measurement method for time independent measuering of drying fluids is presented. Therefore, a 3D-Laserscanning-mikroskope is used. Three different kinds of model inks based on different solvents were examined. The results give new knowledge for drying phenomenons espeacialy for the pinning and depinning behaviour of the three-phase contact line. This can be used to produce homogen layers.

Coffee-Stain-Effect, Marangoni Convection, pinning, depinning, Three-Phase Contact Line, 3D-Laserscanning-Mikroskope, not homogenous layer thicknesses, Inkjet, functional printing

# Zusammenfassung

Das funktionale Drucken ist, im Gegensatz zu konventionellen Beschichtungsprozessen, ein material- und zeitsparendes Beschichtungsverfahren für strukturierte Flächen. Der Inkjetdruck überträgt die Farbe berührungslos. Dies macht den Inkjetdruck zu einem attraktiven Beschichtungsprozess. Jedoch kommt es aufgrund der niederviskosen Tinten zu Fluidströmungen innerhalb der gedruckten Schicht während der Trocknung. Dies hat zur Folge, dass hohe Agglomerationen an Feststoffen am Rand oder im Zentrum der Schicht auftreten und die Schicht nicht homogen ist. Trocknungsstrukturphänomene wie der Coffee-Stain-Effekt, Marangoni Konvektion oder Pinning und Depinning der Drei-Phasen-Kontaktlinie spielen bei der Trocknung von niederviskosen Systemen eine große Rolle. Um eine homogene Schicht zu erzeugen, müssen diese drei Parameter kontrolliert werden. Um ein besseres Verständnis der Trocknungsstrukturphänomene zu erhalten wurde eine neue Messmethode zur zeitaufgelösten Messung von trocknenden Strukturen entwickelt. Zur Erfassung der ortsauflösten Höhendaten wurde ein 3D-Laserscanning-Mikroskop eingesetzt. Zur Untersuchung der Trocknung von Fluiden wurden drei unterschiedliche Modelltinten untersucht, die sich hinsichtlich der Lösemittelkombination unterscheiden. Die Ergebnisse geben neue Erkenntnisse, besonders für das Pinning und Depinning der Drei-Phasen-Kontaktlinie und zeigen, wie durch unterschiedliche Kombination der Lösemittel eine gleichmäßige Schicht erzeugt werden kann.

Coffee-Stain-Effekt, Marangoni Konvektion, Pinning, Depinning, Drei-Phasen-Kontaktlinie, 3D-Laserscanning-Mikroskop, Konfokalmikroskop, ungleichmäßige Schichtdicken, Inkjet, funktionales Drucken

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort zur Themenfindung</b>	<b>1</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>3</b>
1.1 Übersicht der Arbeit . . . . .	10
1.2 Videodateien in dieser Arbeit . . . . .	11
<b>2 Grundlagen</b>	<b>12</b>
2.1 Beschaffenheit von Inkjet-Tinten . . . . .	13
2.1.1 Reynolds-Zahl . . . . .	13
2.1.2 Weber-Zahl . . . . .	13
2.1.3 Ohnesorge-Zahl . . . . .	14
2.2 Oberflächenspannung . . . . .	17
2.3 Benetzungseigenschaften . . . . .	18
2.3.1 Kontaktwinkel und Drei-Phasen-Kontaktlinie . . . . .	19
2.3.2 Randwinkelhysterese . . . . .	20
2.4 Viskosität . . . . .	22
2.5 Trocknung . . . . .	23
<b>3 Trocknungsstrukturphänomene von niederviskosen Flüssigkeitsgemischen</b>	<b>26</b>
3.1 Höhenprofil . . . . .	26
3.1.1 M-Profil . . . . .	27
3.1.2 Berg-Profil . . . . .	28
3.1.3 Dome-Profil . . . . .	29
3.2 Pinned und Depinned Kontaktlinie . . . . .	30
3.3 Coffee-Stain-Effekt . . . . .	31
3.3.1 Verdunstungsrate am Tropfenrand . . . . .	33

3.3.2	Trocknung bei einer pinned Kontaktlinie . . . . .	35
3.4	Marangoni Konvektion . . . . .	36
3.4.1	Konzentrationsgradienten . . . . .	38
3.4.2	Thermische Gradienten . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>42</b>
4.1	Coffee-Stain-Effekt . . . . .	43
4.1.1	Veränderung der Tinteneigenschaften . . . . .	44
4.1.2	Veränderung der Umgebungsbedingungen . . . . .	49
4.2	Marangoni Konvektion . . . . .	52
4.2.1	Temperaturgradienten . . . . .	52
4.2.2	Konzentrationsgradienten . . . . .	54
4.3	Pinning und Depinning . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Eingesetzte Messmethoden</b>	<b>60</b>
5.1	Bestimmung der Oberflächenspannung . . . . .	60
5.2	Kontaktwinkelmessungen . . . . .	62
5.3	Viskositätsmessungen . . . . .	65
5.4	3D-Laserscanning-Mikroskopie . . . . .	67
5.4.1	Konfokale Mikroskopie . . . . .	67
5.4.2	Software . . . . .	73
5.4.3	Grenzen des Konfokalmikroskops . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Eingesetzte Materialien</b>	<b>76</b>
6.1	Referenztinte und Referenzsubstrat . . . . .	77
6.2	Modelltinte . . . . .	79
6.3	Eingesetzte Substrate . . . . .	89
6.4	Probenvorbereitung . . . . .	94
6.4.1	Substrat . . . . .	94
6.4.2	Modelltinte . . . . .	95
6.4.3	Aufbringen der Modelltinte auf das Substrat . . . . .	95
<b>7</b>	<b>Entwicklung einer neuen Messmethodik zur zeitaufgelösten Messung von trocknenden Strukturen</b>	<b>98</b>
7.1	Messprobe . . . . .	99
7.2	Automatisierung . . . . .	100

7.3	Auswertemethoden mittels MultiFileAnalyzer-Software . . . . .	101
7.3.1	Visualisierung des Trocknungsverhaltens . . . . .	102
7.3.2	Messmethoden . . . . .	103
7.3.3	Profil . . . . .	103
7.3.4	Neue Messgröße: Contact-Line-Distance (CLD) . . . . .	103
7.4	Messzeiten und Dauer der Auswertung . . . . .	107
7.5	Übersicht Datenerhebung . . . . .	108
<b>8</b>	<b>Anwendung der neuen Messmethode zur Untersuchung der Trocknungseigenschaften von Modelltinten auf unterschiedli- cher Lösemittelbasis</b>	<b>111</b>
8.1	Modelltinte auf Basis eines Lösemittels . . . . .	112
8.2	Modelltinte auf Basis von zwei vergleichbaren Lösemitteln . . .	117
8.3	Modelltinte auf Basis von zwei unterschiedlichen Lösemitteln auf Basis von Oberflächenspannung und Siedetemperatur . . . .	121
8.4	Zusammenfassung . . . . .	140
<b>9</b>	<b>Erweiterung der bestehenden Theorien nach neuen Erkennt- nissen</b>	<b>143</b>
9.1	Coffee-Stain-Effekt . . . . .	143
9.2	Einflüsse bestimmter Lösemittelgemische auf die Pinned und Depinned Kontaktlinie . . . . .	149
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>156</b>
<b>11</b>	<b>Ausblick</b>	<b>160</b>
<b>A</b>	<b>Abhängigkeit der Verdunstungsrate vom relativen Abstand zum Zentrum und zum Kontaktwinkel</b>	<b>161</b>
<b>B</b>	<b>Lösemittelübersicht</b>	<b>163</b>
<b>C</b>	<b>Parameter der Modelltinte</b>	<b>165</b>
C.1	Daten der Lösemittel . . . . .	165
C.2	Oberflächenspannung der Butanol-Ethylen-glycol-Modelltinte . .	170
C.3	Viskosität der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte . . . . .	171
C.4	Oberflächenspannung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte	175

<b>D Substratparameter</b>	<b>177</b>
D.1 Rauigkeit der Substrate . . . . .	177
D.2 Wasser-Kontaktwinkel der Substrate . . . . .	179
<b>E Probengenauigkeit</b>	<b>185</b>
<b>F Temperaturgradienten anderer Modelltinten</b>	<b>187</b>
<b>G Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf glattem und rauhem   Glassubstrat</b>	<b>188</b>
<b>H Vergrößerte Grafiken der zeitaufgelösten Messungen</b>	<b>190</b>

# Vorwort zur Themenfindung

Die ersten funktionalen Strukturen wurden im Rahmen einer Master-Projektarbeit bei der Philips GmbH gedruckt. Als Druckverfahren wurde der Inkjetdruck eingesetzt, dessen Stärken im berührungslosen Farbübertrag auf sensiblen Substraten liegt. Thematisch wurde in der Projektarbeit das Verdrucken von Photoresists zur Erzeugung von Ätzmasken und Barrierschichten auf mit ITO (Indium-Zinn-Oxid) und MAM (Verbindung aus Molybdän-Niob und Aluminium-Niob) beschichteten Glas-Substraten für OLED-Bauteile untersucht.

In der anschließenden Master-Thesis wurden leitfähige Silbertinten zur Erzeugung von metallischen Strukturen auf der Anode von OLEDs verdruckt und hinsichtlich der Eignung als Gitterstruktur in der OLED untersucht. Aufgrund der positiven Ergebnisse entstand eine Kooperation zwischen der Philips GmbH und der Bergischen Universität Wuppertal im Rahmen eines BMBF-geförderten Drittmittelprojekts, dessen Ziel die Reduktion der Produktionskosten von OLEDs durch den Einsatz von im Inkjet gedruckten Metallstrukturen anstelle des vollflächigen Aufdampfens und anschließenden Ätzens der MAM-Schicht war. Dafür wurden unterschiedliche Tinten und Trocknungsverfahren getestet und optimiert. Die Lebensdauer der OLEDs konnte von wenigen Stunden um ein Vielfaches auf 10.000 Stunden erhöht werden. Am Ende des Projekts konnten OLEDs gefertigt werden, die den technischen und qualitativen Anforderungen einer herkömmlichen OLED entsprechen.

Während viele Tinten gut verdruckbar waren - das heißt, in ihren physikalischen Eigenschaften, wie der Oberflächenspannung  $\sigma$  und Viskosität  $\eta$  gut eingestellt waren, gleichmäßige runde Tropfen ohne Satellitentropfen bildeten und eine gute Benetzbarkeit auf dem Substrat zeigten - konnten nur einige Tinten hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit und Adhäsion überzeugen. Mit vielen

Tinten konnte keine reproduzierbare und gleichmäßige Schichtdicke erzeugt werden. Dabei ist die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke einer der wichtigsten Parameter für funktionale Schichten, da ungleichmäßige Strukturen zu Kurzschlüssen, ungleichmäßigen Sintern, und damit zu unterschiedlicher Haftung oder Leitfähigkeit, sowie zu Problemen bei weiteren Beschichtungsprozessen führen können.

Bekannt ist, dass ungleichmäßige Strukturen während der Trocknung entstehen. Es gibt viele Ansätze, wie die Trocknung von Schichten beeinflusst werden kann. Eine Patentlösung zur Erzeugung einer gleichmäßigen Schicht gibt es jedoch nicht.

Um ein besseres Verständnis für die Trocknung von Inkjet-Tinten zu bekommen, wird in der vorliegenden Arbeit eine neue Messmethode entwickelt, die ein zeitaufgelöstes Messen von trocknenden Flüssigkeiten ermöglicht. Dadurch wurden neue Erkenntnisse gewonnen, die bestehende Theorien erweitern. Die neue Messmethode und die neuen Erkenntnisse sind zentrales Thema dieser Dissertation und bilden die Grundlage für ein besseres Verständnis von Trocknungsstrukturphänomenen niederviskoser Systeme.

# Kapitel 1

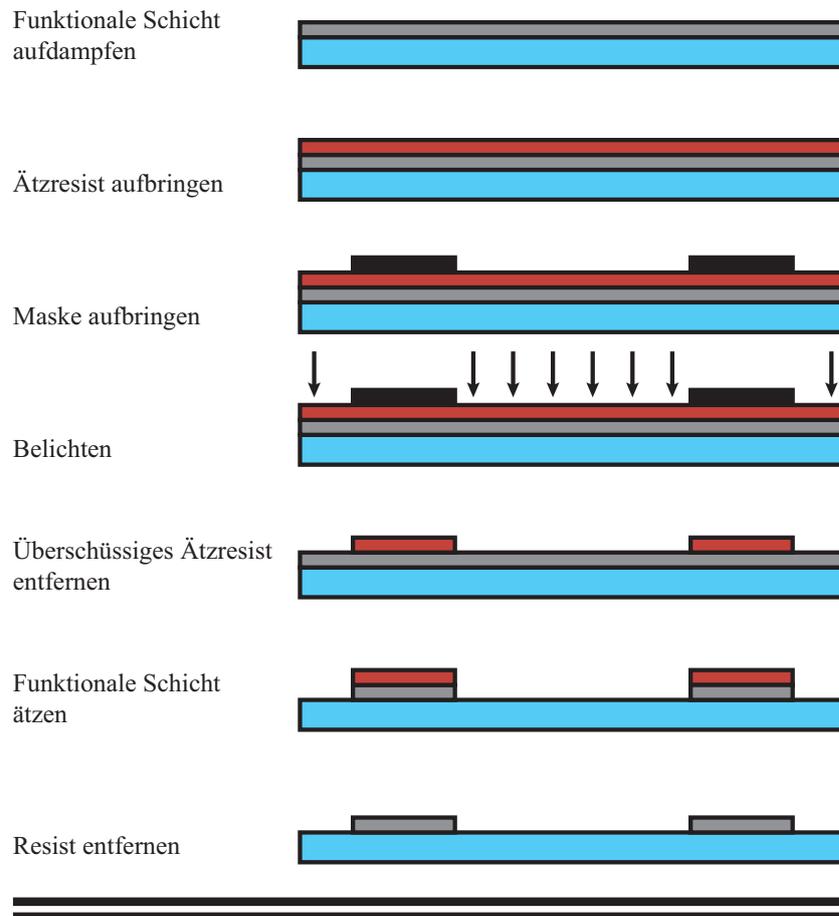
## Einführung

Der Inkjet-Druck ist ein digitales Druckverfahren und weist einen berührungslosen Farbübertrag auf. Verglichen zu konventionellen Druckverfahren wird keine materielle Druckform benötigt. Die Druckform existiert somit rein digital. Der Farbübertrag erfolgt, indem ein Tropfen erzeugt wird und an gewünschter Stelle auf dem Substrat appliziert wird. Kleinstauflagen, personalisiertes Drucken und der Großformatdruck profitieren durch die digitale Druckform.[61] Aber auch für den Bereich Funktionales Drucken bietet der Inkjet Vorteile.

Eine Möglichkeit in der Produktion von elektronischen Bauteilen Material und Prozessschritte zu reduzieren, ist das Funktionale Drucken. Statt Farben, wie für Bild- oder Farbinformationen, die auf die visuelle Wahrnehmung abgestimmt sind, können Materialien wie Metalle oder Polymere verdruckt werden, die eine Funktion erfüllen. Dies können Halbleiter [66], Metalle [92], Polymere [45], Biochemikalien, wie Proteine [85], DNA [53] oder ähnliches sein. Anwendung findet das Funktionale Drucken unter anderem in der Biochemie [129] oder kann zur Herstellung von Sensoren [63], RFID-Antennen [29], OLEDs [74], Photovoltaik [71] und Batterien [120] verwendet werden. Jedoch sind die meisten Druckprozesse für die Produktion noch nicht ausgereift und befinden sich in der Forschung und Entwicklung. Neben dem Inkjet werden weitere Druckverfahren[46] im Bereich des funktionalen Drucks eingesetzt. Allerdings werden die meisten funktionalen Schichten mittels Beschichtungsanlagen vollflächig aufgetragen und anschließend geätzt. Empfindliche und

dünne Schichten werden im Vakuum aufgedampft. In Abbildung 1.1 sind die beiden Prozesse Aufdampfen und Drucken dargestellt. Nach dem Aufdampfen werden anschließende Ätzprozesse genutzt, um die Schicht zu strukturieren. Dieser Prozess ist sehr zeit- und materialintensiv. Dagegen ist im Inkjet-Druck nur ein Prozessschritt erforderlich. Die Prozesszeiten sind wesentlich kürzer und das Verfahren ist weniger materialintensiv.

### Strukturierungsprozess nach dem Aufdampfen einer funktionalen Schicht



### Drucken einer funktionalen Schicht



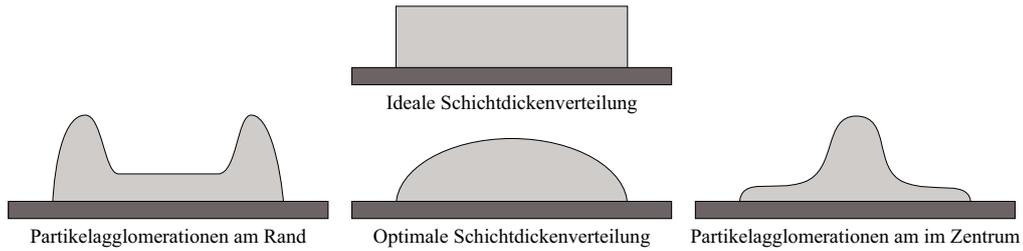
*Abbildung 1.1: Vereinfachte Darstellung und Vergleich notwendiger Prozessschritte beim Aufdampfen und Drucken einer funktionalen Schicht.*

Die Ansprüche des funktionalen Drucks sind bezogen auf die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke höher als die des konventionellen Drucks. Passerschwankungen, schlechte Benetzungseigenschaften und die Inhomogenität der Schichtdicke können zum Ausfall des Bauteils führen.

Neue Materialien und Substrate stellen Herausforderungen an die Tintenformulierung.

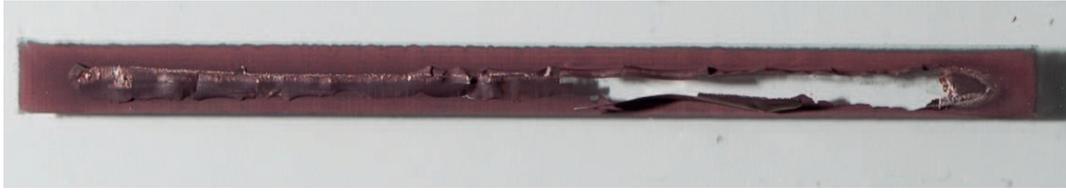
Im funktionalen Druck kommen insbesondere der Siebdruck und der Digitaldruck zum Einsatz. Der Inkjetdruck ist, im Gegensatz zu konventionellen Druckverfahren, berührungslos und besitzt keine physikalische Druckform. Die gedruckte Schicht entsteht aus einzelnen Tropfen. Fehlt ein Tropfen, weil zum Beispiel eine Düse verstopft ist oder die Druckparameter nicht optimal gewählt sind, kann es passieren, dass die Schicht Fehlstellen aufweist und dadurch die Funktion der Schicht nicht mehr gegeben ist.

Der lösemittelbasierte Inkjetdruck arbeitet mit sehr niederviskosen Flüssigkeiten im Bereich von 3-12 mPas. Um einen Feststoff zu verdrucken, werden sehr kleine Partikel im Nanometerbereich, selten im Mikrometerbereich, benötigt und werden stark mit Lösemittel dispergiert, so dass der prozentuale Volumenanteil des Feststoffs sehr gering ist. Die Substrate des funktionalen Drucks sind meistens aus Glas oder Kunststoff und dementsprechend nicht porös. Tinten auf Basis von Lösemittel trocknen auf unporösen Substraten nur durch die Verdunstung des Lösemittels. Da über 90% des Volumenanteils der Tinte verdunsten muss, können während der Trocknung Partikelströmungen innerhalb der Tinte entstehen. Dabei wird in dieser Arbeit zwischen drei charakteristischen Anlagerungen dieser Partikel unterschieden (Abb.:1.2).



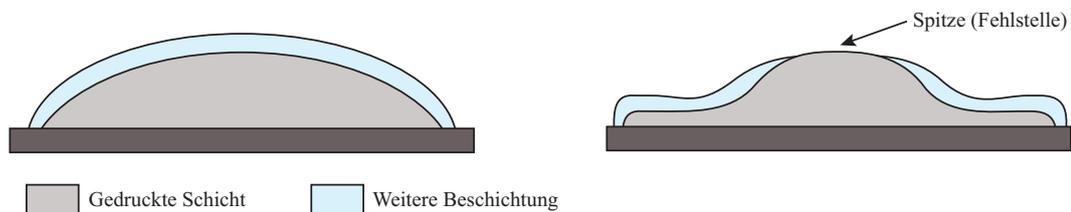
**Abbildung 1.2:** *Unterschiedliche Schichtdickenverteilungen. Links: Partikelagglomerate am Rand der gedruckten Schicht. Rechts: Partikelagglomerate im Zentrum der gedruckten Schicht. Diese beiden Schichtdickenverteilungen sind häufig in Inkjet gedruckten, getrockneten Strukturen zu beobachten. Mitte: Die ideale Schichtdickenverteilung ist homogen über die gesamte bedruckte Fläche. Da eine niederviskose Flüssigkeit auf einem Substrat einen Kontaktwinkel  $\Theta$  ausbildet, ist die optimale Schichtdickenverteilung eine Kuppel.*

Schichten, die im Vakuum aufgedampft werden (Gasphasenabscheidung), zeigen eine gleichmäßige Schicht über die komplette Fläche, wie aus der Abbildung 3.1, der idealen Schichtdickenverteilung, entnommen werden kann. Allerdings finden sich häufiger Partikelagglomerate am Rand der Schicht (Abb.:1.2, links)[33] oder im Zentrum (Abb.:1.2, rechts)[62]. Die Agglomerate am Rand oder im Zentrum der applizierten Schicht besitzen häufig eine um ein vielfaches höhere Schichtdicke als die durchschnittliche Schichtdicke der gesamten Fläche und zudem eine steile Flankenausprägung. Dies kann zu Herausforderungen bei weiteren Prozessschritten führen. Eine Schwierigkeit stellt zum Beispiel das anschließende Lasersintern von Metalltinten dar. So wird die Energie vom Laser unterschiedlich stark von den unterschiedlichen Schichtdicken absorbiert. Dies hat zur Folge, dass bei zu hohen Schichtdicken eine geringe Sinterung und somit eine geringe Leitfähigkeit erzeugt wird. Bei zu niedrigen Schichtdicken kann die Schicht aufplatzen und somit zu Fehlstellen führen. In der Abbildung 1.3 ist eine gedruckte Kupfertinte nach dem Lasersintern dargestellt. Die getrocknete Kupfertinte zeigt Erhöhungen in der Mitte. Nach dem Lasersintern besitzt die mittlere Schicht keine Adhäsion mehr zum Substrat. Der elektrische Widerstand der Schicht ist somit sehr hoch und eine hinreichende Leitfähigkeit kann nicht erzeugt werden.



**Abbildung 1.3:** Beispiel einer zu stark und damit ungleichmäßig gesinterten Schicht. Durch das Lasersintern einer ungleichmäßigen Schicht wird die Energie unterschiedlich stark absorbiert. Dies hat zur Folge, dass Flächen entweder zu stark oder zu schwach gesintert werden. In dieser Abbildung wird die mittlere Schicht zu stark gesintert. Die Kupfertinte platzt ab und die Leitfähigkeit der Schicht kann nicht gewährleistet werden.

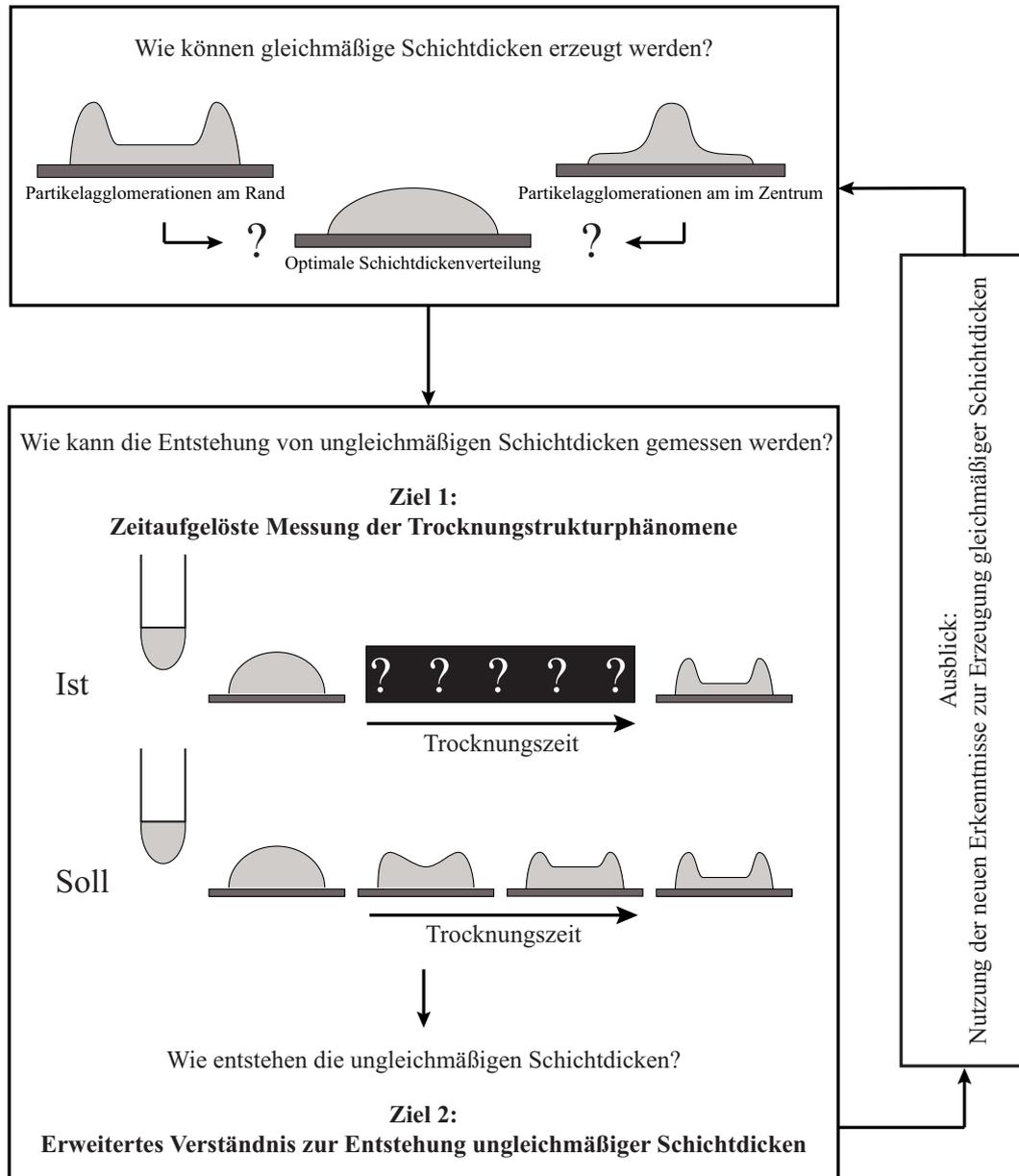
In vielen Anwendungen bildet die gedruckte Struktur nur eine Schicht von einer Vielzahl an Schichten (Stack).[119] In einem Stack können die Schichten unterschiedliche Schichtdicken aufweisen. So ist es möglich, dass auf eine Mikrometer dicke Schicht eine weitere Schicht mit einer Schichtdicke im Nanometerbereich aufgetragen wird. Besitzt die erste Schicht Ungleichmäßigkeiten, so besteht die Gefahr, dass die zweite, wesentlich dünnere Schicht die erste Schicht nicht vollflächig benetzt (Abb.:1.4). Dies kann zu Fehlstellen, Kurzschlüssen oder Bauteilausfällen führen.



**Abbildung 1.4:** Unterschiedliche Materialien in einem Stack. Links: Die untere Schicht ist gleichmäßig getrocknet. Eine dünnere zweite Schicht benetzt die erste Schicht vollständig. Rechts: Die erste Schicht besitzt eine unterschiedliche Dickenverteilung. Die zweite Schicht benetzt die erste Schicht unvollständig. Es entstehen freie und unbeschichtete Flächen .

In Abbildung 1.5 ist das Ziel dieser Arbeit schematisch dargestellt. Damit der Inkjet-Druck als Produktionsverfahren für den Bereich funktionales Drucken außerhalb von Forschung und Entwicklung eingesetzt werden kann, muss

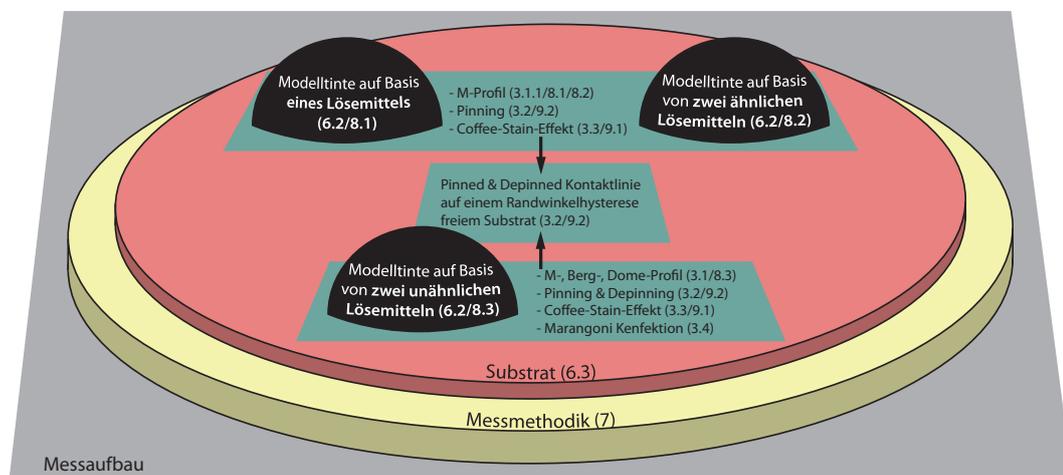
eine möglichst gleichmäßige Schicht erzeugt werden. In diesem Bereich durchgeführte Forschungen sind in weiten Teilen nicht oder nur eingeschränkt auf den Inkjetdruck anwendbar, da das relevante Parameterfenster für Oberflächenspannung  $\sigma$  und Viskosität  $\eta$  verhältnismäßig klein ist und sich viele Forschungsergebnisse außerhalb dieses Fensters bewegen (siehe Kapitel 4 auf Seite 42). Um ein besseres Verständnis für die Trocknung von niederviskosen Flüssigkeiten zu erlangen, beschäftigt sich diese Arbeit mit der Entwicklung einer neuen Messmethodik, die die Trocknung zeitaufgelöst und mit einer hohen Ortsauflösung erfasst. Die meisten bestehenden Verfahren können nur trockene Schichten vermessen oder besitzen eine geringe Ortsauflösung. Der direkte Nachweis von Flüssigkeitsströmungen während der Trocknung kann nicht hinreichend erfasst werden. Mit Hilfe der neuen Messmethodik kann die Außenkontur des Tropfens auf einem Substrat zeitaufgelöst beobachtet und vermessen werden. Die Daten können genutzt werden, um neue Zusammenhänge zwischen Flüssigkeitsströmung und getrockneter Schichtdicke zu zeigen. Das eingesetzte 3D-Laserscanning-Mikroskop ermöglicht die berührungslose Erfassung der Schichtdicke von festen, aber auch von flüssigen Stoffen. Durch das Messen in kurzen Zeitintervallen kann die ortsaufgelöste Schichtdicke zeitaufgelöst beobachtet und untersucht werden. Durch diese neue Messmethodik können besonders gut pinned und depinned Kontaktlinien (siehe Kapitel 3.2 auf Seite 30) beobachtet werden und Rückschlüsse auf die Trocknung von Flüssigkeiten gezogen werden. Zur Untersuchung des Tropfens und Beschreibung des Trocknungsstrukturphänomens wird eine neue Größe eingeführt. Die CLD (Contact-Line-Distance) beschreibt die Strecke, die die Drei-Phasen-Kontaktlinie während des Trocknungsvorgangs zwischen dem Startpunkt der Benetzung und einem Zeitpunkt während der Trocknung zurück gelegt hat. Durch diese Größe können unterschiedliche Stadien der Trocknung beschrieben werden. Diese Ergebnisse erweitern zum einen den Stand der Forschung und geben zum anderen neue Erkenntnisse, wie durch die Wahl des Lösemittels die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke beeinflusst werden kann.



*Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Schichtdickenerfassung während des Trocknungsvorgangs: Damit eine gleichmäßige Schichtdicke erzeugt werden kann, müssen die Trocknungsstrukturphänomene besser verstanden werden. Hierfür ist eine zeitaufgelöste Messmethodik notwendig. Unterschiedliche Messungen können genutzt werden, um ein erweitertes Verständnis der Trocknungsstrukturphänomene zu erhalten.*

## 1.1 Übersicht der Arbeit

Dieser Kapitelabschnitt soll einen Überblick über den Aufbau dieser Arbeit geben. In Abbildung 1.6 ist das schematische Vorgehen mit Verknüpfung der Kapitel dargestellt. Dabei stellt die neue Messmethodik (gelb) eine zentrale Rolle dieser Arbeit dar, da durch die zeitaufgelösten Messungen neue Erkenntnisse über die Trocknungsstrukturphänomene gewonnen werden können. Auf ausgewählte Substrate (rot) werden jeweils drei unterschiedliche Modelltinten (schwarz) pipettiert. Die dazugehörigen Theorien und deren Zusammenhänge mit den unterschiedlichen Modelltinten sind in grün hinterlegt.



**Abbildung 1.6:** Übersicht der Kapitelstruktur: Die Messmethodik (gelb) wird in Kapitel 7 beschrieben. Auf einem Glassubstrat (rot/Kapitel 6.3) werden drei unterschiedliche Modelltinten (schwarz/Kapitel 6) aufgebracht und untersucht (Kapitel 8). Die bestehenden Theorien (grün) werden in Kapitel 3 beschrieben und in Kapitel 9 untersucht.

Die Messmethodik wird in Kapitel 7 auf Seite 98 beschrieben. Schwerpunkt ist die Entwicklung einer zeitaufgelösten Messmethode mittels eines 3D-Laserscanning-Mikroskops sowie die Verarbeitung und Auswertung der Grafiken. Ausgewählte Substrate sind Glas, SI-Wafer sowie Glas und SI-Wafer mit jeweils 90 nm dicker Goldbeschichtung. Deren Oberflächenspannung  $\sigma$  und Rauigkeit  $Sa$  (arithmetische Mittelhöhe) werden in Kapitel 6.3 auf Seite 89 beschrieben.

In dieser Arbeit werden drei unterschiedliche Arten an Modelltinten verwendet:

1. Modelltinte auf Basis eines Lösemittels
2. Modelltinte auf Basis von zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ )
3. Modelltinte auf Basis von zwei stark abweichenden Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 20 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$ )

Die Modelltinten werden in Kapitel 6.2 auf Seite 79 beschrieben und in Kapitel 8 auf Seite 111 ausgewertet. Im Kapitel 2, Seite 12, bis Kapitel 3, Seite 26, werden die Grundlagen dieser Arbeit beschrieben. Dazu gehören auch die folgenden Theorien zu folgenden Effekten: Coffee-Stain-Effekt, Marangoni Konvektion und pinned und depinned Drei-Phasen-Kontaktlinie. Inwiefern die Trocknung der Modelltinten auf den nicht porösen Substraten mit den bestehenden Theorien beschrieben werden können, wird in Kapitel 9 auf Seite 143 betrachtet.

## 1.2 Videodateien in dieser Arbeit

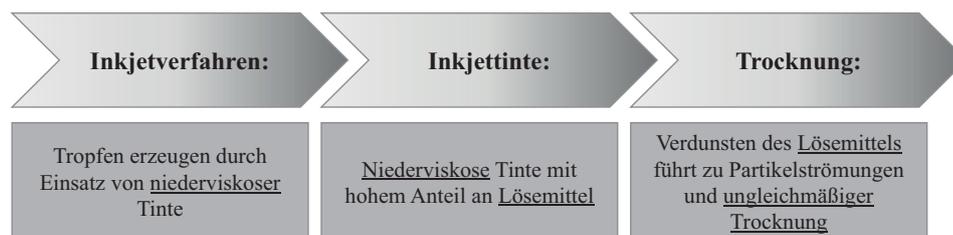
Die neue Messmethode beinhaltet Visualisierungen von Trocknungsstrukturphänomenen mittels Videosequenzen. Da die Videos die Trocknungsstrukturphänomene anschaulicher visualisieren als Grafiken, sind die Videosequenzen mit den dazugehörigen Grafiken in der originalen PDF verknüpft. Eine Voraussetzung für die Betrachtung der Videosequenzen, ist der Besitz der Originaldatei, welche im Ordner zusammen mit den Videosequenzen enthalten ist, und eine Software, die avi-Dateien abspielen kann.

# Kapitel 2

## Grundlagen

In Abbildung 2.1 ist der Zusammenhang zwischen Inkjetverfahren, Inkjet-Tinte und der Trocknung schematisch dargestellt. Damit eine Inkjettinte verdruckbar ist, müssen kleine Parameterfenster (siehe Tabelle 2.1 Seite 16) eingehalten werden. Insbesondere die Oberflächenspannung  $\sigma$  (siehe Kapitel 2.2 Seite 17) und die Viskosität  $\eta$  (siehe Kapitel 2.4 Seite 22) sind für die Verdruckbarkeit einer Tinte grundlegend verantwortlich.

In dieser Arbeit wird die Viskosität  $\eta$  der Tinte maßgeblich über das verwendete Lösemittelgemisch bestimmt. Damit eine trockene Schicht entsteht, muss das Lösemittelgemisch verdunsten. Bei der Verdunstung können Partikelströmungen entstehen, die zu einer ungleichmäßigen Schicht führen (siehe Kapitel 3 Seite 26).



*Abbildung 2.1: Eine kontinuierliche Erzeugung von Tropfen stellt eine Herausforderung an den Inkjetdruck dar. Damit ein Tropfen entsteht, müssen die Tinten sehr niederviskos formuliert sein. Der Großteil der Tinte besteht daher aus Lösemittel, welches verdunsten muss, damit die Tinte trocknet [103]. Durch die Verdunstung der Lösemittel können Partikelströme entstehen, die zu einer ungleichmäßigen Schichtdicke führen.*

## 2.1 Beschaffenheit von Inkjet-Tinten

Für alle Inkjettinten variiert das Parameterfenster für Oberflächenspannung  $\sigma$  und Viskosität  $\eta$  hinsichtlich der Tropfenerzeugung, der Benetzungsphase und der abschließenden Trocknung.[80]

Um eine Einschätzung über die Tintenströmung, die Tropfenbildung an der Düse und der Tropfenform zu erhalten, werden die dimensionslosen Kennzahlen Reynolds-Zahl, Weber-Zahl und Ohnesorge-Zahl verwendet[61]. Mit der Reynolds-Zahl wird das Turbulenzverhalten in einer Flüssigkeit beschrieben und kann über den Flüssigkeitstransport von Drucktank zur Düse Aufschluss geben. Die Weber-Zahl kann als Maß für die Tropfenbildung an der Düse verwendet werden. Die Ohnesorge-Zahl beschreibt die Deformation des Tropfens während der Flugphase.

### 2.1.1 Reynolds-Zahl

Die Reynoldszahl  $Re$  ist eine dimensionslose Größe und beschreibt das Verhältnis von Trägheitskraft  $E_{kinetic}$  zur Zähigkeitskraft  $E_{viscous}$ . Die Reynoldszahl dient zur Einschätzung, ob eine laminare oder turbulente Strömung vorliegt.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot l}{\eta} \quad (2.1)$$

mit der Dichte  $\rho$ , der Strömungsgeschwindigkeit  $v$ , der charakteristischen Länge  $l$  und der Viskosität  $\eta$ .

In der Literatur findet man häufig für den laminaren Bereich eine Reynoldszahl von 1-2300. Grundsätzlich müssen Inkjet-Tinten sehr niederviskos eingestellt sein, so dass die Flüssigkeit laminar vom Drucktank zur Düse geführt werden kann.[76][61]

### 2.1.2 Weber-Zahl

Die Weber-Zahl  $We$  ist eine dimensionslose Größe und beschreibt das Verhältnis der Trägheitskraft zur Oberflächenkraft.

$$We = \frac{\rho \cdot l \cdot v_2}{\sigma} \quad (2.2)$$

mit  $v$  der Tropfengeschwindigkeit am Düsenausgang,  $l$  der charakteristischen Länge (Düsendurchmesser),  $\rho$  die Dichte und  $\sigma$  die Oberflächenspannung.

Im Inkjet-Prozess dient die Weber-Zahl zur Einschätzung, ob der Tropfen die Düse verlässt oder nicht. Damit eine Tropfenabspaltung stattfindet, muss die Trägheitskraft größer als die Oberflächenkraft sein. Je größer die Weber-Zahl ist, desto dominanter ist die Trägheitskraft und desto leichter wird ein Tropfen an der Düse gebildet und abgespalten. Damit ein Tropfen entsteht, wird daher eine niedrige Oberflächenspannung  $\sigma$  benötigt.[76][61]

### 2.1.3 Ohnesorge-Zahl

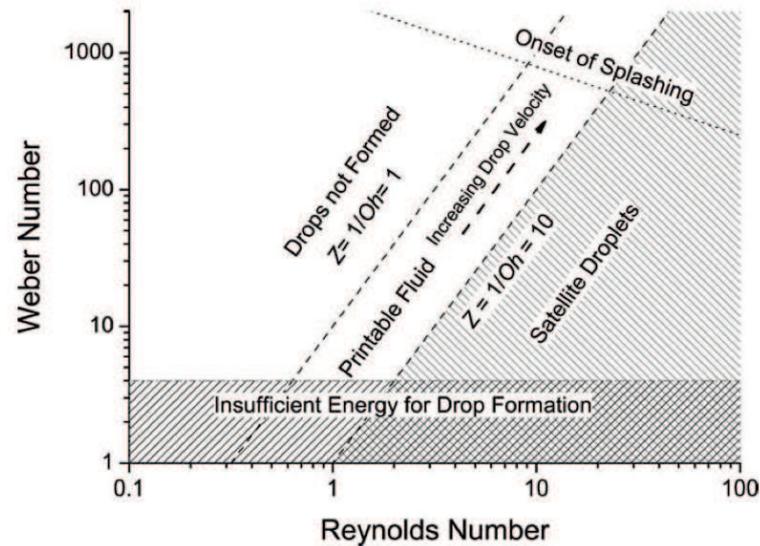
Die Viskosität  $\eta$  hat einen Einfluss auf den Tropfenbildungsprozess. Daher ist die Weber-Zahl keine gute Methode, um die Tropfenbildung zu beschreiben. Die Ohnesorge-Zahl  $Oh$  spiegelt das Verhältnis aus Viskosität  $\eta$  und Oberflächenspannung  $\sigma$  wieder.

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \cdot l \cdot \sigma}} \quad (2.3)$$

Je kleiner die Ohnesorge-Zahl ist, desto mehr Energie wird in die Oberflächenspannung  $\sigma$  übertragen und eine Entnetzung des Tropfenstroms kann entstehen. Je größer die Ohnesorge-Zahl ist, desto größer sind die viskosen Kräfte und der Tropfen kann sich nicht von dem Rest des Fluids abspalten.

Für den Inkjet Druck gilt bei Ohnesorge-Zahlen größer eins, dass die viskosen Kräfte eine Abspaltung des Fluids von der Düse verhindern. Bei Ohnesorge-Zahlen kleiner 0,1 entstehen viele kleine Satelliten-Tropfen. Satelliten-Tropfen sind kleinste Tropfen, häufig im Femtoliter-Bereich, die bei der Abspaltung des Haupttropfens entstehen können. Gerade für leitfähige Tinten können Satellitentropfen im elektrischen Bauteil zu Kurzschlüssen führen, da die kleinen Tropfen unkontrolliert schweben und an ungewünschten Stellen landen können. Die optimale Geschwindigkeit eines fallenden Tropfens liegt bei 6-8 m/s[104][76][61].

Eine Darstellung des druckbaren Bereichs im Inkjet ist in Abbildung 2.2 graphisch abgebildet [35].



**Abbildung 2.2:** Graphische Darstellung für den Druckbereich im direkten Tintenstrahl-druck nach Derby [35]

Die Viskosität  $\eta$  einer Inkjet-Tinte, basierend auf Lösemittel, liegt im Bereich von 1-20 mPas beziehungsweise 10-14 mPas im Piezoinkjet und bei einer Viskosität  $\eta$  kleiner 3 mPas für Thermalinkjet-Systeme.[86] [104] [61] Die Viskosität  $\eta$  konventioneller Inkjet-Tinten liegt im mPas-Bereich und ist eher niederviskos im Vergleich zu sonstigen Druckfarben. (Zum Vergleich: Wasser hat eine Viskosität  $\eta$  von 1 mPas und der Trocknungsverzögerer Glycerin hat eine Viskosität  $\eta$  von 1480 mPas.)

Damit sich ein Tropfen aus einem ausgestoßenen Flüssigkeitsfilament während der Flugphase bis zum Auftreffen auf das Substrat bilden kann, muss die Tinte schnell eine kugelförmige Oberfläche bilden können. Eine solche minimale Flüssigkeitsoberfläche bildet sich schneller, je höher die Oberflächenspannung  $\sigma$  der Tinte ist. [80] Bei zu niedrigen Oberflächenspannungen der Tinte kann es vorkommen, dass die Flüssigkeit aus der Düse austritt und die Düsenplatte benetzt. Dieses Phänomen wird auch als *Plate Wetting* bezeichnet [13]. Bei der anschließenden Benetzung des Substrats muss die Oberflächenspannung  $\sigma$  so hoch sein, dass die Flüssigkeit nicht spreitet und eine kontrollierte Grenzfläche mit dem Substrat bildet, aber so niedrig sein, dass die Flüssigkeit einen geschlossenen Flüssigkeitsfilm mit definierter Randschärfe auf dem

Substrat bildet [55]. Eine Inkjet-Tinte besitzt eine kennzeichnende Oberflächenspannung  $\sigma$  zwischen 20-36 mN/m [86][104]. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  von organischen Lösemitteln liegt typischerweise im Bereich von 20-40 mN/m [61]. Wasser besitzt eine vergleichsweise hohe Oberflächenspannung  $\sigma$  von 72,5 mN/m bei 20°C. Durch den Einsatz unterschiedlicher Lösemittel und Beigabe von oberflächenaktiven Substanzen, wie Tensiden, lässt sich die Oberflächenspannung  $\sigma$  modifizieren.

Das Parameterfenster von Oberflächenspannung  $\sigma$  und Viskosität  $\eta$ , in dem alle Prozesse optimal ablaufen, ist dementsprechend klein [35]. Hinzu kommt, dass durch Bauart des Druckers und freier Oberflächenenergie des Substrats die Parameterfenster weiter eingeschränkt werden können.

Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht der typischen Parameter von Wasser und Lösemittel sowie die optimalen Parameter für eine Inkjet-Tinte hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  und Viskosität  $\eta$  [86][104][61].

	Tinte	Lösemittel	Wasser
Oberflächenspannung	20-36 mN/m	20-40 mN/m	72,5 mN/m (20 °C)
Viskosität	1-20 mPas 10-14 mPas (Piezoinjekt) 3 mPas (Thermalinkjet)	1-10 <sup>3</sup> mPas	1 mPas

**Tabelle 2.1:** Typische Oberflächenspannungs- und Viskositätswerte von Inkjet-Tinten, Lösemitteln und Wasser [86][104][61]

Aufgrund der notwendigen niedrigen Viskosität  $\eta$  von Inkjettinten, besteht diese zum großen Teil aus Lösemittel (ca. 95 %). Die farbgebenden oder funktionsgebenden Stoffe machen typischerweise lediglich 0,2 % bis 5 % aus. Funktionsgebende Stoffe können dabei Partikel bestehend aus Metallen, Halbleitermaterialien oder organische Polymere sein. Die Größe dieser Partikel befinden sich im Bereich von Nanometer bis Mikrometer. Je nachdem ob die Partikel gelöst oder als diskrete Partikel in Form einer Dispersion in der Flüssigkeit vorhanden sind, gibt es unterschiedliche Anforderungen, wie die Lösbarkeit oder

Dispergierbarkeit der Partikel, das Verhindern von Agglomeraten oder Sedimentationen über die Zeit. Damit die Tinte nicht im Bereich des Druckkopfes eintrocknet, werden sog. Feuchtmittel verwendet. Dies sind häufig Lösemittel, die eine niedrige Verdunstungsrate  $J$  aufweisen. Eine Übersicht der typischen Inkjet-Tinten-Zusammensetzung zeigt Abbildung 2.2 .[103][80]

Zusatzmittel	Anteil	Wirkung
Lösemittel	ca.95 %	-
Farbstoff/Pigment	0,2 – 5 %	Farbgebung
Tenside	0 – 0,2 %	Einstellen der richtigen Oberflächenspannung
Bindemittel	0 – 0,2 %	Einstellen der Viskosität
Feuchtmittel	2 – 10 %	Bremst das Eintrocknen der Tinte
Biozide	0,1 – 0,3 %	Bremst das Bakterien- und Pilzwachstum in der Tinte
Korrosionsschutzmittel	-	Zum Schutz der Metallteile im Druckkopf
(Antikogationsmittel)	-	Reduziert die Ablagerung an Heizelementen (für Thermal-Inkjet)
(Dispergieradditive)	-	Verbessert die Stabilisierung der Pigmentdispersion

*Tabelle 2.2: Zusammensetzung von typischen Inkjet-Tinten [103]*

## 2.2 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung  $\sigma$  ist die spezifische Arbeit, die zur Bildung einer Oberfläche eines Stoffes benötigt wird. Moleküle innerhalb der Volumenphase weisen einen anderen Bildungszustand als Moleküle an der Grenzfläche auf. Im Inneren der Flüssigkeit steht ein Molekül in Wechselwirkung zu allen be-

nachbarten Teilchen und die resultierende Kraft ist Null. An der Oberfläche fehlt ein Teil dieser Wechselwirkung. Dadurch entsteht eine resultierende Kraft auf das Molekül, welche senkrecht zur Oberfläche gebildet ist. Soll eine neue Grenzfläche gebildet werden, so muss aufgrund der höheren Kohäsion der Moleküle in der Volumenphase zwischen den Molekülen Arbeit verrichtet werden, um die Grenzfläche zu bilden. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  ist das Verhältnis der verrichteten Arbeit  $W$  und der zu vergrößernden Fläche  $A$  [28][25].

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad (2.4)$$

Die Oberflächenspannung  $\sigma$  einer Flüssigkeit beeinflusst, wie schon zuvor erläutert, im Inkjetdruck zwei unterschiedliche Prozessschritte:

1. Flüssigkeitsausstoß an der Düse und Tropfenbildung im Flug
2. Benetzungsfähigkeit der Tinte auf dem Substrat

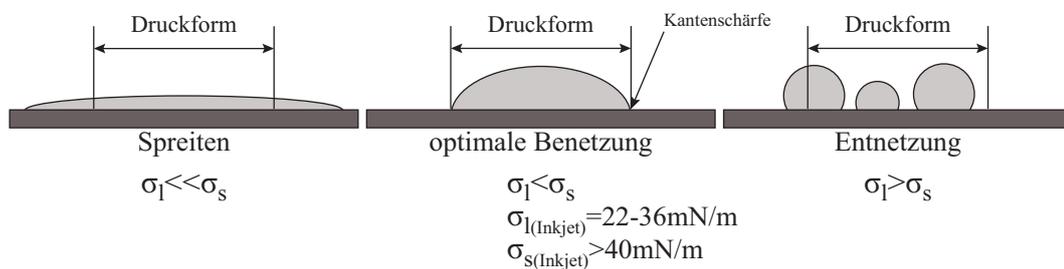
Zum einen ist eine ausreichend hohe Oberflächenspannung  $\sigma$  die treibende Kraft bei der Bildung eines Tropfens [61]. Zum anderen beeinflussen die Oberflächenspannung  $\sigma$  der Flüssigkeit und die freie Oberflächenenergie des Substrats die Benetzungsfähigkeit der Flüssigkeit auf dem Substrat. Dabei darf die Tinte das Substrat nicht zu stark, also unkontrolliert, benetzen [55]. Gewünscht ist, dass die Tropfen während der Benetzungsphase einen geschlossenen Tintenfilm ausbilden. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  einer Inkjettinte ist somit ein sensibler Parameter, der in engen Grenzen der Rezeptur eingestellt werden muss. Eine universelle Tinte für alle Substrate ist aufgrund des Einflusses der Benetzungseigenschaften des Substrates nicht zu erwarten.

Um eine kontrollierte Benetzung zu gewährleisten, muss die Oberflächenspannung  $\sigma$  einer Flüssigkeit niedriger sein als die Oberflächenenergie des Substrats. Inkjet-Tinten werden mit einer Oberflächenspannung  $\sigma$  von 20-30 mN/m eingestellt [104]. Die freie Oberflächenenergie von nicht porösen Substraten variiert stark im Bereich von ungefähr 30-70 mN/m. [8] [77].

## 2.3 Benetzungseigenschaften

Wird eine Flüssigkeit auf einem Substrat aufgetragen, können sich unterschiedliche Benetzungszustände einstellen. Die beiden Extreme sind starkes Spreiten

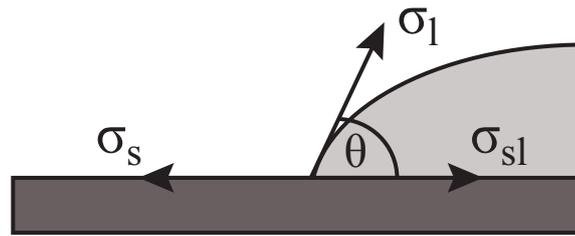
(unkontrolliertes Ausbreiten der Flüssigkeit auf dem Substrat) oder Abstoßen der Flüssigkeit von dem Festkörper. Spreiten ist nur dann erstrebenswert, wenn eine geschlossene Vollfläche erzeugt werden soll. Das Gegenteil ist die Abstoßung oder Entnetzung der Flüssigkeit von der Substratoberfläche. Da Druckanwendungen im Allgemeinen nicht vollflächig sondern geometrisch partielle Grenzflächen der Tinte mit dem Substrat erfordern, ist ein geschlossener Druckfarbfilm im Bereich der Bedruckung als auch eine hohe Kantenschärfe anzustreben [69]. Die Farbe darf also weder spreiten noch sich entnetzen. Aufgrund der hohen Ansprüche an die Kantenschärfe und der zusammenhängenden Fläche ist der Bereich der Benetzungseigenschaften eingeschränkt[104].



**Abbildung 2.3:** Je nach Oberflächenspannung  $\sigma$  der Tinte und freier Oberflächenenergie des Substrats benetzt eine Flüssigkeit das Substrat unterschiedlich. Eine optimale Benetzung ist kantenschärf, spreitet nicht und entnetzt nicht (Mitte). Eine Flüssigkeit spreitet, wenn die Flüssigkeit über die Begrenzungen der bedruckenden Fläche hinausläuft (links). Bei der Entnetzung bildet sich kein geschlossener Tintenfilm (rechts). [55]

### 2.3.1 Kontaktwinkel und Drei-Phasen-Kontaktlinie

Die Grenzlinie der Flüssigkeit auf dem Substrat ist der Punkt, an dem sich die Feststoffphase, Flüssigkeitsphase und Gasphase treffen und wird Drei-Phasen-Kontaktlinie genannt.



**Abbildung 2.4:** An dem Punkt, an dem sich die drei Phasen: Flüssigkeit, Feststoff und Gas treffen, befindet sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. An dieser Stelle besitzt die Flüssigkeit einen Kontaktwinkel  $\Theta$ . Einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung  $\sigma_l$ , der freien Oberflächenenergie  $\sigma_s$ , der Grenzflächenenergie  $\sigma_{sl}$  und dem Kontaktwinkel  $\Theta$  stellt die Young'sche Gleichung. [25]

Der Winkel, den die Flüssigkeit an der Drei-Phasen-Kontaktlinie auf dem Substrat ausbildet, ist der Kontaktwinkel  $\Theta$ . Wie gut eine Flüssigkeit ein Substrat benetzt, kann anhand des Kontaktwinkels  $\Theta$  bestimmt werden. Je geringer der Kontaktwinkel  $\Theta$  ist, desto besser benetzt die Flüssigkeit das Substrat. Einen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_l$ , freier Oberflächenenergie des Substrats  $\sigma_s$ , der Grenzflächenenergie  $\sigma_{sl}$  zwischen Substrat und der Flüssigkeit sowie dem Kontaktwinkel  $\Theta$  stellt die Young'sche Gleichung [25] dar.

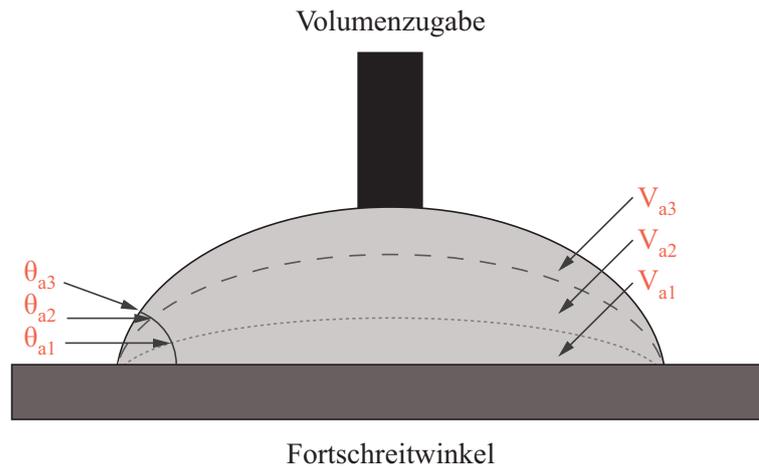
$$\cos\Theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{sl}}{\sigma_l} \quad (2.5)$$

Die Messung des Kontaktwinkels  $\Theta$  bekannter Flüssigkeiten wird genutzt, um die freie Oberflächenenergie eines Feststoffs zu ermitteln.

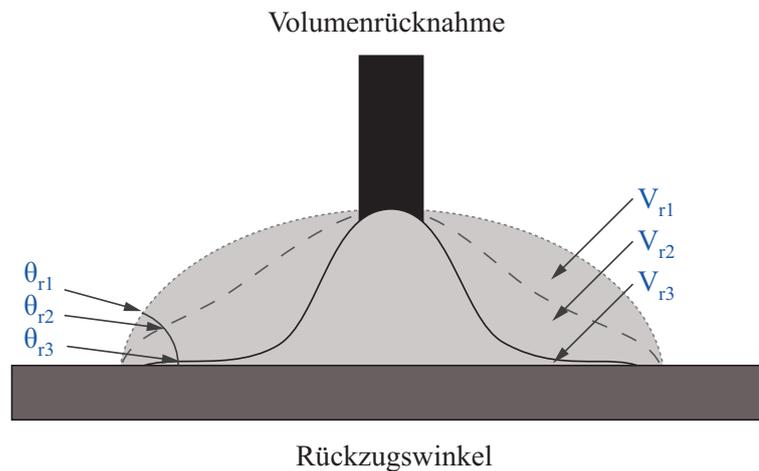
### 2.3.2 Randwinkelhysterese

Die Young'sche Gleichung gibt genau einen Kontaktwinkel  $\Theta$  für eine ideale Oberflächenspannung  $\sigma$  einer Flüssigkeit und einer idealen freien Oberflächenenergie eines Substrats an. Ein immer gleicher Kontaktwinkel  $\Theta$  ergäbe sich nur unter idealen Bedingungen hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$ , Grenzflächenenergie und -homogenität von Flüssigkeiten und Festkörper. An realen Substraten sind solche Eigenschaften in der Regel nicht aufzufinden. So beeinflussen selbst kleine Veränderungen in der Zusammensetzung oder Verschmutzungen auf dem Substrat den Kontaktwinkel  $\Theta$ . Besonders auf rauen Substraten kann eine homogene Flüssigkeit mehrere stabile Kontaktwinkel  $\Theta$  an-

nehmen. Man findet einen maximalen Fortschreitwinkel und einen minimalen Rückzugswinkel. Dabei wird der Fortschreitwinkel  $\Theta_a$  nach einem Fortschreiten des Kontaktwinkels (advance), zum Beispiel durch Volumenvergrößerung, gemessen (siehe Abbildung 2.5) und der Rückzugswinkel  $\Theta_r$  nach einem Sinken des Kontaktwinkels (recede), zum Beispiel durch Verringerung des Volumens, gemessen (siehe Abbildung 2.6).[54]



*Abbildung 2.5:* Auf einem Substrat kann eine Flüssigkeit unterschiedliche Kontaktwinkel  $\Theta$  annehmen. Der Fortschreitwinkel wird bei Volumenzugabe gemessen.

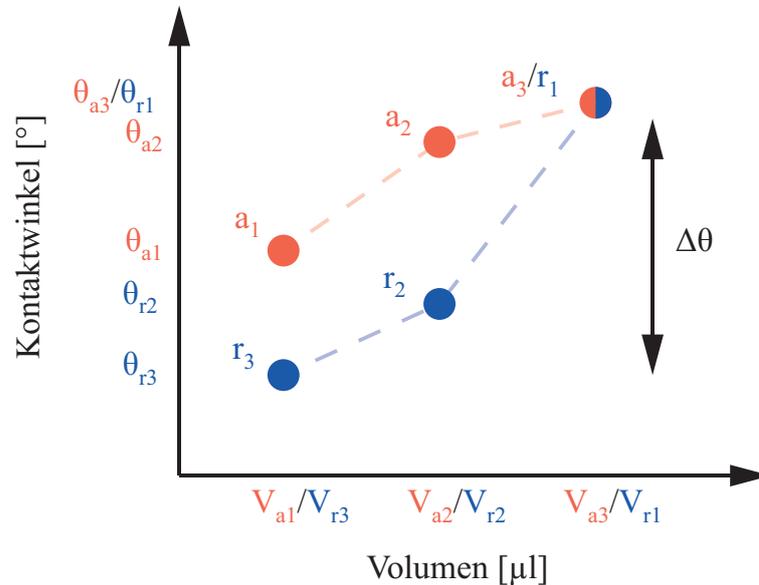


*Abbildung 2.6:* Auf einem Substrat kann eine Flüssigkeit unterschiedliche Kontaktwinkel  $\Theta$  annehmen. Der Rückzugswinkel wird bei Volumenrücknahme gemessen.

Die sogenannte Randwinkelhysterese bezeichnet den Bereich der stabilen

Randwinkel, sie ergibt sich aus der Differenz zwischen maximalem Kontaktwinkel  $\Theta_a$  und minimalem Kontaktwinkel  $\Theta_r$  (siehe Abbildung 2.7):[54]

$$\Delta\Theta = \Theta_a - \Theta_r \quad (2.6)$$



**Abbildung 2.7:** Auf einem Substrat kann eine Flüssigkeit unterschiedliche Kontaktwinkel  $\Theta$  annehmen. Der Fortschreitwinkel wird bei Volumenzugabe gemessen. Der Rückzugswinkel bei Volumenrücknahme. Randwinkelhysterese bezeichnet den Bereich der stabilen Randwinkel, sie ergibt sich aus der Differenz zwischen maximalem Kontaktwinkel  $\Theta_{a3}$  und minimalem Kontaktwinkel  $\Theta_{r3}$

Randwinkelhysterese kann durch Rauigkeit  $Sa$ , Ungleichmäßigkeiten im Substrat, chemikalische Interaktionen zwischen Substrat und Flüssigkeit oder durch molekulare Interaktionen zwischen Flüssigkeit und Substrat entstehen[40]. Es wird angenommen, dass die Rauigkeit  $Sa$  den größten Einfluss auf die Randwinkelhysterese hat [32] [113].

## 2.4 Viskosität

Nach Mezger ist die Viskosität  $\eta$  ein Maß für die innere Reibung der Moleküle einer Flüssigkeit. Je viskoser eine Flüssigkeit ist, desto zähflüssiger ist diese. Damit sich ein Flüssigkeitsstrom innerhalb eines Inkjet-Drucksystems bilden

kann und ein Tropfen durch die Düse eines Inkjet-Druckkopfes gelangen kann, muss eine Inkjettinte ein niederviskoses Verhalten von 1-20 mPas aufweisen. Die Viskosität  $\eta$  von lösemittelbasierten Inkjettinten wird größtenteils durch die Verwendung der Lösemittel bestimmt. Grundsätzlich gilt: Je mehr Feststoffe der Tinte beigemischt werden, desto viskoser wird diese. Um die Tinte bezüglich des Fließverhaltens korrekt einzustellen, können zusätzlich Bindemittel oder rheologische Additive zugesetzt werden. [83]

Der Fließwiderstand, der sich aus dem Verhältnis aus Schubspannung  $\tau$  und Scherrate  $\dot{\gamma}$  ergibt, ist die Viskosität  $\eta$ .

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.7)$$

Die Viskosität  $\eta$  wird in Pascalsekunde [*Pas*] angegeben. Bei niederviskosen Flüssigkeiten, wie Inkjet-Tinten, in Millipascalsekunde [*mPas*].

Viele Inkjettinten besitzen eine konstante Viskosität  $\eta$ , die nicht von der Scherrate abhängt. Sie werden auch als newtonsche Flüssigkeit bezeichnet. Dies gilt streng nur bei reinen Flüssigkeiten ohne Feststoffanteil. Bei Zugabe von Feststoffen kann sich ein nichtnewtonsches Verhalten, d.h. eine scherratenabhängige Viskosität  $\eta$  einstellen. Wird das Stoffgemisch mit steigender Scherrate niederviskoser, so weist die Flüssigkeit ein scherverdünnendes Fließverhalten auf. In einer Tinte oder Farbe kann dies unter anderem auftreten, indem sich zum Beispiel anisotrope Partikel oder lange Polymerketten entlang der Scherrungsrichtung ausrichten und somit eine Verringerung der inneren Reibung beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu können Flüssigkeiten mit steigender Scherrate höherviskoses Verhalten zeigen. Dieses Verhalten wird als scherverdickend bezeichnet, ist aber bei hochverdünnten Gemischen wie Inkjettinten kaum zu beobachten.[83][87]

## 2.5 Trocknung

Die Trocknungszeit von gedruckten Flächen ist ein wichtiger Parameter, der unter anderem die Produktionsgeschwindigkeit als auch die Qualität von Druckprodukten limitieren kann. Die Trocknungszeit ist primär bestimmt vom jeweiligen Trocknungsmechanismus, der eingebrachten Energie und, für

den Fall von lösemittelbasierten Tinten, von den verwendeten Lösemitteln.

Bei lösemittelhaltigen Tinten gibt es die beiden physikalischen Trocknungsmechanismen Verdunsten des Lösemittels und für den Fall von porösen Substraten das Penetrieren des Lösemittels in Poren, auch Wegschlagen genannt. Das Verfestigen eines gedruckten Films durch Penetrieren spielt in dieser Arbeit keine Rolle, da nicht poröse Substrate mit geschlossenen Oberflächen (Glas und Metall) eingesetzt werden.

Funktionale Tinten auf Lösemittelbasis auf nichtporösen Substraten trocknen demzufolge zumeist nur durch Verdunstung des Lösemittels. Bei der Verdunstung können aufgrund der niedrigen Viskositäten  $\eta$  und hohen Lösemittelanteile leicht Strömungen innerhalb der noch nicht getrockneten Schicht entstehen, die das Schichtdickenprofil der trockenen Schicht stark beeinflussen. Die Strömungen innerhalb der Schicht können zu ungewollten Partikelbewegungen innerhalb der Tinte führen. In Kapitel 3 wird deshalb detailliert auf die unterschiedlichen Partikelströmungen, die während einer Trocknung entstehen können, eingegangen. Bei den meisten Verdunstungsvorgängen kommt es während der Trocknung nicht zur Sättigung der umgebenden Gasphase. Das Lösemittel verdunstet nach ausreichender Zeit deshalb vollständig. Die Zeit der vollständigen Verdunstung hängt unter anderem von der Art des Lösemittels und der Temperatur des trocknenden Filmes ab. Um die Verdunstungsneigung von Lösemitteln klassifizieren zu können, ist eine Verdunstungsrate  $J$ , beziehungsweise Verdunstungszahl, notwendig[12]. Dabei wird das Verhältnis der Verdunstungszeit eines bestimmten Lösemittels zu der Verdunstungszeit eines Referenzlösemittels gebildet. In der Literatur werden als Referenzlösemittel häufig Ether oder Butyl Acetate verwendet[12]. In der DIN 53170 "Lösemittel für Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Verdunstungszahl" ist Diethylether als Referenzlösemittel angegeben [17]. Daher gibt es unterschiedliche Methoden zur Ermittlung der Verdunstungsrate  $J$ . Häufig wird der Begriff Verdunstungsrate  $J$  jedoch nur als erste qualitative Einschätzung für die Verdunstungsneigung verwendet ("Das Lösemittel besitzt eine hohe/niedrige Verdunstungsrate  $J$ . Die Verdunstungsrate  $J$  steigt/sinkt."). Eine durchgängig akzeptierte Qualifizierung in Form einer physikalischen Größe existiert dagegen nicht. Ein weiterer wichtiger Anhaltspunkt zur Beschreibung

der Verdunstungszeit eines Lösemittels sind physikalische Messgrößen, wie der Dampfdruck und der Siedetemperatur  $T$  des Lösemittels.

Laut Talbot dominiert zu Beginn eines Verdunstungsvorgangs von Lösemittelgemischen, deren Lösemittel verglichen zueinander große Unterschiede in der Verdunstungsrate  $J$  aufweisen, die Verdunstungsrate  $J$  des flüchtigeren Lösemittels. Nach einer Mischphase entspricht die Verdunstungsrate  $J$  des Gemischs am Ende des gesamten Verdunstungsvorgangs zunehmend dem weniger flüchtigen Lösemittel. Durch Veränderung der Anteile im Lösemittelgemisch während der Trocknung kann sich demzufolge auch die gesamte Oberflächenspannung  $\sigma$  des Gemisches und damit auch der Kontaktwinkel  $\Theta$  des Gemisches auf einem Substrat während des Trocknungsvorganges verändern. Weist das flüchtigere Lösemittel eine geringere Oberflächenspannung  $\sigma$  auf, so ist mit einer Zunahme der Oberflächenspannung  $\sigma$  des Lösemittelgemisches zu rechnen und der Kontaktwinkel  $\Theta$  gegenüber einem bestimmten Substrat wird sich erhöhen.[118]

# Kapitel 3

## Trocknungsstrukturphänomene von niederviskosen Flüssigkeitsgemischen

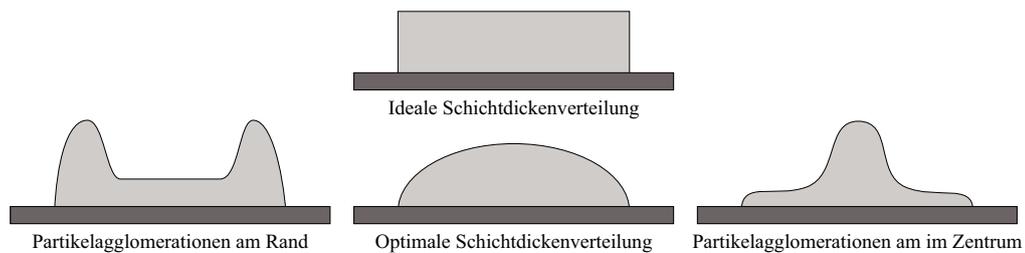
*Da Inkjet-Tinten im Allgemeinen sehr niederviskos sind und hohe Lösemittelanteile aufweisen, entstehen Flüssigkeitsströme und Partikelströme während der Trocknung. Auch können während des Trocknens Zustände mit ortsfester Drei-Phasen-Kontaktlinie (Pinning) und beweglicher Drei-Phasen-Kontaktlinie (Depinning) auftreten. Dies hat einen Einfluss auf die resultierende getrocknete Schichtdicke, die mittels Schichtdickenprofilen charakterisiert werden kann. Es finden sich drei ausgeprägte charakteristische Schichtdickenausprägungen, die im ersten Teil dieses Kapitels beschrieben werden. Die unterschiedlichen Ausprägungen der Schichtdicken lassen sich auf die drei unterschiedlichen Mechanismen Coffee-Stain-Effekt, Marangoni Konvektion und pinned und depinned Kontaktlinie zurückführen. Diese drei Phänomene werden unter dem Sammelbegriff "Trocknungsstrukturphänomene" zusammengefasst.*

### 3.1 Höhenprofil

Bei der Trocknung von niederviskosen Flüssigkeitsgemischen, die Partikel enthalten, entstehen häufig ungleichmäßige Schichtdicken des getrockneten Films. Die dabei zu beobachtenden Abweichungen von der zumeist gewünschten gleichmäßigen Schichtdicke lassen sich in drei charakteristische Höhenprofile

unterteilen. Um die Beschreibung der drei häufig vorkommenden Abweichungen der Schichtdicke, im weiteren auch *Profilform* genannt, zu vereinfachen, werden an dieser Stelle die drei Begrifflichkeiten *M-Profil*, *Berg-Profil* und *Dome-Profil* eingeführt. Abbildung 3.1 zeigt eine Übersicht der unterschiedlichen Profilformen. Die Ausprägung der einzelnen Profilformen realer Schichten kann deutlich von der idealen Schichtdickenverteilung abweichen.

*Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass in dieser Arbeit zur Visualisierung der Profile die horizontale und vertikale Achse unterschiedliche Dimensionen aufweisen. Dies ist notwendig um die unterschiedlichen Schichtdicken über den Querschnitt der Schicht anschaulich zeigen zu können. Die Darstellung der unterschiedlichen Schichtdicken ist bei gleicher Skalierung nicht möglich.*



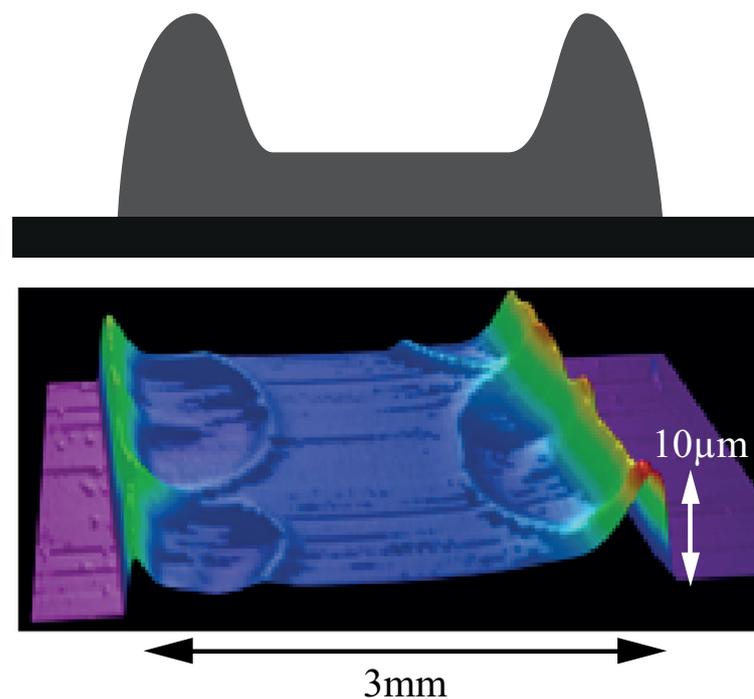
**Abbildung 3.1:** *Unterschiedliche Schichtdickenverteilungen. Links: M-Profil - Partikelagglomerate am Rand der gedruckten Schicht. Rechts: Berg-Profil - Partikelagglomerate im Zentrum der gedruckten Schicht. Diese beiden Schichtdickenverteilungen sind häufig in Inkjet gedruckten, getrockneten Strukturen zu sehen. Mitte, Oben: Die ideale Schichtdickenverteilung über die ganze Fläche ist homogen. Mitte, Unten: Dome-Profil - Eine niederviskose Flüssigkeit besitzt immer einen Randwinkel und innen ein höheres Volumen als außen. Daher entspricht die optimale Schichtdickenverteilung einer Kuppel.*

### 3.1.1 M-Profil

Eine häufig auftretende Schichtdickenverteilung sind Agglomerate der Festkörperpartikel am Rand des getrockneten Films verbunden mit eher niedrigen, aber gleichmäßigen Schichtdicken im Inneren eines Films. In der dreidimensionalen Grafik eines gemessenen Films sind die hohen Schichtdicken rot und

die niedrigen Schichtdicken blau dargestellt (vgl. Abbildung 3.2, unten) . Bei einem getrockneten Tropfen sind die Agglomerate am Rand als roter Ring erkennbar. Im Querschnittprofil des getrockneten Tropfens kann die Schichtdicke am Rand um ein Zehnfaches höher als im Zentrum des Tropfens ausfallen. Die Form des Profils erinnert an den Großbuchstaben M. Daher wird eine Profilform mit zwei Maxima am Rand im Weiteren als M-Profil bezeichnet.

### M-Profil



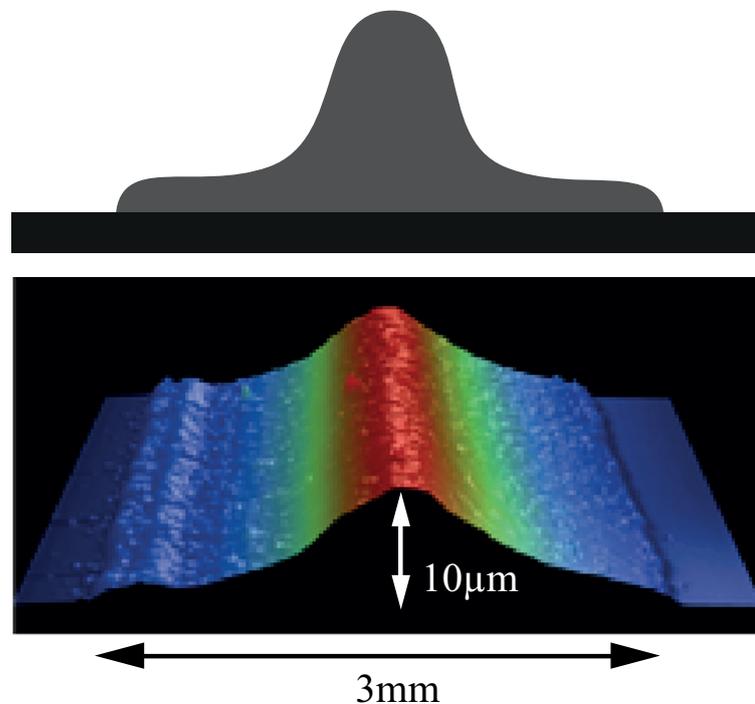
*Abbildung 3.2: M-Profil mit hohen Partikel-Agglomeraten am Rand. Unten: gedruckte Linie im Querschnitt*

### 3.1.2 Berg-Profil

Eine weitere charakteristische Schichtdickenverteilung zeigt sich in einer höheren Konzentration an Festkörperpartikeln im Zentrum des getrockneten Films als am Rand. Im dreidimensionalen Bild einer Messung zeigen sich diese in roten, hohen Schichtdicken im Zentrum und blauen, niedrigen Schichtdicken am Rand (vgl. Abbildung 3.3, unten). Im Querschnittprofil eines getrockneten Tropfens wird sichtbar, dass die Agglomerate im Zentrum um ein Zehnfaches

höher als am Rand ausfallen können. Dieses Höhenprofil wird im Weiteren als Berg-Profil bezeichnet.

### Berg-Profil



*Abbildung 3.3: Berg-Profil mit hoher Schichtdicke im Zentrum. Unten: gedruckte Linie im Querschnitt.*

#### 3.1.3 Dome-Profil

Die beiden oben genannten Profilarten zeichnen sich durch ungleichmäßige Schichtdicken aus. Gewünscht ist zumeist allerdings eine homogene Schichtdicke. Eine ideale gleichmäßige Schichtdicke würde im Querschnitt einer Rechteckform entsprechen. Da im Inkjet-Druck allerdings Tropfen appliziert werden, die je nach Volumen und Oberflächenspannung  $\sigma$  einen anderen Kontaktwinkel  $\Theta$  am Rand besitzen, ist eine ideal gleichmäßige Schichtdicke per se schwer zu erreichen. Daher entspricht eine optimale Schichtdicke eines getrockneten Films eher der Form einer Kuppel, deren Ränder eine hohe Steigung und einen weitestgehend gleichmäßigen Verlauf im Zentrum des Filmes haben. Diese Art des Höhenprofils wird im folgenden Dome-Profil genannt (vgl. Abbildung 3.4).

## Dome-Profil



*Abbildung 3.4: Idealisiertes Dome-Profil mit relativ gleichmäßiger Schichtdickenverteilung bedingt durch die Krümmung der Oberfläche einer Flüssigkeit auf dem Substrat.*

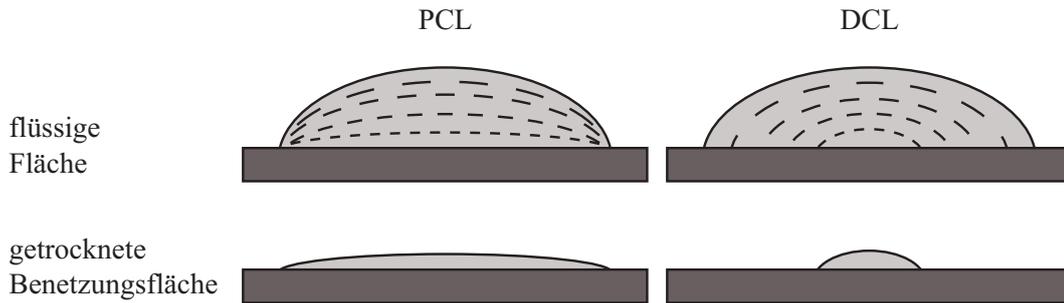
### 3.2 Pinned und Depinned Kontaktlinie

Während ein Tropfen auf einem Substrat durch Verdunstung trocknet, kann der Volumenverlust auf zwei Arten kompensiert werden. Unterschieden wird zwischen konstantem Kontaktwinkel  $\Theta$  der Flüssigkeit und konstantem Radius der Kontaktfläche von Flüssigkeit und Substrat[122]. Bei einem konstanten Kontaktwinkel  $\Theta$  wird der Volumenverlust durch einen variablen Radius kompensiert. Während der Trocknung wird der Radius kleiner und somit auch die Kontaktfläche. In Abbildung 3.5, rechts, trocknet der Tropfen mit einem konstanten Kontaktwinkel  $\Theta$ . Da sich der Radius verändert, bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. Die Kontaktlinie ist dann "depinned" (Depinned Contact Line = DCL). Ein konstanter Kontaktwinkel  $\Theta$  gilt für ein ideales System, wenn der Fortschreitewinkel und Rückzugswinkel der Flüssigkeit gleich sind und somit keine Randwinkelhysterese ( $\Delta\Theta = 0$ ) vorhanden ist.

Bei einem konstanten Radius der Kontaktfläche ist der Kontaktwinkel  $\Theta$  variabel. Aufgrund der konstanten Kontaktfläche bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie nicht. In diesem Fall ist die Kontaktlinie "pinned" (Pinned Contact Line = PCL). In Abbildung 3.5 ist der Radius des linken Tropfens konstant und der Kontaktwinkel  $\Theta$  variabel. Die Randwinkelhysterese ist größer Null. [94]

Ob die Flüssigkeit auf einem Substrat mit PCL oder DCL trocknet, ist abhängig von der Gleitfähigkeit auf dem Substrat, also abhängig von der

Randwinkelhysterese und der freien Oberflächenenergie des Substrats.



**Abbildung 3.5:** Bei einer Pinned Contact Line (PCL) ist der Radius konstant und der Kontaktwinkel  $\Theta$  variabel. Die Drei-Phasen-Kontaktlinie bewegt sich nicht. Bei einer Depinned Contact Line (DCL) ist der Kontaktwinkel  $\Theta$  konstant und der Radius variabel. Die Drei-Phasen-Kontaktlinie bewegt sich.

Ob eine Flüssigkeit mit PCL oder DCL trocknet, beeinflusst auch die Trocknungszeit. Gelderblom zeigt, dass Flüssigkeiten mit einer PCL doppelt so schnell wie mit einer DCL trocknen.[47]

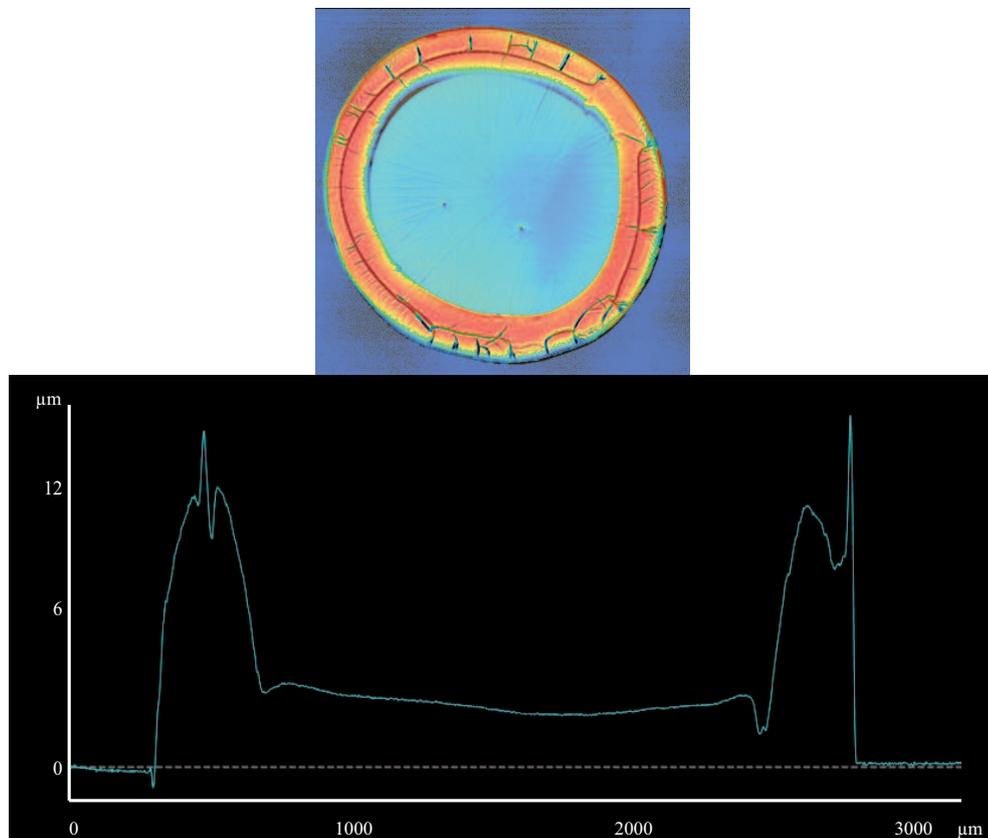
Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die Begrifflichkeiten PCL (Pinned Contact Line) für eine ortsfeste Kontaktlinie und DCL (Depinned Contact Line) für eine bewegliche Kontaktlinie verwendet.

### 3.3 Coffee-Stain-Effekt

Unter dem Coffee-Stain-Effekt (auch Coffee Ring Effect) wird ein Trocknungsstrukturphänomen von Flüssigkeitsgemischen, wie Dispersionen, die nach der Trocknung hohe Schichtdicken am Rand des Films aufweisen, verstanden [62]. Wie der Name vermuten lässt, ist der Effekt auch an getrockneten Kaffeeflecken zu beobachten, deren Berandung häufig dunkler ist als der innere Bereich des Flecks. Die dunklere Färbung des Kaffeeflecks ist auf eine erhöhte Ansammlung von dispergierten Kaffeepulverpartikeln zurückzuführen. In Abbildung 3.6, oben, ist die charakteristische Messung eines getrockneten Tropfens abgebildet, die eine solche typische erhöhte Schichtdicke am Rand des getrockneten Films zeigt. Dabei sind hohe Schichtdicken rot und niedrige Schichtdicken blau dargestellt. Somit kann der Coffee-Stain-Effekt zum einen an einem

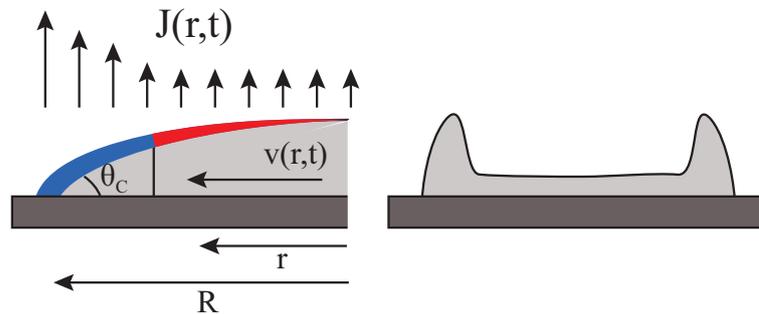
roten Ring in der Aufsicht oder am M-Profil in der Querschnittsfläche erkannt werden. Erst 1997 wurde dieser Effekt von Deegan naturwissenschaftlich fundiert erklärt[34]. Daraus abgeleitet lassen sich drei Bedingungen finden, die zum Auftreten dieses Effekts erfüllt sein müssen:

1. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  der benetzenden Flüssigkeit auf dem Substrat muss kleiner  $90^\circ$  sein
2. Die Drei-Phasen-Kontaktlinie ist nicht beweglich während der Trocknung (auch Pinned Contact Line (PCL)) (siehe Kapitel 3.2 Seite 30),
3. das Lösemittel verdunstet.



**Abbildung 3.6:** Messung eines getrockneten Tropfens mittels 3D-Laserscanningmikroskop (Tropfendurchmesser  $\approx 2800 \mu\text{m}$ , Tropfenhöhe  $\approx 12 \mu\text{m}$ ). Die roten Flächen stellen hohe Schichtdicken, die blauen niedrige Schichtdicken dar. Der rote Rand ist charakteristisch für den Coffee-Stain-Effekt. Im Querschnittsprofil ist das M-Profil erkennbar.

### 3.3.1 Verdunstungsrate am Tropfenrand



**Abbildung 3.7:** Der Coffee-Stain-Effekt beschreibt, dass durch einen höheren Volumenverlust außen als innen durch die höhere Verdunstungsrate  $J$  von Lösemitteln einer Flüssigkeit am Rand mit pinned Kontaktlinie (PCL) ein nach außen gerichteter Flüssigkeitsstrom entsteht. Dieser Flüssigkeitsstrom wird Kapillarstrom  $\bar{v}$  genannt, da die Flussrichtung von hohen Volumina zu kleinen Volumina gerichtet ist. Der Flüssigkeitsstrom transportiert den Feststoff von innen nach außen. Dort agglomeriert der Feststoff. Die getrocknete Fläche besitzt somit außen höhere Schichtdicken als innen und entspricht dem M-Profil.

In der Abbildung 3.7 ist schematisch eine verdunstende Flüssigkeit auf einem Substrat dargestellt. Deegan zeigt, dass aufgrund der Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche die Verdunstungsrate  $J(r, t)$  am Rand des Tropfens höher als im Zentrum eines Tropfens ist. Die daraus resultierenden Konzentrationsunterschiede innerhalb der Dispersion führen zu einem ausgleichenden Strom der Flüssigkeit vom Zentrum zum Rand. Dies erzeugt einen Partikelstrom in Richtung der Drei-Phasen-Kontaktlinie, der am Ende der Trocknung zu einer erhöhten Agglomeration der Partikel im Randbereich führt und somit zu einer erhöhten Schichtdicke am Rand des getrockneten Films.[34] Die erhöhte Verdunstungsrate  $J(r, t)$  am Rand beschreibt Deegan mit:

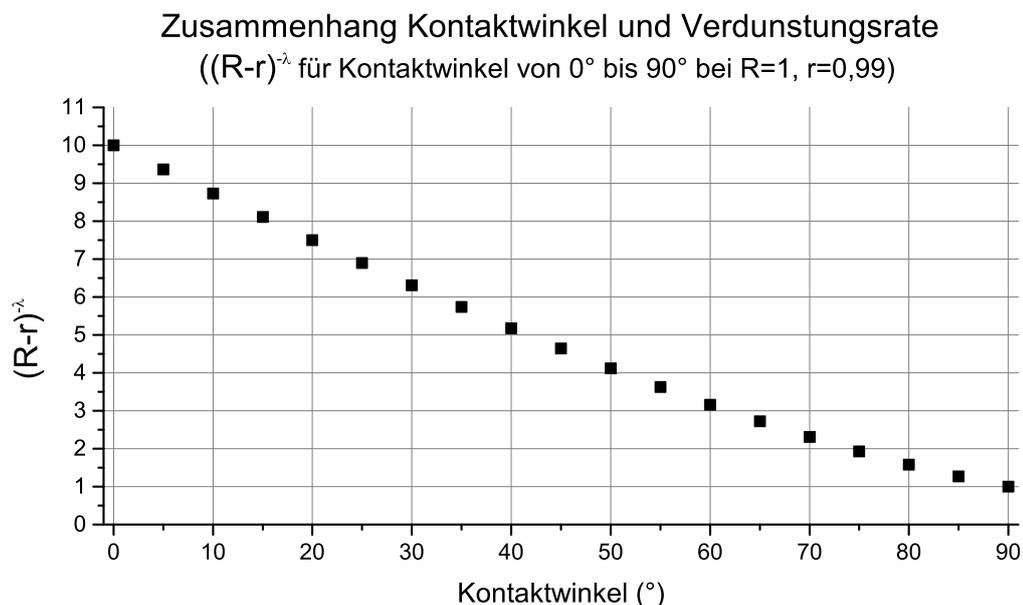
$$J(r, t) \sim (R - r)^{-\lambda} \quad (3.1)$$

und

$$\lambda = (\pi - 2\Theta_c)/(2\pi - 2\Theta_c) \quad (3.2)$$

mit der Verdunstungsrate  $J$ , dem relativen Radius  $r$ , der Zeit  $t$ , dem Radius  $R$  und dem Kontaktwinkel  $\Theta_c$ .

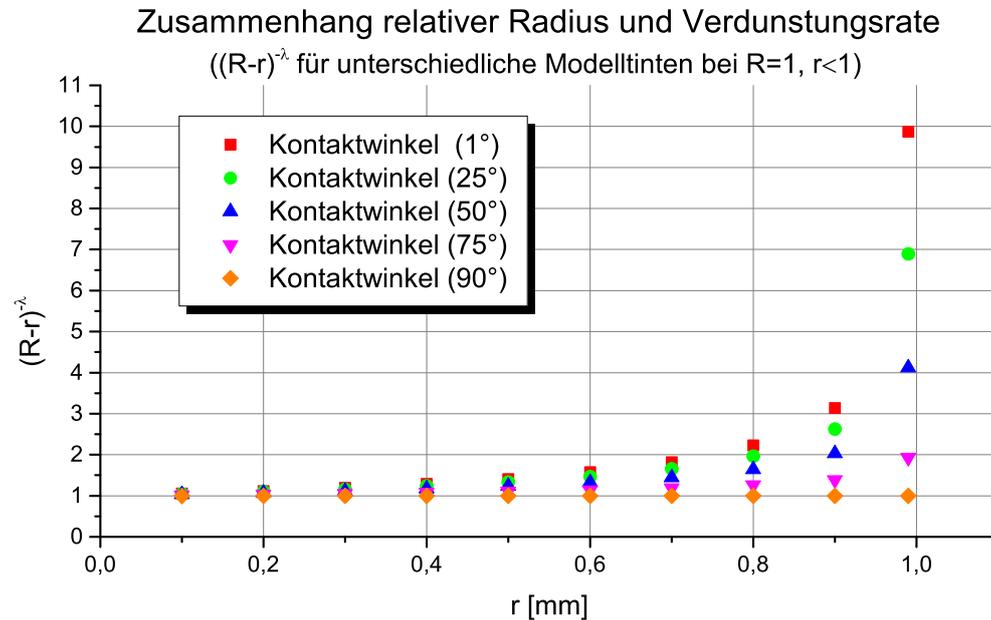
Die Verdunstungsrate  $J(r, t)$  am Rand ist kontaktwinkelabhängig. In Abbildung 3.8 ist die kontaktwinkelabhängige Verdunstungsrate beispielhaft für  $R=1$  und  $r<1$  dargestellt. Je größer der Kontaktwinkel  $\Theta$ , desto geringer ist die Verdunstungsrate  $J$ . Jedoch ist die Verdunstungsrate am Rand  $J$  nie gleich Null. (Übersicht der Daten in Anhang A in Tabelle A.2)



**Abbildung 3.8:**  $(R - r)^{-\lambda}$  mit  $R=1$  und  $r=0,99$ . Je größer der Kontaktwinkel  $\Theta$ , desto geringer ist die Verdunstungsrate  $J$ .

Abbildung 3.9 zeigt beispielhaft mit dem Radius  $R = 1$ , dass die Verdunstungsrate  $J$  abhängig vom relativen Radius ist (Übersicht der Daten in Anhang A Tabelle A.1). Die Verdunstungsrate  $J$  ist bei einem Radius von  $R = 1$  am Rand, abhängig der Tintenzusammensetzung, höher als im Zentrum der Schicht. Bei einem Kontaktwinkel von  $90^\circ$  ist die Verdunstungsrate  $J$  über die Fläche gleichmäßig. Wie oben bereits erwähnt, muss der Kontaktwinkel kleiner  $90^\circ$  sein, damit eine nach außen gerichtete Fluidströmung durch Gradienten der Verdunstungsrate  $J$  entstehen können. Nach Deegan ist daher anzunehmen, dass Modelltinten, die einen geringen Kontaktwinkel auf dem Substrat

ausbilden, den größten Gradienten der Verdunstungsrate von innen nach außen zeigen und somit einen besonders ausgeprägten Coffee-Stain Effekt aufweisen.



*Abbildung 3.9:*  $(R - r)^{-\lambda}$  mit  $R=1$  ist am größten, wenn  $r$  gegen  $R$  geht. In der Fläche ist die Verdunstungsrate sehr gering.

### 3.3.2 Trocknung bei einer pinned Kontaktlinie

Während der Verdunstung eines Lösemittels und der daraus resultierenden Volumenabnahme eines Flüssigkeitstropfens bedeutet eine ortsfeste Kontaktlinie, dass sich die benetzte Grundfläche des Festkörpers nicht ändert aber der Randwinkel kleiner wird. Der Coffee-Stain-Effekt wird somit größer, die Verdunstungsrate am Rand nimmt zu (siehe Kapitel 3.2 auf Seite 30). Da die Flüssigkeit außen stärker verdunstet als innen und der Radius konstant ist, muss der Volumenverlust am Rand kompensiert werden. Es entsteht eine Strömung, die von innen nach außen gerichtet ist. Diese Strömung trägt Feststoffe mit, die sich am äußeren Rand absetzen.

Bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie, verändert sich der Radius der benetzten Kontaktfläche. Der Randwinkel ist konstant ebenso der entsprechende Coffee-Stain-Effekt.

Sind die drei Bedingungen Kontaktwinkel  $\Theta$  kleiner  $90^\circ$ , pinned Kontaktlinie und verdunstendes Lösemittel während der Trocknung einer Flüssigkeit erfüllt, so entsteht ein Kapillarstrom  $\bar{v}$  zur Volumenkompensation, der nach außen gerichtet ist. Die Feststoffe einer Tinte strömen mit dem Kapillarstrom nach außen und lagern sich am Rand der Flüssigkeit ab. Die Agglomerate am Rand führen verhältnismäßig hohe Schichtdicken am Rand im Vergleich zur Schichtdicke in der Mitte der getrockneten Flüssigkeit. Ein Ring entsteht und die charakteristische Form der Schichtdicke im Querschnitt entspricht dem M-Profil.

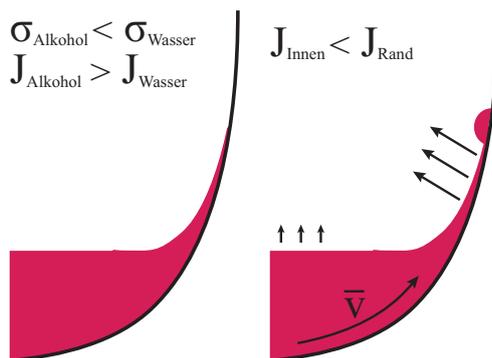
### 3.4 Marangoni Konvektion

Unter Marangoni Konvektion versteht man konvektive Strömungen in Flüssigkeitsgemischen, die aufgrund von Gradienten in der Oberflächenspannung  $\sigma$  der noch flüssigen Schicht entstehen. Diese können durch Konzentrationsgradienten oder durch thermische Gradienten innerhalb der Lösemittelgemische während der Trocknung entstehen.[82] In einem Gemisch muss im Allgemeinen von unterschiedlichen Verdunstungsraten  $J$  und ebenso unterschiedlicher spezifischer Oberflächenspannung  $\sigma$  der einzelnen Komponenten des Gemischs ausgegangen werden. Während der unterschiedlich starken Verdunstungsrate des Flüssigkeitsgemischs während der Trocknung entstehen lokale Unterschiede in der Oberflächenspannung  $\sigma$ . Dabei fließt die Flüssigkeit von Bereichen niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  zu Bereichen hoher Oberflächenspannungen  $\sigma$  [105][62]. Die erste Beschreibung der Marangoni Konvektion stammt von Carlo Marangoni in seiner Doktorarbeit im Jahr 1865 [82]. Ein bekanntes Beispiel für die Marangoni Konvektion ist als *Tears of Wine* [41] bekannt und ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Fournier hat an einem Glas Rotwein beobachtet, dass nach dem Schwenken des Glases ein dünner Rotweinfilm am Glasrand bestehen bleibt. Mit der Zeit bilden sich kleine Tropfen am oberen Rand des Films und laufen am Glasrand hinunter. Der Weinfilm am Glasrand verdunstet schneller ( $J_{Rand}$ ), als der Wein im Glas ( $J_{Innen}$ ). Auch verdunstet Alkohol  $J_{Alkohol}$  schneller als Wasser  $J_{Wasser}$ . Dadurch entsteht ein Konzentrationsgefälle des Wasser-Alkohol-Gemisches. Im Verhältnis ist mehr Wasser und

weniger Alkohol am Glasrand als in der Glasmitte. Die Oberflächenspannung von Wasser ist höher als von Alkohol. Daher ist die Oberflächenspannung am Glasrand ebenfalls höher als im Glas. Da Fluide von niedrigen zu hohen Oberflächenspannungen fließen, fließt der Wein von der Mitte zum Glasrand und fließt diesen hoch. Mit der Zeit sammelt sich Wein am oberen Rand des Flüssigkeitsfilms. Ist der Tropfen groß genug, fließt er aufgrund von Gravitationskräften zurück ins Glas.

Je geringer die Alkoholkonzentration  $C$ , desto höher ist die Oberflächenspannung  $\sigma$ . Die Alkoholkonzentration sinkt mit wachsendem Abstand zum Weinreservoir  $z$ . Der Konzentrationsgradient des Alkohols erzeugt einen Gradienten der Oberflächenspannung und kann beschrieben werden als[41]

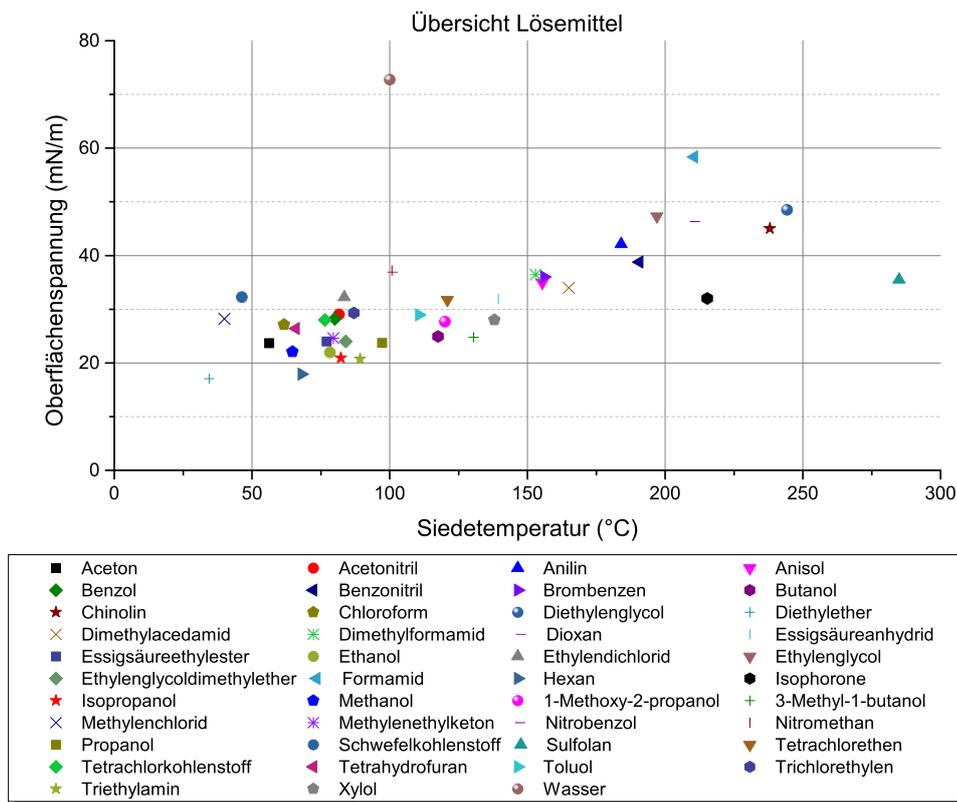
$$\frac{\delta\sigma}{\delta z} = \left( \frac{\delta\sigma}{\delta C} \right) \left( \frac{\delta C}{\delta z} \right) \quad (3.3)$$



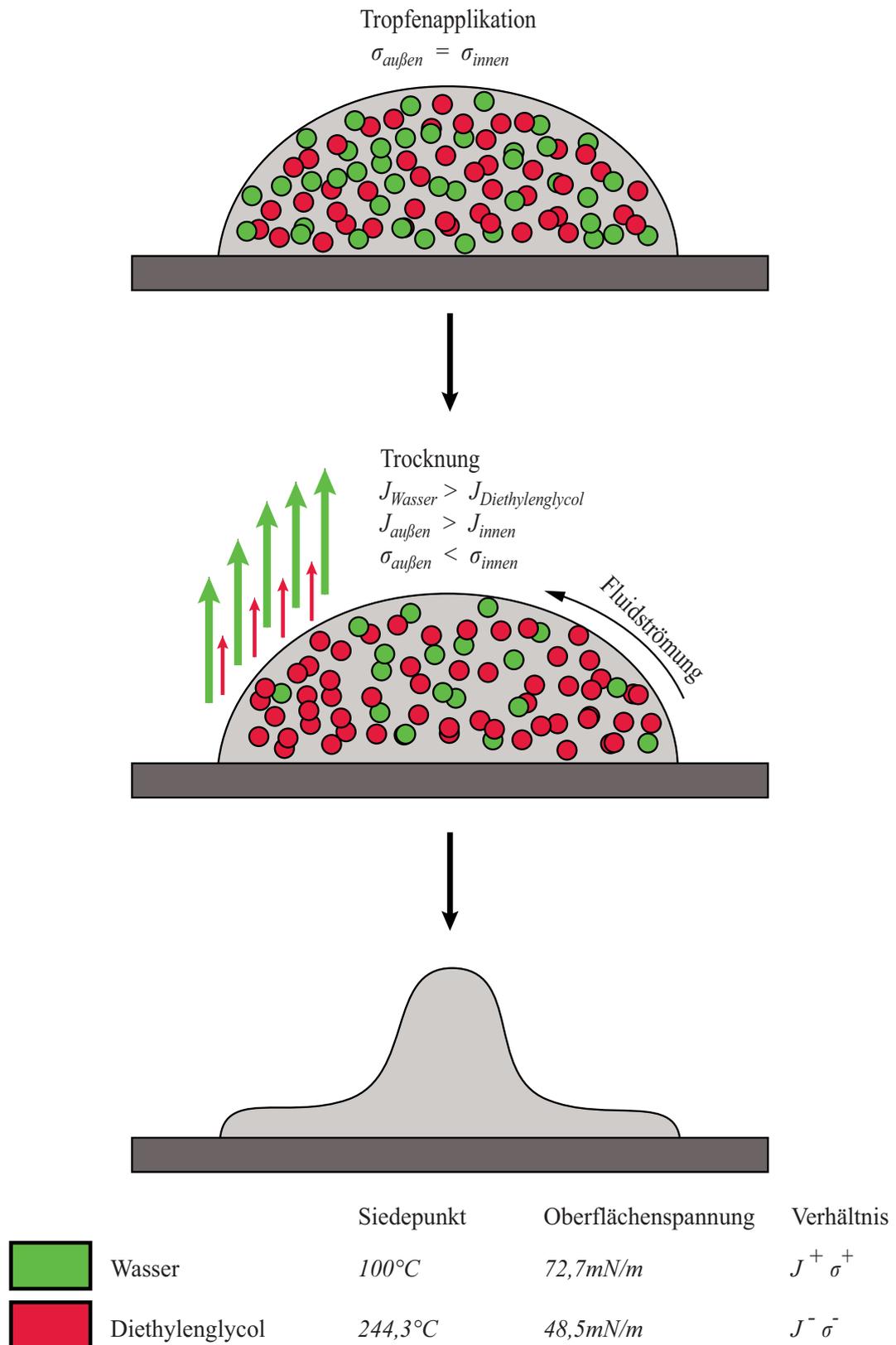
**Abbildung 3.10:** Ein Rotweinglas wird geschwenkt, dabei bleibt ein dünner Rotweinfilm am Glasrand. Der Wein verdunstet am Rand des Glases schneller als in der Mitte. Die Verdunstungsrate  $J$  ist am Rand somit höher als in der Mitte. Da Alkohol schneller verdunstet als Wasser, entsteht ein Konzentrationsgefälle vom Rand zur Mitte. Da Wasser eine höhere Oberflächenspannung als der Alkohol besitzt, ist die Oberflächenspannung am Rand höher als in der Mitte. Das Fluid fließt von niedriger Oberflächenspannung zu hoher Oberflächenspannung und kriecht somit den Rand hoch. Mit der Zeit ist so viel Volumen den Rand hoch gekrochen, dass ein Tropfen aufgrund von Gravitationskräften am Glasrand herunterfließt. Der Prozess beginnt von vorne.

### 3.4.1 Konzentrationsgradienten

Um einen Konzentrationsgradienten in einem Lösemittelgemisch gezielt zu erzeugen, kann ein Lösemittelgemisch mit zwei unterschiedlich stark verdunstenden Lösemitteln mit unterschiedlicher Oberflächenspannung  $\sigma$  eingesetzt werden. In Abbildung 3.11 sind die Oberflächenspannungen  $\sigma$  und die Siedetemperatur  $T$  unterschiedlicher Lösemittel dargestellt. (Daten siehe Anhang B Seite 163) Es zeigt sich, dass die meisten Lösemittel mit niedriger Siedetemperatur  $T$  eine niedrige Oberflächenspannung  $\sigma$  aufweisen sowie die meisten Lösemittel mit hoher Siedetemperatur  $T$  eine hohe Oberflächenspannung  $\sigma$  aufweisen.



*Abbildung 3.11: Übersicht der Oberflächenspannung  $\sigma$  und der Siedetemperatur  $T$  unterschiedlicher Lösemittel. Lösemittel mit niedriger Siedetemperatur  $T$  besitzen in der Regel eine niedrige Oberflächenspannung  $\sigma$  sowie Lösemittel mit hoher Siedetemperatur  $T$  eine hohe Oberflächenspannung  $\sigma$ .*



**Abbildung 3.12:** Entstehung eines Berg-Profiles während der Trocknung aufgrund von Konzentrationsgradienten in dem Flüssigkeitsgemisch.

Während der Trocknung von Lösemittelgemischen können sich Marangoni Konvektionen ausbilden und beispielsweise ein Berg-Profil formen. Die Entstehung eines Berg-Profiles durch Marangoni Konvektion ist in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt. Dabei muss die Oberflächenspannung  $\sigma$  im Zentrum höher sein als am Randbereich. Hierfür muss in einem Lösemittelgemisch ein Lösemittel mit hoher Oberflächenspannung  $\sigma$  (zum Beispiel Wasser) schnell verdunsten und ein Lösemittel (zum Beispiel Diethylenglycol) mit niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  langsam verdunsten[91]. Unter der Bedingung, dass

1. Lösemittel am Randbereich schneller verdunsten als außen und
2. Lösemittel mit niedriger Siedetemperatur  $T$  schneller verdunsten als Lösemittel mit hoher Siedetemperatur  $T$ ,

sinkt die Wasserkonzentration außen schneller als innen. Dadurch können am Rand Bereiche mit niedrigerer Oberflächenspannung  $\sigma$  und im Zentrum Bereiche mit höherer Oberflächenspannung  $\sigma$  entstehen. Bedingt durch den entstandenen Gradienten in der Oberflächenspannung  $\sigma$  kann sich ein nach innen gerichteter Flüssigkeitsstrom während der Trocknung entwickeln, der Partikel vom Rand zum Zentrum transportiert, wo diese agglomerieren.

### 3.4.2 Thermische Gradienten

Während der Verdunstung von Lösemitteln können an unterschiedlichen Stellen Wärmegradienten innerhalb des Flüssigkeitsgemisches auftreten. Aufgrund der mehr oder weniger stark ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung  $\sigma$  selbst, weisen kühlere Regionen eine höhere Oberflächenspannung  $\sigma$  auf als Bereiche mit höherer Temperatur. Es entsteht ein Temperatur getriebener Gradient der Oberflächenspannung  $\sigma$  und Marangoni Konvektionen sind möglich. Setzt solch eine konvektive Strömung ein, so fließen Partikel von warmen zu kalten Regionen der Flüssigkeit. Die Richtung der thermischen Gradienten innerhalb der Flüssigkeit ist abhängig von der Verdunstungsrate  $J$  der Lösemittel und der thermischen Leitfähigkeit des Substrats oder anderer Wärmequellen [30].

Da sowohl der Coffee-Stain-Effekt als auch die Marangoni Konvektion, wie

oben beschrieben, abhängig von der Verdunstungsrate  $J$  des Lösemittels sind, kann es vorkommen, dass beide Trocknungsstrukturphänomene in einem Flüssigkeitsgemisch während der Trocknungsphase vorherrschen. Dabei können sowohl die Ausgleichsströmung als auch die Marangoni-Konvektion zum Rand der Flüssigkeit gerichtet sein und die Schichtdicke durch Partikelagglomeration am Rand erhöhen. Oder die beiden Strömungen können gegensätzlich sein - der Coffee-Stain-Effekt wirkt stets nach außen und die Marangoni Konvektion zum Zentrum.

Wie sich das Schichtdickenprofil letztendlich ausprägt, ist abhängig von der dominanten Strömung. Sind die Strömungen gegensätzlich, so kann die Marangoni Konvektion genutzt werden, um den Coffee-Stain-Effekt zu verringern und eine gleichmäßige Schichtdicke zu erzeugen [62].

# Kapitel 4

## Stand der Forschung

*Welche Ansätze bereits zur Kontrolle einer gleichmäßigen Schichtdicke bestehen und wie die einzelnen Mechanismen Coffee-Stain-Effekt, Marangoni Konvektion und pinned und depinned Kontaktlinie beeinflusst werden können, wird in diesem Abschnitt beschrieben.*

Im Bereich *Funktionales Drucken* sind homogene Schichten ein wichtiges Kriterium für die Güte einer Schicht. Dabei sind niederviskose Systeme besonders von Flüssigkeitsströmungen und dadurch bedingtem Transport von Partikeln und ungleichmäßigen Schichtdicken betroffen. Damit der Inkjet für den Bereich *Funktionales Drucken* eingesetzt werden kann, ist es notwendig, dass Phänomene wie der Coffee-Stain-Effekt, Marangoni Konvektion sowie Pinning und Depinning der Drei-Phasen-Kontaktlinie hinreichend erkannt und kontrolliert werden können. Dieses Kapitel soll einen Überblick verschaffen, welche Ansätze zur Erzeugung gleichmäßiger Schichtdicken bestehen.

Zur Erzeugung einer möglichst homogenen Schicht muss derzeit jede Tinte im Inkjet-Druck auf das entsprechende Substrat und sowie die Anforderungen an die Schicht, wie Leitfähigkeit und Haftung, empirisch mit großem Aufwand angepasst werden. Es gibt viele Ansätze, die im Weiteren beschrieben werden, aber noch wenige einheitliche Lösungen, die beschreiben, wie eine gleichmäßige Schichtdicke für jedes Flüssigkeitsgemisch, unabhängig von Parametern wie Oberflächenspannung, Verdunstungsrate oder Viskosität, auf unterschiedlichen Substraten, wie Oberflächenenergie und Rauigkeit, erzeugt werden kann.

Die hier beschriebenen Ansätze und Ideen zeigen, wie die Ausprägung des Coffee-Stains reduziert, aber nicht immer gänzlich verhindert werden kann. Ebenso sind die Ansätze nicht für alle Flüssigkeiten und Substrate im Inkjet universell einsetzbar. Stark hydrophobe und hydrophile Substrate können im Inkjet nicht eingesetzt werden, da in der Regel die Tinte das Substrat kantenscharf benetzen muss. Große Partikel können nicht eingesetzt werden, da diese im Inkjetdrucker die Düsen verstopfen. Auch ist der Einsatz von Substraten, Substratoberflächen sowie die Umgebungsatmosphäre in der Produktion von Druckprodukten oder elektronischen Bauteilen beschränkt.

Um eine gleichmäßige Schichtdicke während des Trocknens zu erzeugen, muss derzeit eine Tinte abhängig von ihrer Funktionalität, der eingesetzten Lösemittel und des Substrats individuell rezeptiert und angepasst werden. Einheitliche Lösungen zur Erzeugung von gleichmäßigen Schichtdicken sind wünschenswert. Hierfür soll die neue Messmethode genutzt werden, um die Trocknungsstrukturphänomene besser zu verstehen.

Einen guten Überblick unterschiedlicher Methoden bietet der Fachartikel *Recent Advances in Controlling the Depositing Morphologies of Inkjet Droplets* [117] sowie das Buch *Water Droplets to Nanotechnology* [62].

## 4.1 Coffee-Stain-Effekt

*Das M-Profil ist eine häufig auftretende Schichtdickenverteilung, die bei der Trocknung einer niederviskosen Flüssigkeit mit PCL auftritt. Wie schon in Kapitel 3 beschrieben, kann das M-Profil während der Trocknung durch die höhere Verdunstung am Rand statt im Zentrum entstehen. Der Volumenverlust muss außen kompensiert werden. Dadurch entsteht ein nach außen gerichteter Kapillarstrom, der die Partikel nach außen trägt, wo diese agglomerieren.*

Damit der Coffee-Stain-Effekt vermindert wird oder erst gar nicht auftritt, muss der Kapillarstrom reduziert werden. Dafür gibt es unterschiedliche Ansätze:

1. Beeinflussung der (Partikel-)Strömung durch Eingriff in die Zusammensetzung der Tinte oder der Umgebungsbedingungen. (Kapitel 4.1)
2. Erzeugung einer Gegenströmung durch Marangoni Konvektion, z.B. durch geeignete Wahl der Lösemittel in der Tinte. (4.2)
3. Verhindern der Strömung durch DCL, z.B. durch Glättung eines Substrats.(4.3)

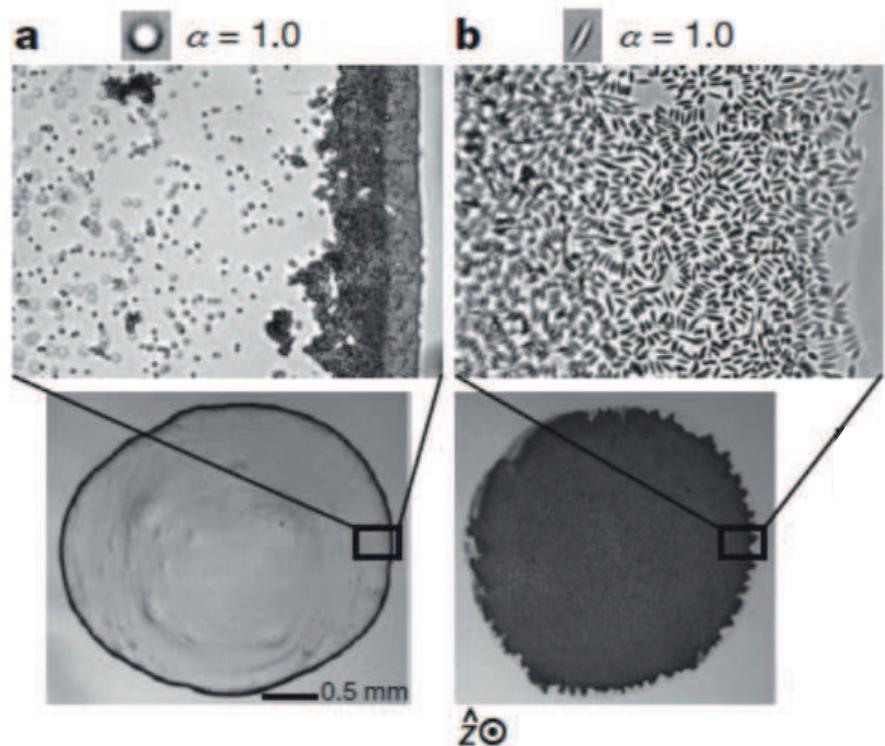
### 4.1.1 Veränderung der Tinteneigenschaften

Die Rezeptur der Tinte hat einen Einfluss auf die Trocknungsstruktur, insbesondere der Einsatz der Lösemittel in der Tinte. Durch die Verdunstungsrate  $J$  und die Oberflächenspannung  $\sigma$  wird die Stärke des Kapillarstroms bestimmt. Jedoch können andere Komponenten der Tinte die Kapillarströmung ebenfalls beeinflussen.

#### Partikel

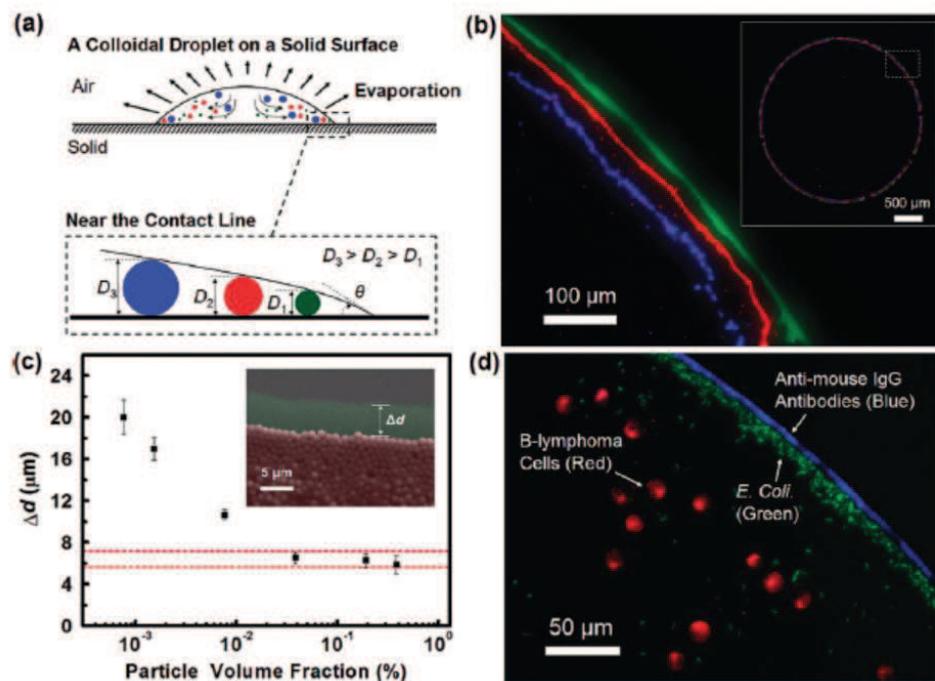
Die Form und Größe eines Partikels hat Einfluss auf die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke. Bedingt durch die Form können sich einige Partikel in Strömungsrichtung ausrichten und besser an der Drei-Phasen-Kontaktlinie agglomerieren als andere Partikel. Anisotrope Partikel - Partikel mit einer geometrischen Richtungsabhängigkeit - können den Coffee-Stain-Effekt beeinflussen [84] [88]. Loudet zeigt in seiner Arbeit, dass ellipsoid-förmige Partikel (ca.  $14\ \mu\text{m}$  x  $1,5\ \mu\text{m}$ ) sich im Kapillarstrom ausrichten und verketteten können und somit den Coffee-Stain-Effekt verringern [79]. Durch die optimale Kombination aus kugelförmigen und ellipsenförmigen Partikeln konnte eine homogene Schicht erzeugt werden [128] (siehe Abbildung 4.1). Hodges zeigt in seiner Arbeit, dass sich kugelförmige und scheibenförmige Partikel trotz gleicher Abmessungen (20 nm) in ihren Agglomeraten unterscheiden können. So führen in seinem Experiment scheibenförmige Partikel, die sich besser stapeln können, zu höheren Schichtdicken am Rand als kugelförmige Partikel [59]. Auch Carbon Nanotubes (CNTs) sind anisotrope Partikel, die im Gebiet der funktionalen Elektronik Anwendung finden. Li zeigt in ihrer Arbeit, dass sich CNTs (bis 100 nm) an der Drei-Phasen-Kontaktlinie parallel zu dieser ausrichten und ei-

ne geordnete Struktur aufweisen, während die CNTs in der Flüssigkeit sich mit dem Kapillarstrom ausrichten [75].



*Abbildung 4.1: Ausschnitt aus Yunkers Paper Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions [128]. Links: kugelförmige Partikel lagern sich am Rand an. Rechts: Ellipsoide Partikel führen zu einer gleichmäßigeren Agglomeration über die benetzte Fläche.*

Aber nicht nur die Partikelform beeinflusst die Ausprägung des Coffee-Stains. Unterschiedliche Partikelgrößen können zu unterschiedlichen Schichtdickenverteilungen führen. Dabei spielt die Interaktion zwischen Partikel und Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gasphase eine Rolle. Perelaer [93] und Wong [125] zeigen, dass die Partikel nur so weit nach außen fließen können, bis die Größe des Partikels der Schichtdickenhöhe entspricht und die Partikel die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit berühren (siehe Abbildung 4.2). Daher können kleine Partikel näher zur Drei-Phasen-Kontaktlinie fließen als große Partikel. Abhängig von der Dimension der unterschiedlichen Partikelgrößen in einer Flüssigkeit können multiple Ringformationen entstehen [124].



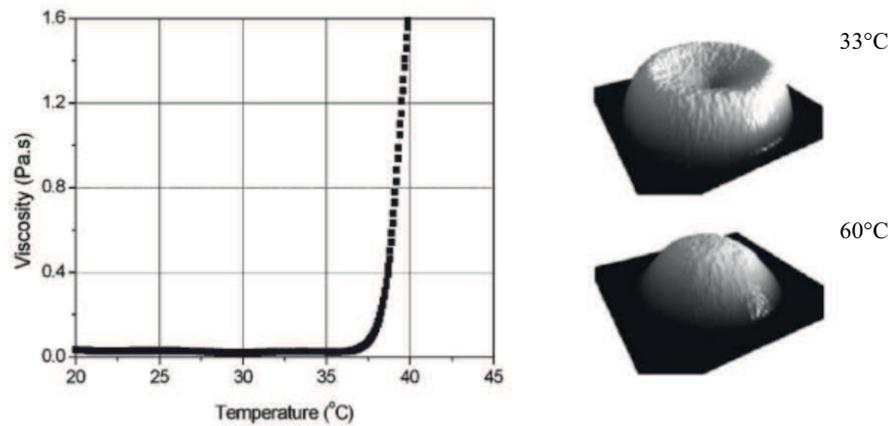
*Abbildung 4.2: Ausschnitt aus Wongs Paper Nanochromatography Driven by the Coffee Ring Effect [125]. Schematische Darstellung und Ergebnisse der Entstehung unterschiedlicher Ringformationen während der Trocknung durch unterschiedliche Partikelgrößen*

Neben Form und Größe der Partikel kann auch die Menge des Feststoffs zur Manipulation der Schichtdickenverteilung eingesetzt werden. Je mehr Feststoff in der Flüssigkeit dispergiert ist, desto weniger Feststoff kann im Verhältnis nach außen fließen, da eine Sättigung erreicht wird und weitere Partikel sich hinter der bereits agglomerierten Fläche sammeln. [38]

### Viskosität

Die schnelle Erhöhung der Viskosität  $\eta$  einer Flüssigkeit auf einem Substrat nach dem Auftrag kann die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke beeinflussen. Je viskoser die Flüssigkeit ist, desto eingeschränkter ist der Kapillarstrom nach außen und desto träger ist die Partikelbeweglichkeit. Van den Berg zeigt dies durch den Einsatz temperaturempfindlicher Copolymere (Poly Vinyl Methyl Ether (PVME)) in der Flüssigkeit und beheizten Substraten. Die Flüssigkeit zeigt bei Temperaturen unter  $35^\circ\text{C}$  eine niedrige Viskosität  $\eta$  unter 10 mPas

und bei hohen Temperaturen über  $35^\circ\text{C}$  einen raschen Anstieg bis zur Gelbfärbung (siehe Abbildung 4.3). [19] Friederich zeigt eine geringe Partikelbeweglichkeit in hochviskosen Tinten durch den Einsatz von Bindern. [42]



**Abbildung 4.3:** Ausschnitt aus van den Bergs Paper *Geometric control of inkjet printed features using a gelating polymer* [19]. Das Diagramm zeigt den raschen Anstieg der Viskosität  $\eta$  ab einer Temperatur von  $35^\circ\text{C}$ . Unterschiedliche Substrattemperaturen können somit genutzt werden, um unterschiedliche Ausprägungen der Partikelagglomeration zu erzeugen.

### Tropfenvolumen

Shen zeigt in ihrer Arbeit, dass die Ausbildung des Coffee-Stain-Effekts abhängig von dem Partikeldurchmesser und dem damit verbundenen Feststoffvolumen ist. Dafür wird eine dimensionslose Kennzahl  $C_R$  eingeführt. Diese setzt die beiden Zeitskalen Verdunstungszeit  $\tau_{evap}$  und Partikelbewegung  $\tau_{particle}$  in ein Verhältnis. Je schneller das Lösemittel verdunstet, desto weniger können die Partikel nach außen strömen und agglomerieren. Für sehr kleine Tropfen gilt, dass  $\tau_{evap} > \tau_{particel}$  ist und kein Coffee-Stain-Effekt beobachtet werden kann. Für  $\tau_{evap} < \tau_{particel}$  ist die Partikelgeschwindigkeit größer der Verdunstungsrate des Lösemittels und die Partikel können am Rand agglomerieren. Um einen Coffee-Stain-Effekt zu erzeugen, muss der Tropfendurchmesser bei  $100\text{ nm}$  großen Partikeln mindestens  $10\text{ }\mu\text{m}$  betragen. Shen untersucht die Ausbildung des Coffee-Stain-Effekts bis zu einem Tropfendurchmesser von  $50\text{ }\mu\text{m}$  [110].

## pH-Wert

Auch der pH-Wert kann Einfluss auf die Schichtdickenverteilung haben. Dugyal [36] und Bhardwaj [20] bedienen sich der DLVO-Theorie (benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek), welche die Stabilität in kolloiden Systemen auf Grundlage von elektrostatischen Wechselwirkungen beschreibt. Für das Experiment wurden ellipsoide Partikel aus Hämatit sowie ein Silica-Substrat verwendet (siehe Abbildung 4.4).

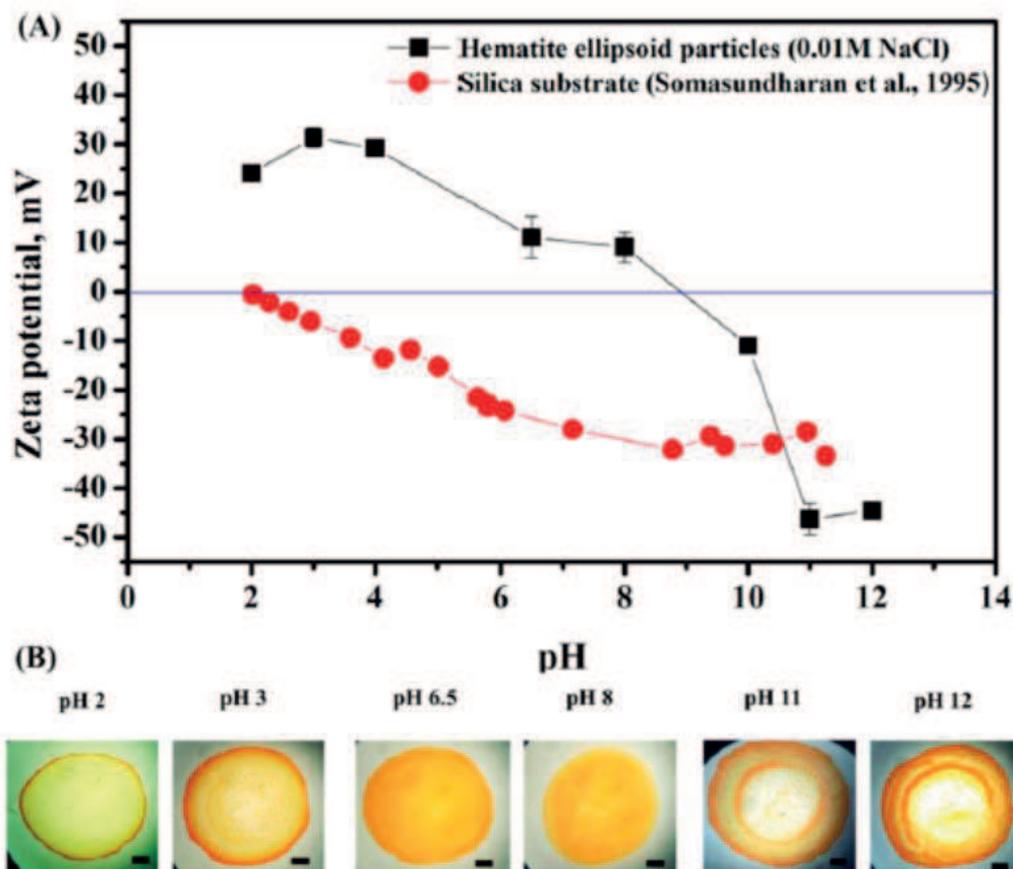


Abbildung 4.4: Ausschnitt aus Dugyalas Paper Control over Coffee-Ring Formation in Evaporating Liquid Drops Containing Ellipsoids [36]. Unterschiedliche Zeta-Potentiale führen zu unterschiedlich stark ausgeprägten Partikelagglomerationen während der Trocknung.

Das Zeta-Potential (elektrisches Potential eines Partikels in einer Suspension) von Hämatit ist abhängig von dem pH-Wert der Lösung. Bei sauren und basischen Lösungen sind die Partikel-Partikel-Interaktionen dominant und die El-

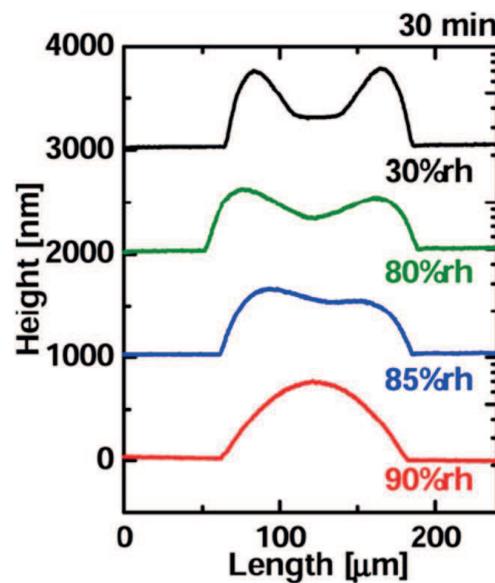
lipsoide agglomerieren am Rand. Ist die Lösung pH-neutral, sind die Substrat-Partikel-Interaktionen dominant und ein gleichmäßiger Film entsteht.

#### 4.1.2 Veränderung der Umgebungsbedingungen

Umgebungsparameter können Einfluss auf die Verdunstungsrate  $J$  der Lösemittel haben und können eingesetzt werden, um eine Verdunstung zu verlangsamen und dadurch den nach außen gerichteten Kapillarstrom zu reduzieren.

##### Umgebungsatmosphäre

Die Umgebungsatmosphäre beeinflusst, wie schnell ein Molekül aus der Flüssigkeitsphase in die Gasphase übertritt. Fukuda, et. al., konnte beobachten, dass durch die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit der Umgebungsatmosphäre auf 90 % der konvexe Profilquerschnitt von wasserbasierten Silbertinten zu einem konkaven Profilquerschnitt wechselt. Durch die veränderte Krümmung der Oberfläche der Tinte verdunstet das Lösemittel am Rand langsamer [43] (siehe Abbildung 4.5).



*Abbildung 4.5: Ausschnitt aus Fukudas Paper Profile Control of Inkjet Printed Silver Electrodes and Their Application to Organic Transistors [43]. Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit kann in einem wässrigen System die Verdunstungsrate  $J$  am Rand beeinflusst werden. Dadurch kann eine gleichmäßigere Schichtdicke erzeugt werden.*

Die Bogenform eines Tintentropfens auf einem Substrat kann mit der Péclet-Zahl eingeschätzt werden. Die Péclet-Zahl  $Pe$  ergibt sich aus der Verdunstungsrate  $J_0$ , der Tropfengröße  $l$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$ .

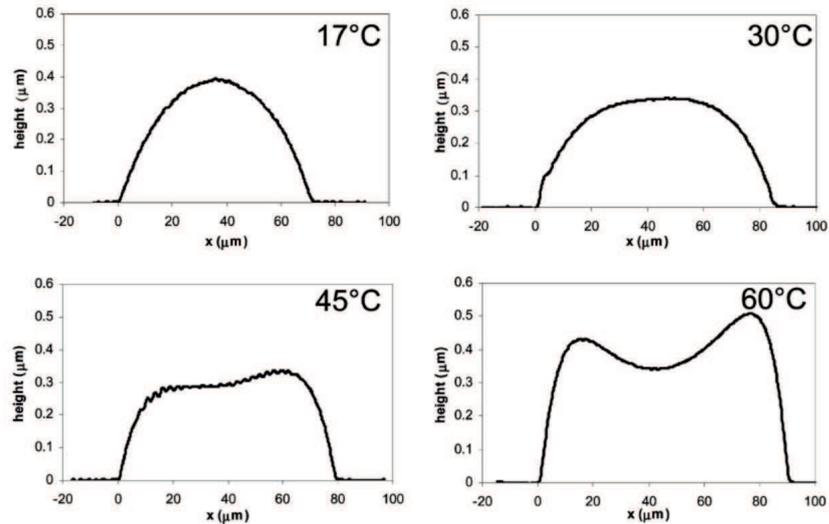
$$Pe = \frac{J_0 l}{D} \quad (4.1)$$

Ein großer Diffusionskoeffizient führt zu einer konvexen Bogenform, da dieser die Konzentrationsunterschiede einer Flüssigkeit bedingt durch das stärkere Verdunsten am Rand schneller wieder vergleichmäßigt. Wenn  $Pe < 1$  wird eine verhältnismäßig homogene Schicht erwartet. Bei  $Pe > 1$  werden verhältnismäßig ungleichmäßige Schichtdicken erwartet [101][89]. Durch eine hohe Luftfeuchtigkeit wird die Verdunstungsrate  $J_0$  kleiner und dadurch auch die Péclet-Zahl.

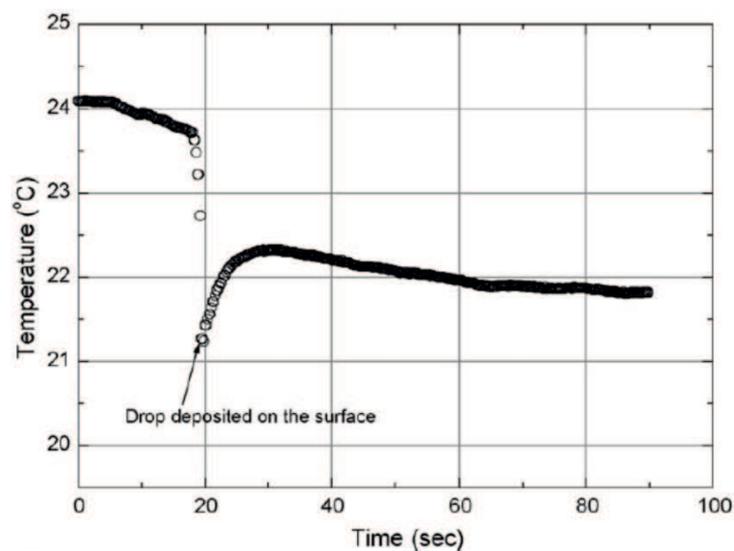
### Substrat

Abhängig von der freien Oberflächenenergie und der Rauigkeit  $Sa$  des eingesetzten Substrats kann eine Flüssigkeit unterschiedliche Kontaktwinkel  $\Theta$  ausbilden. Abhängig von dem Kontaktwinkel  $\Theta$  kann das Lösemittel unterschiedlich schnell verdunsten. Auch ist es möglich, dass abhängig vom Substrat die Flüssigkeit auf dem Substrat gleiten kann und die Kontaktlinie somit beweglich ist (siehe 2.3.2 auf Seite 20).

Auf einem kalten Substrat wird das Verdunsten von Lösemitteln am Rand verlangsamt. Soltman zeigt in einer Temperaturreihe von 17 °C bis 60 °C, dass Wasser bei höheren Temperaturen schneller am Rand verdunstet und so die Partikel verstärkt am Rand agglomerieren (siehe Abbildung 4.7). [115]. Die Wärmeleitfähigkeit des Substrats kann die Verdunstungsrate des Lösemittels beeinflussen. David zeigt in seiner Arbeit, dass ein Tropfen auf Substraten mit geringer thermischer Leitfähigkeit am Rand kühler ist. In Abbildung 4.7 ist beispielhaft der Temperaturabfall eines Wassertropfens nach dem Auftragen auf PTFE dargestellt. Durch die geringere Temperatur des Lösemittels ergibt sich eine geringere Verdunstungsrate  $J$ . [30] Je höher also die thermische Leitfähigkeit eines Substrats ist, desto schneller kann das Lösemittel auf dem Substrat verdunsten. Daraus resultiert eine verkürzte Trocknungszeit. Dies gilt besonders für Metalle. [37] [106] [114]



*Abbildung 4.6: Ausschnitt aus Soltmans Paper Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect [115]. Mit zunehmender Substrattemperatur steigt die Verdunstungsrate am Rand und die Partikel fließen verstärkt nach außen.*



*Abbildung 4.7: Ausschnitt aus Davids Paper Experimental investigation of the effect of thermal properties of the substrate in the wetting and evaporation of sessile drops [30]. Temperatur eines Wassertropfens über die Zeit. In der ersten Phase hängt der Tropfen an der Dosiernadel. Nach der Benetzung auf dem Substrat erwärmt sich der Tropfen auf Substrattemperatur und kühlt mit der Zeit ab.*

Eine Übersicht der thermischen Leitfähigkeiten unterschiedlicher Materialien ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Eine erhebliche Verringerung der Verdunstungsrate  $J$  wird allerdings erst bei  $k_S < 1 \text{ W(mK)}^{-1}$  beobachtet, welche häufig bei Kunststoffen vorliegt [114]. Einen guten Überblick zu dem Thema "Einfluss der thermischen Leitfähigkeit von Substraten auf die Trocknung von Flüssigkeiten" ist im Buch *Droplet Wetting and Evaporation* beschrieben [44].

Substrat	thermische Leitfähigkeit $k_S$ [ $\text{W(mK)}^{-1}$ ]	Quelle
Glas	1,05	Lopes [78]
Silizium	139,4	Lopes [78]
PTFE	0,25	Sobac [114]
POM	0,31	Sobac [114]

*Tabelle 4.1: Thermische Leitfähigkeiten unterschiedlicher Substrate.*

Auch die Interaktion zwischen Substrat und Partikel in Dispersionen kann die Partikelströmung beeinflussen. So zeigt Yan, dass durch unterschiedliche Ladung von Partikel und Substrat die Partikelbeweglichkeit durch Anziehungskräfte gehemmt und der Coffee-Stain-Effekt reduziert werden kann. Wohingegen gleich geladene Partikel und Substrate keine Anziehung zeigen, die Partikelbewegung nicht gehemmt wird und ein M-Profil entsteht. [126]

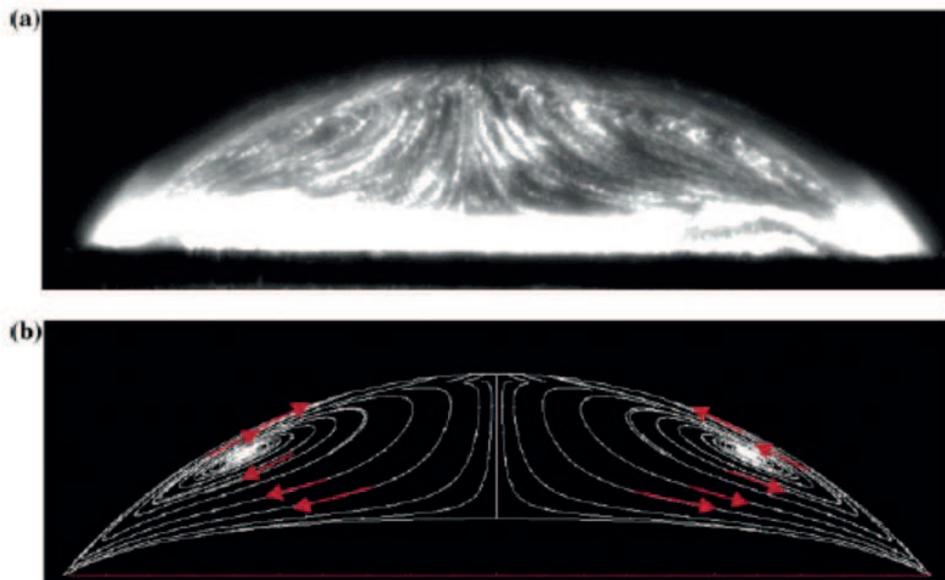
## 4.2 Marangoni Konvektion

### 4.2.1 Temperaturgradienten

Weist eine Flüssigkeit einen Temperaturgradienten auf, so können unterschiedliche temperaturabhängige Oberflächenspannungen  $\sigma$  in der Flüssigkeit vorliegen. Um einen nach innen gerichteten Flüssigkeitsstrom durch Temperaturgradienten zu erzeugen, muss die temperaturabhängige Oberflächenspannung  $\sigma$  am Scheitelpunkt eines Tropfens höher sein als an der Drei-Phasen-Kontaktlinie.[82]

Bedingt durch die thermische Leitfähigkeit des Substrats können Flüssig-

keitssysteme unterschiedliche Temperaturen an der Oberfläche besitzen. Wie auf Seite 50 beschrieben, zeigt David, dass Flüssigkeiten auf Substraten mit geringer Wärmeleitfähigkeit am Rand kühler sind als im Zentrum. [30]. Dunn, Semenov, Lopes und Saada zeigen, dass Flüssigkeiten auf Substraten mit größerer Wärmeleitfähigkeit am Scheitelpunkt eine niedrigere Temperatur aufweisen können. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  ist in diesem Fall am Scheitelpunkt größer als an der Drei-Phasen-Kontaktlinie und ein nach innen gerichteter Flüssigkeitsstrom durch Temperaturunterschiede kann entstehen [37] [107] [78] [102]. Hu und Larson erklären die kühlere Temperatur am Scheitelpunkt durch einen verlängerten Wärmeleitungspfad (thermal conduction path) zum Substrat als an der Drei-Phasen-Kontaktlinie [60]. In Abbildung 4.8 ist die Messung sowie Simulation von Marangoni Konvektion bedingt durch Temperaturgradienten dargestellt.

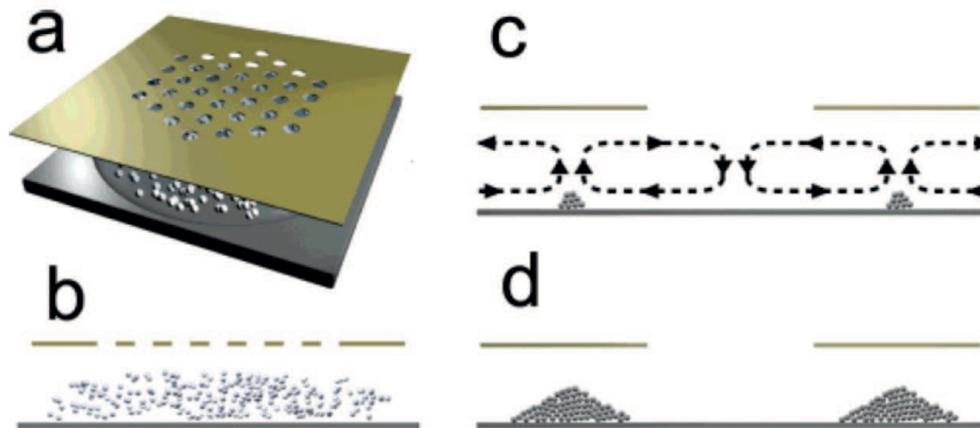


*Abbildung 4.8: Ausschnitt aus Hus Paper Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions [60]. a: Messung eines Octantropfens zeigt Marangoni Konvektionen. b: Simulation von Marangoni Konvektionen bedingt durch thermische Gradienten.*

Durch die thermische Leitfähigkeit des Substrats und der Flüssigkeit (Abschnitt 4.1.2 auf Seite 50) können unterschiedliche Temperaturbereiche in einer Flüssigkeit erzeugt werden. Ristenpart stellt den Zusammenhang  $k_R = k_S/k_L$  zwischen der thermischen Leitfähigkeit des Substrats  $k_S$  und der thermi-

schen Leitfähigkeit der Flüssigkeit  $k_L$  dar. Dabei gilt für große  $k_R$  eine höhere Temperatur am Rand. Die Partikel fließen nach innen, da dort aufgrund der niedrigeren Temperatur eine höhere Oberflächenspannung  $\sigma$  herrscht. Für niedrige  $k_R$  ist die Temperatur an der inneren Peripherie höher als außen. Die Partikel fließen nach außen. Durch die Wahl des Substrats mit entsprechender Temperaturleitfähigkeit kann somit die Agglomeration der Partikel beeinflusst werden. [95]

Auch eine erzwungene Marangoni Konvektion kann zur Strukturierung genutzt werden, indem unterschiedliche Flächen mit freier Verdunstung und verringerter Verdunstung erzeugt werden (siehe Abbildung 4.9). Dies lässt sich durch eine Maske realisieren, die verdunstende Flächen abdeckt oder frei lässt. An den unbedeckten Stellen kühlt Flüssigkeit durch die Verdunstung ab. An den abgedeckten Stellen ist die Oberflächenspannung  $\sigma$  am höchsten und Partikel fließen in diese Richtung. [58]



*Abbildung 4.9: Ausschnitt aus Harris Paper Marangoni Effects on Evaporative Lithographic Patterning of Colloidal Films [60]. Schematische Darstellung der Entstehung von Marangoni Konvektionen durch Masken.*

#### 4.2.2 Konzentrationsgradienten

Im Allgemeinen zeigen Lösemittel eher niedrige Siedetemperaturen  $T$  und niedrige Oberflächenspannungen  $\sigma$  oder hohe Siedetemperatur  $T$  und hohe Oberflächenspannung  $\sigma$  (siehe Kapitel 6.2 auf Seite 79). Kombinationen

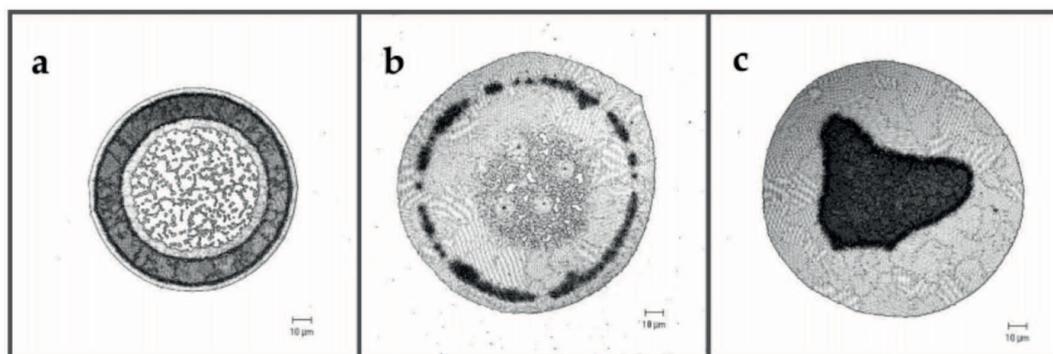
solcher Lösemittel zeigen in der Regel unter der Bedingung der PCL einen ausgeprägten Coffee-Stain [33]. Bei auftretenden Marangoni Konvektionen ist der Flüssigkeitsstrom zusätzlich nach außen gerichtet: Lösemittel mit niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  verdunsten an der Drei-Phasen-Kontaktlinie schneller als Lösemittel mit hoher Oberflächenspannung  $\sigma$ . Die Oberflächenspannung  $\sigma$  an der Drei-Phasen-Kontaktlinie ist höher als im Zentrum der Peripherie. Der Flüssigkeitsstrom ist nach außen gerichtet.[41]

Gefälle in der Oberflächenspannung  $\sigma$  lassen sich realisieren, indem Lösemittelgemische hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  und Siedetemperatur  $T$  entsprechend gewählt werden. Verdunstet ein Lösemittel mit höherer Oberflächenspannung  $\sigma$  schneller an der Drei-Phasen-Kontaktlinie als ein Lösemittel mit niedrigerer Oberflächenspannung  $\sigma$ , so nimmt die Oberflächenspannung  $\sigma$  an der Drei-Phasen-Kontaktlinie ab. Da Partikel zu Regionen mit höherer Oberflächenspannung  $\sigma$  fließen, entsteht ein dem Kapillarstrom entgegengerichteter Partikelfluss nach innen. Die Partikel agglomerieren im Zentrum. Dies kann unter anderem durch ein Wasser-Diethylenglycol-Gemisch, Wasser-Formamid-Gemisch oder Wasser-Ethylenglycol-Gemisch realisiert werden.[91][68] Dabei sind die Eigenschaften von Wasser mit relativ hoher Oberflächenspannung  $\sigma$  und niedriger Verdunstungsrate  $J$  hervorzuheben. Die meisten Lösemittel mit niedriger Verdunstungsrate  $J$  besitzen eine niedrige Oberflächenspannung  $\sigma$ . In Tabelle 4.2 sind die Oberflächenspannung  $\sigma$  und die Siedetemperatur  $T$  der oben genannten Lösemittel angegeben.

Lösemittel	Siedetemperatur [°C]	Oberflächenspannung [mN/m]
Wasser	100	72,8
Ethylenglycol	197	48,5
Diethylenglycol	245	44,8
Formamid	210	58,2
Dodecan	216	25,3
Chlorobenzene	131	33,6

**Tabelle 4.2:** Unterschiedliche Lösemittel zur Erzeugung einer Marangoni Konvektion durch Konzentrationsgradienten. [91][68][76]

In Abbildung 4.10 sind drei unterschiedliche Trocknungsstrukturen dargestellt. Wasser besitzt eine höhere Oberflächenspannung  $\sigma$  und verdunstet schneller als Diethylenglycol und Formamid. Dadurch entsteht während der Trocknung bei einem Lösemittelgemisch mit Wasser und 4,5 Vol%igen Anteil von Diethylenglycol und Formamid ein Konzentrationsgradient zwischen Rand und Zentrum der Flüssigkeit. Da an der Drei-Phasen-Kontaktlinie die Wasserkonzentration geringer ist als im Zentrum, ist dort die Oberflächenspannung  $\sigma$  geringer. Eine nach innen gerichtete Marangoni Konvektion entsteht. Die Partikel fließen ins Zentrum und setzen sich dort ab (siehe Abbildung 4.10 b und c). Ähnliche Ergebnisse können auch mit Dodecan in Chlorobenzene erzielt werden [76].



**Abbildung 4.10:** Ausschnitt aus Parks Paper *Control of Colloidal Particle Deposit Patterns within Picoliter Droplets Ejected by Ink-Jet Printing* [91]. Getrocknete Strukturen. a: getrockneter Wassertropfen mit Silica-Partikeln. b: getrockneter Wassertropfen mit 4,5 Vol% DEG und Silica-Partikeln, c: getrockneter Wassertropfen mit 4,5 Vol% Formamid und Silica-Partikeln.

Innocenzi stellt fest, dass Marangoni Konvektionen nur schwer in Wassergemischen hervorgerufen werden können [62]. Dabei scheint es jedoch, dass gerade durch die hohe Oberflächenspannung  $\sigma$  von Wasser und der vergleichsweise niedrigen Siedetemperatur  $T$  gute Lösemittelkombinationen gefunden werden können, die zu nach innen gerichteten Marangoni Konvektionen während des Trocknungsprozesses führen. [91][68][76]

Auch Tenside können in wässrigen Lösungen durch Konzentrationsunterschiede entlang der Oberfläche eine Marangoni Konvektion hervorrufen. Schon geringe Mengen Tenside (0,05%) können zu Gradienten in der Oberflächenspannung

$\sigma$  der Flüssigkeit führen. Der Kapillarstrom zur Drei-Phasen-Kontaktlinie führt zu einer höheren Konzentration an Tensiden nahe der Drei-Phasen-Kontaktlinie als im Zentrum. Tenside senken die Oberflächenspannung  $\sigma$ , weshalb diese auch häufig in Tintenrezepturen eingesetzt werden. Durch die höhere Tensidkonzentration außen als innen, ist die Oberflächenspannung  $\sigma$  innen höher als außen. Die Partikel fließen zu den Flächen mit höherer Oberflächenspannung  $\sigma$ . Der Einsatz von Tensiden kann dadurch zur Homogenisierung der Schicht eingesetzt werden. [116][65]

Eine weitere Möglichkeit Konzentrationsunterschiede in wässrigen Systemen (z.B. Wasser und Ethynol) entlang der Oberfläche zu erzeugen und dadurch die Schichtdicke zu homogenisieren, ist die Umgebungsatmosphäre mit Ethanol zu sättigen. Die Flüssigkeit absorbiert das Ethanol aus der gesättigten Atmosphäre. Die Oberfläche eines Tropfens auf einem Substrat wird vom Zentrum zum Rand größer. Daher wird mehr Ethanol im äußeren Bereich absorbiert als im inneren Bereich. Bedingt durch die geringere Oberflächenspannung  $\sigma$  von Ethanol als Wasser, ist die Oberflächenspannung  $\sigma$  außen niedriger als innen. Die dispergierten Nanopartikel, fließen entlang der Peripherie in Richtung Zentrum, wo der Wasseranteil und somit die Oberflächenspannung  $\sigma$  höher ist und agglomerieren dort. [81]

### 4.3 Pinning und Depinning

Verschiedene Arbeiten zeigen, dass die kontrollierte Trocknung von Flüssigkeiten mit DCL zur Vergleichmäßigung der Schicht führen kann, da ein nach außen geführter Kapillarstrom (Coffee-Stain-Effekt) unterdrückt wird [72]. Die Begrifflichkeit *Stick and Slip* wird genutzt, um ein mehrfaches Wechseln der PCL- und DCL-Phase zu beschreiben. Durch die häufigeren Phasen der PCL entstehen mehrere Ringe mit erhöhter Agglomeration an Feststoffpartikeln am Rand. Jede PCL-Phase erzeugt somit einen einzelnen Coffee-Stain-Effekt. [62] Gleichmäßige und geordnete Strukturen werden dadurch allerdings nicht erzeugt.

## **Einfluss der Kontaktwinkelhysterese auf die Bewegung der Drei-Phasen-Kontaktlinie**

Kulinich und Farzaneh sowie Kuang zeigen in ihren Arbeiten, dass sich die PCL bei großer Kontaktwinkelhysterese stabilisiert und bei geringer Randwinkelhysterese eine DCL entstehen kann [73] [72]. Sie zeigen, dass ein konstanter Kontaktradius für Substrate mit großer Kontaktwinkelhysterese gilt. Kann eine Flüssigkeit also viele stabile Kontaktwinkel  $\Theta$  annehmen, besitzt die Flüssigkeit eine eindeutige PCL. Besitzt eine Flüssigkeit nur einen kleinen Rahmen um stabile Kontaktwinkel  $\Theta$  zu bilden, ist der Kontaktradius variabel und die Drei-Phasen-Kontakt-Linie kann sich bewegen.

Die Kontaktwinkelhysterese kann durch die Oberflächenrauigkeit des Substrats und der Oberflächenenergie beeinflusst werden [22][31]. Ob eine Flüssigkeit auf einem Substrat eine PCL oder DCL zeigt, kann somit von der Rauigkeit  $Sa$  als auch von der Hydrophobie (abhängig von der freien Oberflächenenergie) des Substrats abhängen.

Je rauer ein Substrat ist, desto weniger kann die Flüssigkeit auf dem Substrat gleiten. Dies bedingt eine größere Randwinkelhysterese und eine geringere Beweglichkeit der Drei-Phasen-Kontaktlinie. [24]

Auf sehr glatten Substraten können durch Variation der freien Oberflächenenergie des Substrats (Reinigung, Plasmabehandlung) unterschiedliche Kontaktwinkelbereiche der Flüssigkeit erzeugt werden. [70][127][75][26]. Auf glatten Substraten mit hoher Oberflächenenergie kann eine Flüssigkeit größere Kontaktwinkel  $\Theta$  annehmen und dadurch eine größere Randwinkelhysterese erzeugt werden. Auf glatten Substraten mit geringer Oberflächenenergie ist der Bereich der Kontaktwinkel  $\Theta$ , die die Flüssigkeit annehmen kann, geringer und die Hysterese niedriger. So weisen Flüssigkeiten auf Metallen aufgrund deren hohen Oberflächenenergie hohe Kontaktwinkel  $\Theta$  auf und neigen zum Pinning der Drei-Phasen-Kontaktlinie. Hingegen neigen Kunststoffe zu depinning, aufgrund von niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  und geringer Kontaktwinkelhysterese [23].

Auf Substraten mit einer geringen Randwinkelhysterese kann aufgrund der DCL eine längere Trocknung beobachtet werden [112]. Kulinich und Farzaneh nehmen bei einem Wassertropfen an, dass je niedriger der Kontaktwinkel  $\Theta$  wird, desto mehr verdunstet die Flüssigkeit über die gesamte Fläche, während bei hohen Kontaktwinkeln die Verdunstung vermehrt an der Drei-Phasen-Kontaktlinie stattfindet. Bei einem Wassertropfen auf einem Substrat mit hoher Kontaktwinkelhysterese steigt somit die Verdunstungsgeschwindigkeit mit zunehmender Trocknungszeit und niedrig werdendem Kontaktwinkel  $\Theta$ . [73]

*Das Spektrum der Untersuchungen von Gleichmäßigkeiten von Schichtdicken ist sehr weitführend. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Koaleszenz von einzelnen Tropfen auf dem Substrat sowie auf unterschiedlichen Substrattypen, wie Liquid Substrates oder strukturierte Substrate wurden ebenfalls untersucht [117]. Auch kann der Coffee-Stain-Effekt in einigen Fällen positiv zur Partikelagglomeration und Strukturierung genutzt werden[62]. Strukturierungen im Nanobereich[67], 3D-Strukturierung[27], Mikroorganismen[122] oder Protein-Indikatoren[123][57] die den Coffee-Stain-Effekt positiv nutzen, sind nur einige Beispiele. Da diese Randbereiche jedoch nicht für das Verständnis von Trocknungsstrukturphänomenen auf nicht porösen Substraten genutzt werden, werden diese Themenbereiche nicht weiter vertieft.*

# Kapitel 5

## Eingesetzte Messmethoden

*Eine Inkjetttinte kann hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  und Viskosität  $\eta$  eingestellt werden. Auch eine gute Benetzung auf dem Substrat muss gewährleistet sein. Zur Messung der dafür relevanten Parameter werden Tensiometer, Kontaktwinkelmessgeräte und Rheometer eingesetzt. Zur Bestimmung der Trocknungsstrukturphänomene wird ein Konfokalmikroskop verwendet. Die Messgeräte zur Charakterisierung der Modelltinten werden im Folgenden beschrieben.*

### 5.1 Bestimmung der Oberflächenspannung

Mittels eines Blasendrucktensiometers kann die Oberflächenspannung  $\sigma$  von niederviskosen Flüssigkeiten im mPas-Bereich gemessen werden. Eine Kapillare mit dem Radius  $R$  wird dazu in eine Flüssigkeit geführt. Mittels eines Gasstroms werden Blasen am Kapillarende gebildet. Aus dem Durchmesser der Kapillare  $R$  und der gemessenen Druckdifferenz  $\Delta p$  kann die Oberflächenspannung  $\sigma$  der Flüssigkeit mittels dem Zusammenhang zwischen diesen Größen aus der Young-Laplace-Gleichung bestimmt werden[52].

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad (5.1)$$

Durch Variation des Gasstroms lassen sich Blasen mit unterschiedlichen Lebensdauern  $t_{life}$  erzeugen und somit auch zeitabhängige Komponenten der Oberflächenspannung  $\sigma$  gemessen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Zeit für die Erzeugung der Grenzfläche können auch dynamische Oberflächenspannungen gemessen werden.

In dieser Arbeit wird die Oberflächenspannung  $\sigma$  (siehe Kapitel 2.2 Seite 17) mit dem Handmessgerät pro line t15 von SITA Messtechnik GmbH gemessen. Das Blasendrucktensiometer kann statische und dynamische Oberflächenspannungen von niederviskosen Fluiden ermitteln. Lösemittel besitzen im Allgemeinen eine rein statische, zeitlich konstante, Oberflächenspannung  $\sigma$ . Das bedeutet, unabhängig vom Alter der gebildeten Oberfläche innerhalb der Gasblase ändert sich die Oberflächenspannung  $\sigma$  somit nicht. Es gibt allerdings auch Flüssigkeitsgemische, deren gemessene Oberflächenspannung  $\sigma$  von der Dynamik der Blasenbildung abhängig ist. Unter anderem zeigen Mischungen von Tensiden in Wasser (oberflächenaktive Substanz) häufig diese Effekte.



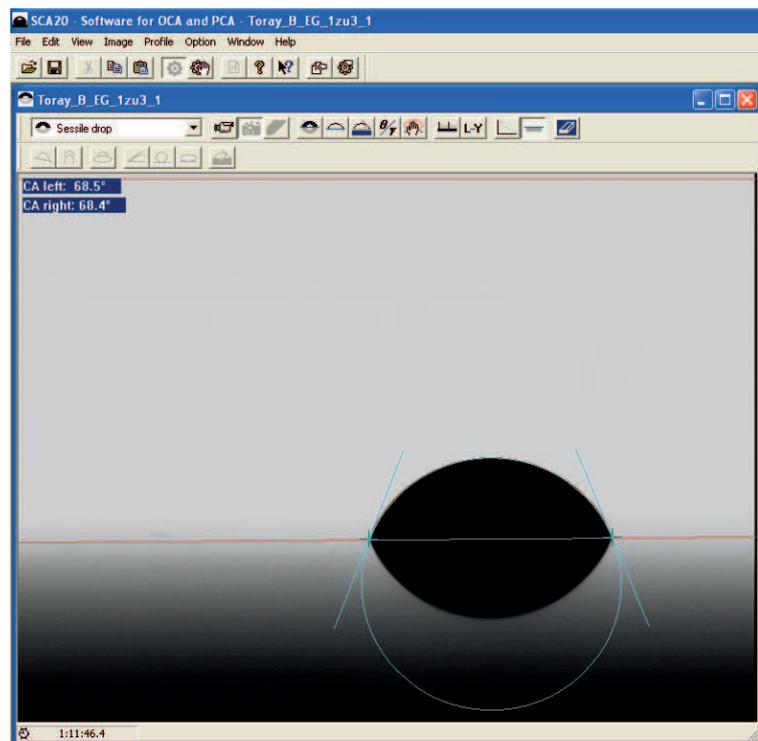
*Abbildung 5.1: Handmessgerät pro line t15 von SITA Messtechnik GmbH zur Messung der Oberflächenspannung mittels Blasendruck.*

Der Messaufbau besteht aus dem Messgerät, einem Temperaturfühler und einer PEEK-Kapillare (Polyetheretherketon)(siehe Abbildung 5.1). PEEK ist ein hochtemperaturbeständiger thermoplastischer Kunststoff. Das Messgerät wird auf einem Stativ befestigt und wird bis zur Markierung am Tempera-

turfühler in die Flüssigkeit eingeführt. Als erstes wird das Messgerät mittels destilliertem Wasser kalibriert. Danach erfolgt eine Kontrollmessung des Wassers, um den Messfehler abschätzen zu können. Dabei zeigt sich, dass die gemessene Oberflächenspannung  $\sigma$  des Wassers höchstens  $0,5 \text{ mN/m}$  vom Referenzwertpaar abweicht (Ist:  $72,2 \text{ mN/m}$ ; Soll:  $72,44 \text{ mN/m}$  bei  $22^\circ\text{C}$ ). Das Messgerät besitzt einen Messbereich von 10 bis  $100 \text{ mN/m}$ . [52]

Da der Modelltinte nur reine Lösemittelgemische und keine oberflächenaktiven Stoffe beigemischt werden, reicht eine statische Messung der Oberflächenspannung  $\sigma$  aus. Für diese Arbeit wurden jeweils 10 Messungen im statischen Messmodus bei einer Blasenlebensdauer von  $100 \text{ ms}$  durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

## 5.2 Kontaktwinkelmessungen



*Abbildung 5.2: Softwareoberfläche eines Kontaktwinkelmessgeräts. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  kann mittels Tropfenkonturanalyse bestimmt werden.*

Zur Quantifizierung des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeiten auf Substraten wird als Standardmethode der sich einstellende Kontaktwinkel  $\Theta$  an der Drei-Phasen-Kontaktlinie optisch gemessen. Die gemessenen Werte können anschließend zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie des benetzten Substrats genutzt werden. Dazu werden die geometrischen Daten eines sitzenden Tropfens auf einer Festkörperoberfläche durch eine Tropfenkonturanalyse erfasst (siehe Abbildung 5.2).

Für diese Arbeit wird ein Messgerät Typ OCA 20 von DataPhysics zur Kontaktwinkelmessung genutzt (siehe Abbildung 5.3). Da das vorhandene Dosiersystem des Messgeräts kaum von Farbstoffen zu reinigen ist, ist es für eine Nutzung unterschiedlicher Modelltinten mit Farbstoffen kaum geeignet. Alternativ dazu wird die Modelltinte mit einer separaten Spritze aufgetragen. Über die geräteeigene Software kann anschließend mittels Tropfenkonturanalyse anhand der Tropfenform der Kontaktwinkel  $\Theta$  bestimmt werden.



*Abbildung 5.3: OCA 20 von DataPhysics zur Kontaktwinkelmessung*

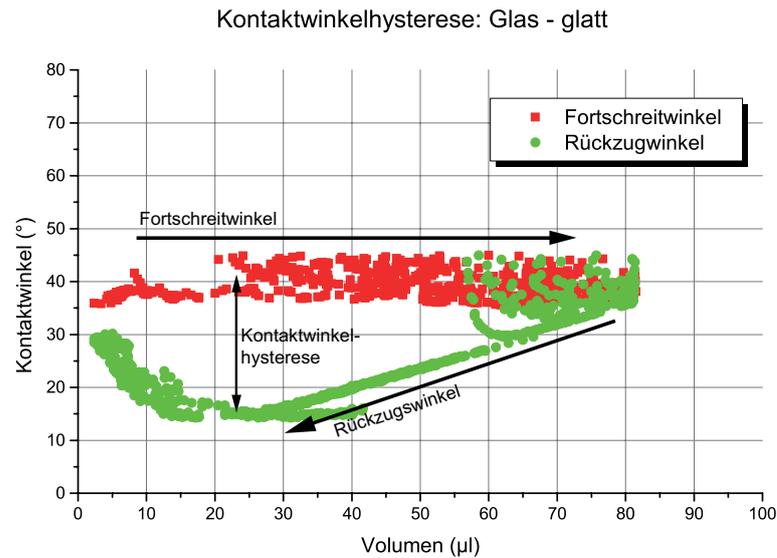
Das OCA 20 kann ebenfalls zur Messung der sogenannten Kontaktwinkelhyste-

rese verwendet werden. Hierfür wird die Dosiernadel bis kurz vor die Messprobe geführt. So kann über die Dosiernadel das Volumen eines sitzenden Tropfens vergrößert oder verkleinert werden, um eine vorrückende oder rückziehende Kontaktlinie des Tropfens zu erzeugen. Über das ACRA-Messmodul der Software wird eine Flüssigkeit, zum Beispiel Wasser, in Mikroliter-Schritten auf das Substrat aufgetragen bis ein definiertes Volumen erreicht wird. Danach wird dieses Volumen wieder reduziert. Dabei entstehen ein Fortschreitwinkel und ein Rückzugswinkel an der Drei-Phasen-Kontaktlinie, der gemessen werden kann. In Abbildung 5.4 ein Tropfen Wasser auf Glas während Volumenzugabe und -rücknahme beispielhaft dargestellt. In Abbildung a ist die Position der Dosiernadel dargestellt. Eine Flüssigkeit wird auf das Substrat aufgetragen (b) bis ein definiertes Volumen erreicht ist (c). Danach wird das Flüssigkeitsvolumen durch die Dosiernadel reduziert (d und e).



**Abbildung 5.4:** Kontaktwinkelmessung von Wasser auf Glas mittels ACRA-Messmodul zur Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese. Die Dosiernadel wird kurz vor der Probe positioniert. Durch Zugabe und Rücknahme von Flüssigkeitsvolumen auf der Probe können ein Fortschreitwinkel und ein Rückzugswinkel an der Drei-Phasen-Kontaktlinie gemessen werden.

Mittels der Tropfenkonturanalyse des OCAs können die Kontaktwinkel  $\Theta$  ermittelt und anschließend in ein Diagramm überführt werden. Für diese Arbeit wird die Differenz zwischen dem maximalen Fortschreitwinkel und dem minimalen Rückzugswinkel zur Einschätzung der Ausprägung der Kontaktwinkelhysterese genutzt (siehe Abbildung 5.5). Je größer die Differenz zwischen Fortschreit- und Rückzugswinkel, desto ausgeprägter ist die Kontaktwinkelhysterese.



*Abbildung 5.5:* Die gemessenen Fortschreit- und Rückzugswinkel können über das Volumen aufgetragen werden und können zur Einschätzung der Stärke der Kontaktwinkelhysterese verwendet werden.

### 5.3 Viskositätsmessungen

Mit einem Rheometer Typ MCR 101 von Anton Paar, lässt sich die Viskosität  $\eta$  als Funktion der Scherrate messen (siehe Abbildung 5.6 und Kapitel 2.4 Seite 22). Darüber hinaus können mit entsprechenden Messprogrammen auch viskoelastisches Verhalten als auch rheologische Phänomene wie beispielsweise Thixotropie bestimmt werden[90]. Lösemittel- und wasserbasierte Tinten sind in der Regel newtonsch und besitzen weder elastische Anteile noch verhalten die Tinten sich thixotrop. Deswegen wird ausschließlich die Viskosität  $\eta$  der eingesetzten Flüssigkeiten in der vorliegenden Arbeit bestimmt. Das eingesetzte Kegel-Platten-Messsystem ist in den Normen ISO 3219[15] und DIN 53019-1[16] beschrieben. Gemessen wird mit dem Messkegel CP50-1. Der Kegel hat einen Durchmesser von 50 mm und einen Winkel von  $1^\circ$ , welcher von der ISO-Norm empfohlen wird. Der Durchmesser ist relativ groß, um dadurch die Messempfindlichkeit für kleine Drehmomente, beziehungsweise Schubspannungen, zu erhöhen.



*Abbildung 5.6: Rheometer Typ MCR 101 von Anton Paar zur Messung der Viskosität*

Messungen im Rotationsmodus werden zur Bestimmung der Viskosität  $\eta$  eingesetzt. Hingegen werden Messungen im Oszillationsversuch im Allgemeinen zur Untersuchung von viskoelastischen Fluiden verwendet. Im Weiteren kann eine Messung mit Scherratenvorgabe oder Schubspannungsvorgabe erfolgen. Die Scherratenvorgabe wird verwendet, wenn die Flüssigkeit keine Fließgrenze besitzt. Die Schubspannung wird bei Fließgrenzenbestimmung vorgegeben.

Die Viskositätsmessungen der Modelltinten wurden, nach oben genannten Begründungen, mit Rotationsversuchen bei Scherratenvorgabe durchgeführt. Die Scherrate wird mit einer linearen Rampe erhöht. Die eingesetzten Messmodi wurden auf Basis der Vorgaben des Buchs "Rheologie Handbuch" angepasst[83].

Scherratenrampe [lin]:  $\dot{\gamma} = 0,1 - 1.000 \text{ s}^{-1}$

Messpunkte: 50

Messzeitrampe [lin]:  $t_1 = 10 \text{ s} \dots t_{50} = 0,1 \text{ s}$

## 5.4 3D-Laserscanning-Mikroskopie

Für die Messung von trocknenden Tropfen sowie der Messung des getrockneten Querschnittsprofils, ist ein Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM), kurz Konfokalmikroskop, am besten geeignet. Der Begriff "konfokal" wurde erstmals 1977 von Sheppard eingeführt [111]. Der Begriff "konfokal" beschreibt den Aufbau des Mikroskops durch das Zusammentreffen ("kon-") von Beleuchtungspunkt und dem Objekt (Brennpunkt) ("-fokal"). Das bedeutet, dass Beleuchtung und Beobachtung jeweils fokussiert stattfinden. Statt eine möglichst große Fläche gleichzeitig und gleichmäßig auszuleuchten, wie es in der Lichtmikroskopie üblich ist, wird in der Konfokalmikroskopie nur ein möglichst kleiner Punkt beleuchtet sowie aufgenommen. Während Lichtmikroskope ein Objekt nur in einer begrenzten Tiefe scharf abbilden kann, können somit in der Konfokalmikroskopie ganze Objekte scharf dargestellt werden und Höheninformationen gespeichert werden. Aus diesen Daten können dreidimensionale Darstellungen des Objekts generiert werden. [21] Aufgrund der kontaktlosen Abtastung mittels Laserstrahl können Trocken- und Nassschichtdicken, auch von transparenten Objekten, erfasst werden. Das Konfokalmikroskop besitzt eine hohe Ortsauflösung, sowie eine hohe Auflösung in der z-Achse, jeweils im Nanometerbereich, sodass die Oberfläche sehr genau erfasst werden kann und Profilmessungen und Rauigkeitsmessungen durchgeführt werden können. Eine einzelne Messung kann in wenigen Sekunden erfolgen. Fluidströmungen können jedoch nicht direkt gemessen werden. Im Weiteren wird der Aufbau und die Funktionsweise des eingesetzten Konfokalmikroskops VK-X150 von Keyence genauer beschrieben.

### 5.4.1 Konfokale Mikroskopie

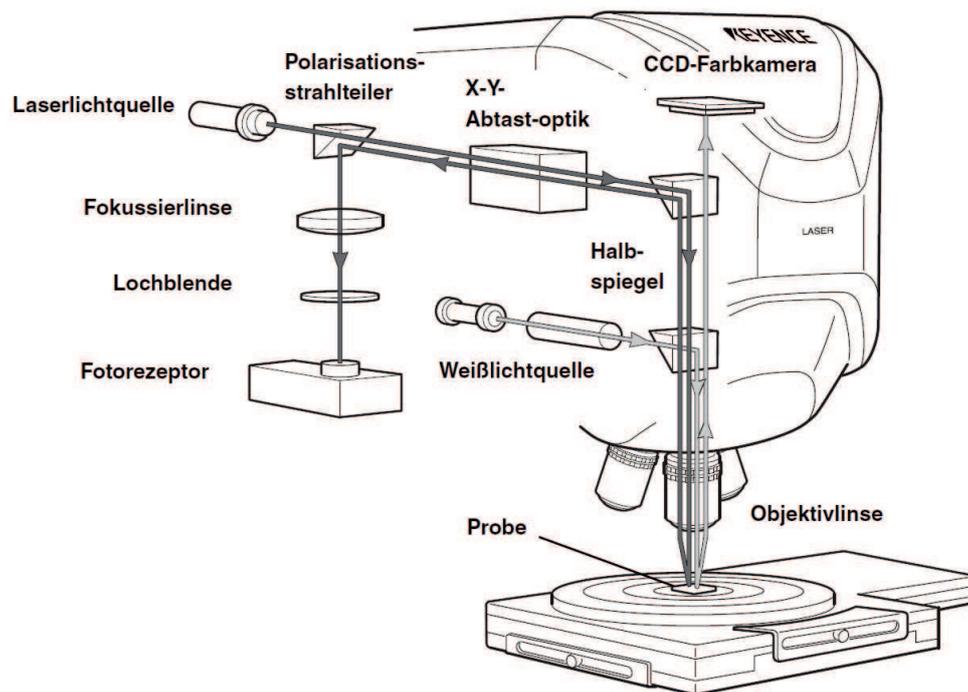
Für den Messaufbau dieser Arbeit wird das 3D-Laserscanning-Mikroskop VK-X150 von Keyence verwendet (siehe Abbildung 5.7). Verglichen zum taktilen

Profilometer, zum Beispiel Dektak 150 von Veeco, welches mit einer Diamant-Nadel die Probe abtastet, ist die Aufnahme mittels Konfokalmikroskop berührungslos. Zeile für Zeile wird ein Laser mittels eines beweglichen Spiegelsystems über das zu vermessene Objekt geleitet. Ein Vorteil des Konfokalmikroskops ist die hohe Auflösung von 5 nm, laut Hersteller [50].



*Abbildung 5.7: 3D-Laserscanning-Mikroskop VK-X150 von Keyence zur Vermessung trocknender Oberflächen.*

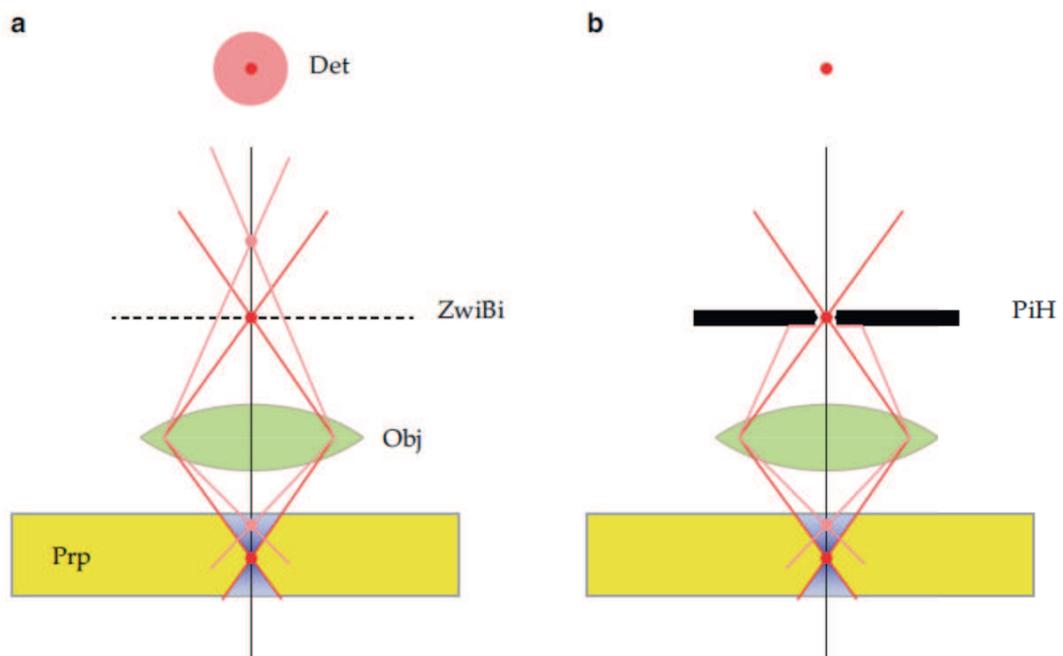
Das Konfokalmikroskop ähnelt einem klassischen Mikroskopaufbau mit koaxialer Auflichtbeleuchtung (siehe Abbildung 5.8). Jedoch besitzt es neben einer Weißlichtquelle zur Erzeugung von Farbbildern einen Laser zur Erzeugung von Laserintensitätsbildern und Höheninformationen. Der Vorteil eines Laserstrahls ist, dass dieser nur in eine einzige Richtung emittiert und damit inhärent parallel. Der Laserstrahl enthält somit alle Lichtenergie, die das Gerät aussendet während bei einer anderen Lichtquelle während der Fokussierung mittels einer Lochblende (Pinhole) der größte Teil des Lichts verloren geht [21].



*Abbildung 5.8: Prinzip des Konfokalmikroskops. [50]*

Trifft der Laserstrahl auf ein Objekt in Fokusebene, so regt das Licht Photonen auch oberhalb und unterhalb der Fokusebene an. An diesen Stellen wird das Licht defokussiert emittiert. Laut Borlinghaus nimmt die Lichtintensität quadratisch mit dem Abstand zur Fokusebene ab. Allerdings weicht die Lichtintensitätsverteilung aufgrund der Welleneigenschaften des Lichts in der Nähe des Fokus von diesem Verlauf stark ab. Das Licht ist gebrochen und erscheint ungefiltert auf einem Objektiv als unscharfe Kreisfläche - scharfe Strukturen und extrafokale Signale sind vermischt [21]. Damit nur Licht des scharfen Brennpunktes auf das Objektiv ankommt, muss das vom Objekt abgestrahlte Licht gefiltert werden bevor es auf das Objektiv trifft. In klassischen Lichtmikroskopen trifft das komplette reflektierte Licht auf den Fotorezeptor. Dies hat zur Folge, dass keine Tiefeninformationen aufgenommen werden können. Hingegen ist bei einem Konfokalmikroskop vor dem Fotorezeptor eine Lochblende (Pinhole) vorgeschaltet. Dies hat zur Folge, dass den Fotorezeptor nur Licht aus der Brennebene erreicht. Das Streulicht wird abgefangen. Je kleiner der Pinhole, desto besser die Auflösung, aber auch desto geringer die Helligkeit.[39] [108] [64] [121]

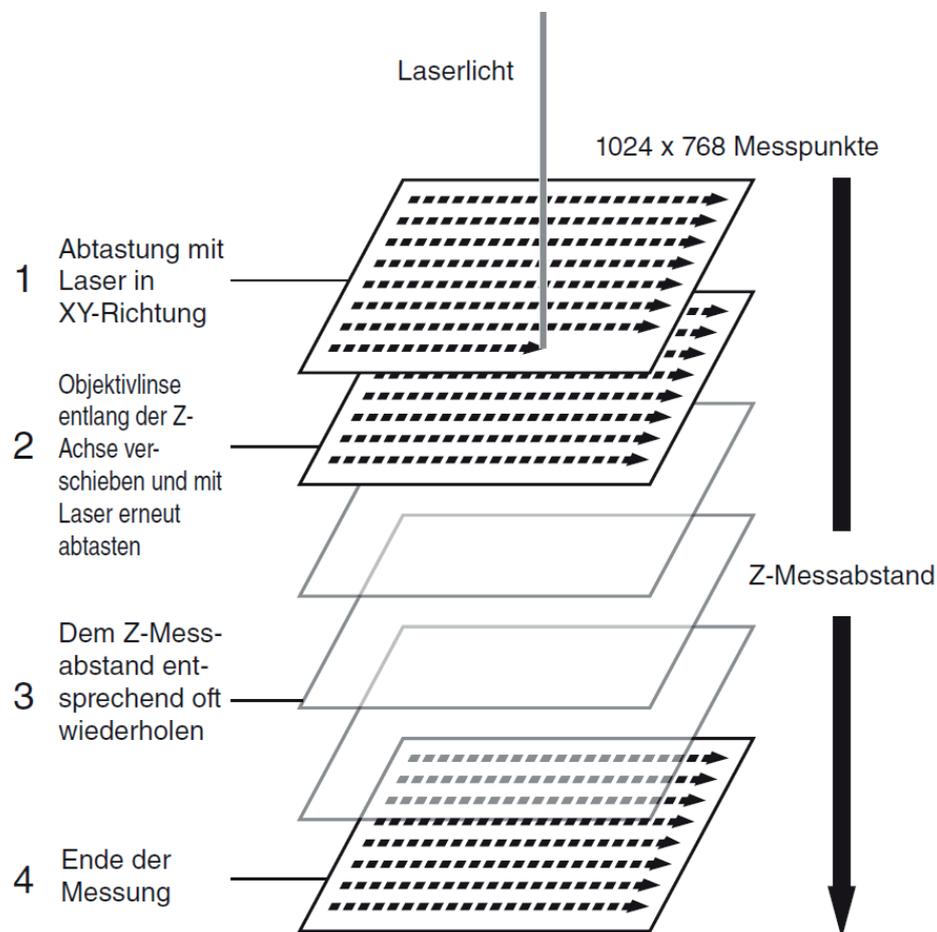
Abbildung 5.9 zeigt die Fokussierung des Lichts vor dem Fotorezeptor durch den Einsatz eines Pinholes. In a wird das Objekt (Präparat Prp) vom Laser fokussiert beleuchtet. Im blauen Bereich werden Photonen angeregt und das Licht wird defokussiert emittiert. Das fokussierte Licht (rot) sowie das Licht außerhalb der Fokusebene (rosa) wird im Zwischenbild (ZwiBi) abgebildet und ist als stark defokussierter Kreis im Fotorezeptor (Detektor Det) zu sehen. Damit nur das fokussierte Licht auf den Detektor trifft wird ein Pinhole (PiH) in der Zwischenebene eingefügt (Abbildung b). Das unfokussierte Licht aus extrafokalen Ebenen wird blockiert. [21]



**Abbildung 5.9:** a Das Objekt (Präparat Prp) wird vom Laser fokussiert beleuchtet. Im blauen Bereich werden Photonen angeregt und das Licht wird defokussiert emittiert. Das fokussierte Licht (rot) sowie das Licht außerhalb der Fokusebene (rosa) wird im Zwischenbild (ZwiBi) abgebildet und ist als stark defokussierter Kreis im Fotorezeptor (Detektor Det) zu sehen. b Damit nur das fokussierte Licht auf den Detektor trifft wird ein Pinhole (PiH) in der Zwischenebene eingefügt. Das unfokussierte Licht aus extrafokalen Ebenen wird blockiert. [21]

Nachdem der Fotorezeptor das fokussiert erfasst hat, steht erst die Information für einen Bildpunkt zur Verfügung. Damit ein Flächenbild entsteht, muss das zu vermessene Objekt zeilenweise abgetastet werden, indem ein Laserstrahl

von einem Resonanzscanner horizontal abgelenkt wird. Für die Flächenabtastung wird der Laserstrahl zusätzlich mittels eines Galvanoscanners vertikal abgelenkt (siehe Abbildung 5.10). Laut Borlinghaus kann die Abtastung (Stand 2016) mit 24 kHz in beide Bewegungsrichtungen erfolgen. Für jeden Messpunkt wird die Laserintensität, die z-Position und die Farbinformation gespeichert. Damit ein dreidimensionales Bild entstehen kann, muss ein Objekt mehrfach vermessen werden. Bei jeder neuen Messung wird der Fokus (z-Achse) um einen definierten Höhenschritt verschoben. Das Ergebnis ist eine der Fokusstufen entsprechende Anzahl an Bildern. Je genauer die dreidimensionale Darstellung sein soll, desto geringer muss der Abstand zwischen den Fokusebenen sein.



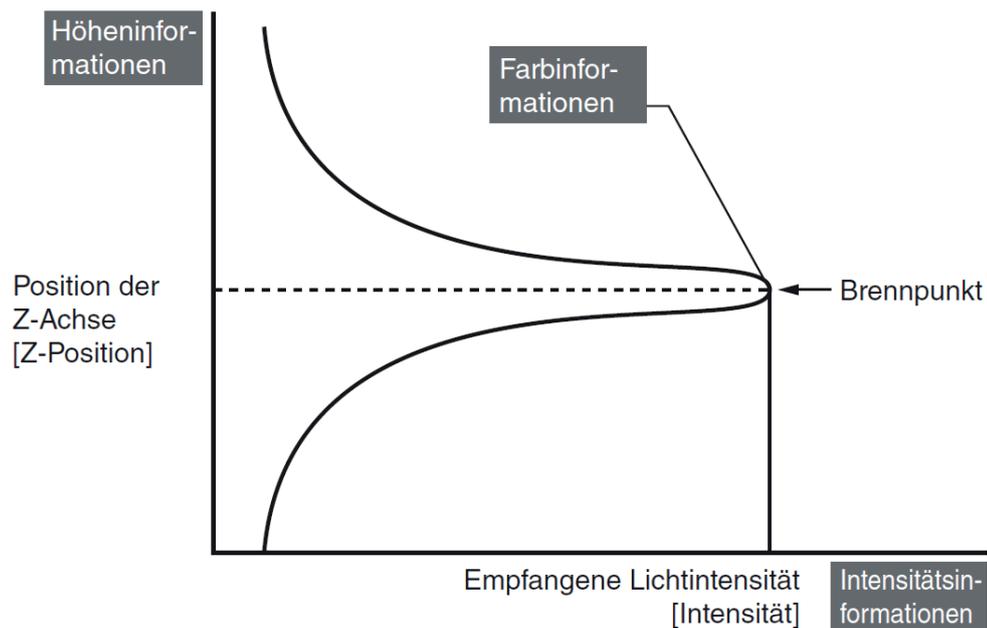
**Abbildung 5.10:** Prinzip der Bildflächenabtastung des VK-X150 von Keyence [50]

Während das zu vermessene Objekt zeilenweise abgetastet wird, entsteht am

Fotorezeptor ein sich zeitlich änderndes elektrisches Signal, das proportional zur Helligkeit des fokussierten Lichts ist. Die Lichtmenge, welche vom Fotorezeptor aufgenommen wird, entspricht einer Laserintensität. Durch Verschiebung der Objektivlinse in vertikaler Richtung (z-Achse) wird der Laserstrahl an jeder Position unterschiedlich stark fokussiert. An jeder z-Position trifft eine unterschiedliche Laserintensität auf den Fotorezeptor. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, besitzen nicht fokussierte Punkte einen hohen Streulichtanteil. Daraus ergibt sich eine geringe Laserintensität am Fotorezeptor für unfokussierte Laserstrahlen. Im Gegensatz dazu besitzen fokussierte Punkte einen hohen Anteil an gerichtetem Licht und dadurch eine hohe Laserintensität am Fotorezeptor. [121] Trägt man die Laserintensität für einen Messpunkt über die z-Achse auf, so entsteht eine Laserintensitätsverteilung (siehe Abbildung 5.11). Dabei entspricht die Position mit der höchsten Laserintensität dem Brennpunkt. Das finale dreidimensionale Bild entsteht, in dem für jeden Messpunkt die Farbinformationen, die Laserintensitätsinformationen sowie die Höheninformationen, basierend auf der Position der z-Achse mit maximaler Laserintensität, gespeichert werden. [64]

Das bedeutet, dass die z-Werte für jeden Messpunkt nach einem Höhenschritt verglichen werden. Ist für einen Messpunkt die neue gemessene Laserintensität höher als die gespeicherte Laserintensität, so werden die gespeicherten Informationen überschrieben. Durch das Wiederholen der Abtastung an unterschiedlichen z-Positionen, besitzt am Ende der Messung jeder Messpunkt nur die Informationen der z-Achse mit höchster Laserintensität und somit des schärfsten Brennpunkts. Daraus ergibt sich ein scharfes Farbbild mit Höheninformationen, welches mittels der Software MultiFileAnalyzer von Keyence weiterverarbeitet werden kann. [48]

Die Auflösung kann mittels einer entsprechenden Objektivlinse (10-, 20-, 50- oder 100-fachen Vergrößerung) bestimmt werden. Da für die Messung der Trocknung ein möglichst großer Ausschnitt betrachtet werden soll und die Messung möglichst schnell erfolgen soll, wird für diese Arbeit das Standardobjektiv CF IC EPI Plan 10x verwendet. Die Bildfläche ist  $1,4 \times 1 \text{ mm}^2$  groß.



**Abbildung 5.11:** Die Höheninformationen ermittelt das 3D-Laserscanning-Mikroskop durch die Abtastung in der z-Achse. Dabei wird an jeder Position die Laserintensität gemessen. An der Stelle, an dem der Laserstrahl fokussiert ist, geht der Laserstrahl gebündelt durch die Lochblende und eine maximale Lichtmenge trifft auf den Fotorezeptor. Diese Lichtmenge kann als Lichtintensität gemessen werden. Diese z-Position wird im Mikroskopbild hinterlegt. [48]

## 5.4.2 Software

Mittels der Software "VK Aufnahme-Modul" können die Messparameter angepasst und die Messung gestartet werden. In dieser Arbeit wird der *Messmodus* verwendet. In diesem Modus kann über eine automatisierte Messung ein Lichtbild erstellt und die Laserintensität sowie das Höhenprofil gemessen werden. Die Messdauer einer Messung beträgt ca. 40 Sekunden, ist jedoch abhängig von der Schichtdicke.

Zur Vermessung einer Fläche, die größer als die Messfläche des verwendeten Objektivs ist, können einzelne Mikroskopbilder zusammengesetzt werden. Nacheinander misst das Mikroskop von oben links nach unten rechts die einzelnen Höhenprofile zeilenweise ab. Nach dem die Messung beendet ist, liegt

eine aus mehreren Mikroskopbildern zusammen gesetzte Grafik vor, die im Weiteren mit der Software *MultiFileAnalyzer* bearbeitet werden kann.[50][51] Diese Option wird in dieser Arbeit genutzt, um ganze getrocknete Tropfen zu vermessen.

Im VK-Aufnahme Modul können die Messungen automatisiert gespeichert werden. Die gespeicherten Mikroskopaufnahmen werden mit einem zeitlichen Code versehen. Dies ist für die spätere zeitaufgelöste Auswertung sinnvoll.

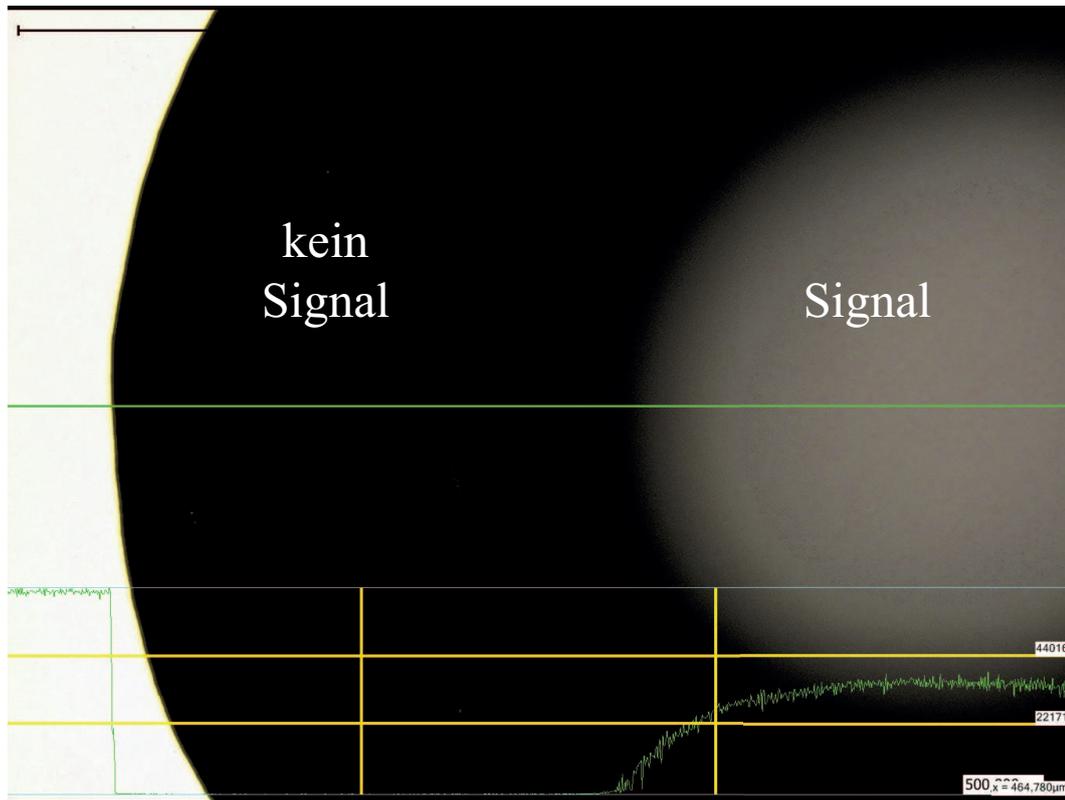
### 5.4.3 Grenzen des Konfokalmikroskops

Wie jedes Messverfahren, besitzt das Konfokalmikroskop Vor- und Nachteile. Eine wesentliche Einschränkung entsteht durch die Messzeit von ungefähr 40 Sekunden. Vorgänge und Veränderungen an einer zu vermessenden Probe, die innerhalb der Messdauer ablaufen, sind folglich nicht reproduzierbar messbar, zum Beispiel die Vermessung von sich schnell verändernden Flüssigkeitszusammensetzungen im Sekundenbereich. Es hat sich gezeigt, dass eine Flüssigkeit nicht vermessen werden kann, wenn:

- wesentliche Anteile der Flüssigkeit schneller verdunsten als ein 3D-Bild erzeugt werden kann.
- die Flüssigkeit innerhalb der Messzeit auf dem Substrat spreitet
- sich Dispersionen schnell entmischen

Eine weitere Grenze des Konfokalmikroskops sind Randwinkel von Flüssigkeiten größer  $40^\circ$ . Große Randwinkel bedeuten steile Flanken der Flüssigkeitsoberfläche im Bereich der Drei-Phasen-Kontaktlinie, die gemessen werden müssen. Dabei kann es passieren, dass das Lasersignal an steilen Flanken keinen eindeutigen Brennpunkt detektiert und kein eindeutiges Signal an dem Fotorezeptor ankommt. Eine genaue z-Position kann in einem solchen Fall nicht bestimmt werden. In der Abbildung 5.12 ist eine Modelltinte auf Basis von Ethylenglycol während des Trocknungsprozesses dargestellt. Zu Beginn der Trocknung besitzt die Modelltinte einen hohen Kontaktwinkel  $\Theta$  auf dem Glas-Substrat. Die Aufnahme des Tropfens zeigt an einigen Stellen schwarze Bereiche. Dies sind Bereiche, in dem kein eindeutiges Lasersignal vom Fotorezeptor

aufgenommen werden kann. Je länger die Probe trocknet, desto geringer wird der Kontaktwinkel  $\Theta$  und die Signalstärke steigt. Zu dem Zeitpunkt, an dem die relevanten Daten dieser Messung gemessen werden müssen, besitzt Ethylenglycol ein messbares Signal über die komplette Fläche, sodass eine Auswertung möglich ist.



*Abbildung 5.12:* Dargestellt ist Ethylenglycol zu Beginn der Trocknung. In Grün ist das Messsignal für den Schnitt durch den Tropfen dargestellt. Am Rand sind die Flanken zu steil, so dass kein Lasersignal auf dem Fotorezeptor gemessen werden kann. Daher sind die Flächen ohne Messsignal schwarz.

# Kapitel 6

## Eingesetzte Materialien

*Die Gleichmäßigkeit der Schicht gedruckter Strukturen hängt zum einen sehr stark von den in einer Inkjetttinte eingesetzten Lösemittelbestandteilen und zum anderen von den Eigenschaften des verwendeten Substrats ab. Um die Einflussfaktoren genauer und vor allem getrennt untersuchen zu können, ist es notwendig die Tintenzusammensetzung und Substrateigenschaften kontrollieren zu können. Durch die gezielte Variation der Lösemittelzusammensetzung in Modelltinten, die im wesentlichen aus maximal zwei Lösemittelanteilen und einem Farbstoff bestehen, kann der Einfluss der jeweiligen Lösemittel quantifiziert werden.*

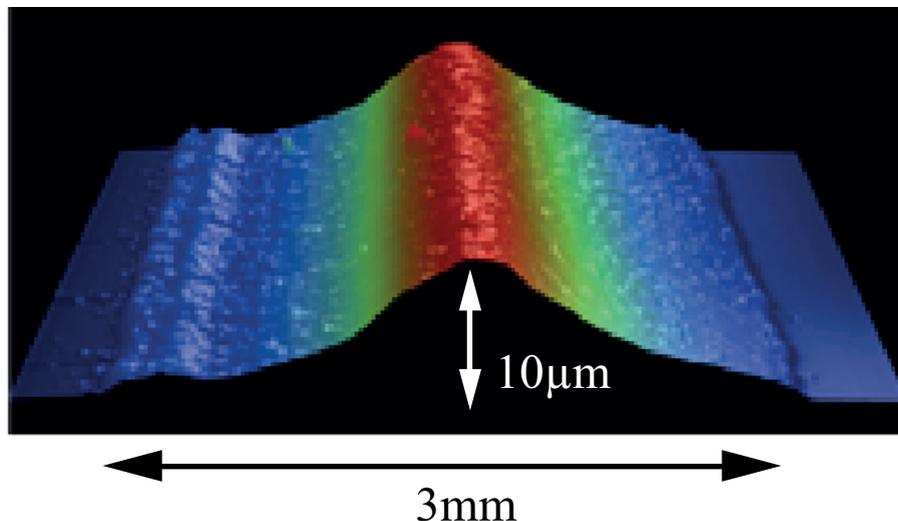
*Um den Einfluss der Lösemittel genauer zu untersuchen, werden die Versuche zudem auf speziellen Modellsubstraten durchgeführt. Insbesondere zeichnen sich geeignete Substrate dadurch aus, dass diese möglichst nur eine geringe Kontaktwinkelhysterese aufweisen. Deshalb werden in den Untersuchungen ausschließlich Substrate eingesetzt, die eine geringe Rauigkeit aufweisen.*

Die Gleichmäßigkeit getrockneter Schichten ist nicht nur von den Flüssigkeiten abhängig. Abhängig von Substrat und Umgebungsatmosphäre kann eine ansonsten identische Tinte nach der Trocknung Unterschiede in ihrer Schichtdickenverteilung aufweisen. Welche Lösemittel und welche Substrate verwendet werden, ist demnach von hoher Relevanz. Um die Einflüsse von weiteren Umgebungsparametern klein zu halten, wurden sämtliche Experimente im Rahmen dieser Arbeit bei einer Raumtemperatur von  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von  $50\% \pm 5\%$  durchgeführt.

## 6.1 Referenztinte und Referenzsubstrat

Die in dieser Arbeit eingesetzten Modelltinten und Substrate orientieren sich an Erfahrungen mit der käuflichen Kupfertinte CI-002d (Fa. Intrinsic Materials) auf Glassubstraten. Diese zeigt auf Glassubstraten ein charakteristisches Berg-Profil in Form einer erhöhten Feststoffagglomeration im Zentrum der gedruckten Schicht (siehe Abbildung 6.1). Die spezifische Lösemittelzusammensetzung ist wie häufig bei käuflichen Produkten nicht vollständig bekannt. Eine Interpretation der Ereignisse beruhend auf Effekten wie Coffee-Stain-Effekt oder Marangoni Konvektionen ist deshalb nicht möglich. Die Kupfertinte lässt sich gut verdrucken und benetzt die Oberfläche ohne zu spreiten oder sich zu entnetzen. Die Druckergebnisse mit der oben genannten Kupfer-Tinte zeigen auf Glas-Substraten kantenscharfe Randstrukturen. Die benetzten Flächen verändern sich während des Trocknungsvorgangs kaum, so dass Bewegungen der Drei-Phasen-Kontaktlinie nicht zu beobachten waren.

Um das Trocknungsverhalten solcher Tinten besser zu verstehen, wurden deshalb vereinfachte Modelltinten auf Basis von Lösemitteln und Farbstoff entwickelt.

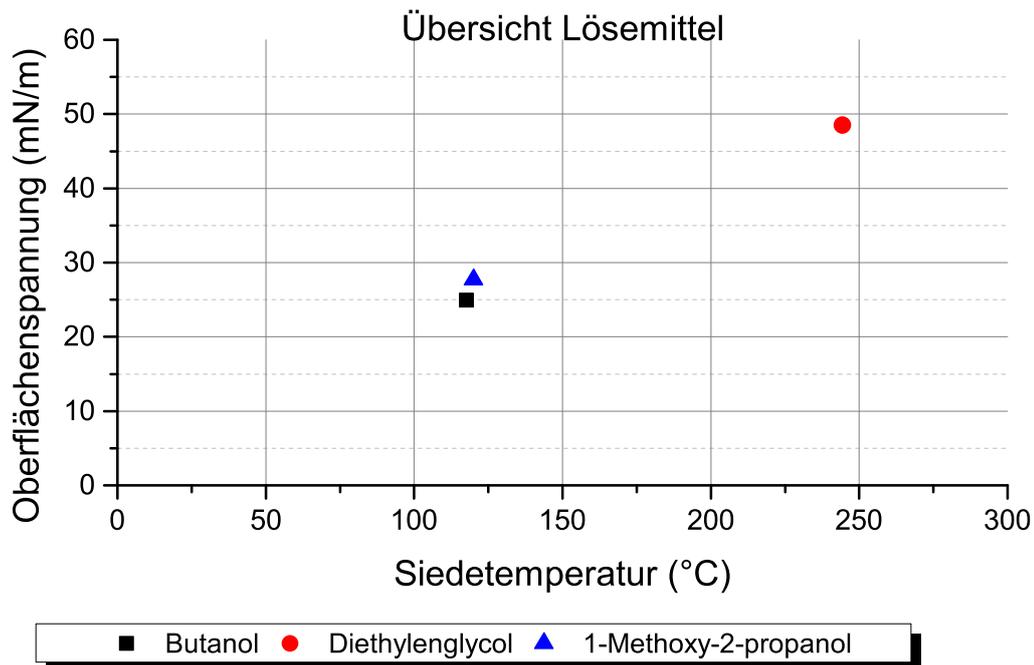


*Abbildung 6.1:* Die Kupfertinte Typ CI-002d zeigt ein charakteristisches Berg-Profil. Gedruckt wurden Linienstrukturen, die Darstellung zeigt einen Querschnitt einer Linie. Es sind hohe Agglomerate der Kupferpartikel im Zentrum und geringe Schichtdicken an den Kanten beobachtbar.

Die Kupfertinten zeigten auf Glassubstraten häufig ein Berg-Profil. Wie bereits erwähnt, ist eine ungleichmäßige Schichtdickenverteilung meist unvorteilhaft. Da der Coffee-Stain-Effekt charakteristisch ein M-Profil entstehen lässt, ist davon auszugehen, dass der Coffee-Stain-Effekt nicht die dominante Partikelströmung in der Kupfertinte während der Trocknung erzeugt. Die Benetzungsfläche wird während der Trocknung auf Glassubstraten nicht kleiner, d.h. die Drei-Phasen-Kontaktlinie bewegt sich nicht. Daher wird auch eine pinned Kontaktlinie der Kupfertinte auf Glassubstraten angenommen. Innozenzi[62] beschreibt die Marangoni Konvektion als *Reversed Coffee-Stain*, also als Umkehrung des Coffee-Stain-Effekts, und konnte zeigen, wie Marangoni Konvektionen genutzt werden können, um einen Partikelstrom nach innen zu erzeugen. Im Diagramm 6.2 ist die Oberflächenspannung  $\sigma$  über die Siedetemperatur  $T$  der Lösemittel der Kupfertinte - 1-Butanol, 1-Methoxy-2-Propanol und Ethylenglycol - dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass sich die beiden Lösemittel 1-Butanol und 1-Methoxy-2-Propanol hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  und Siedetemperatur  $T$  ähneln. Im Verhältnis zu Ethylenglycol ist die Oberflächenspannung  $\sigma$  sowie die Siedetemperatur  $T$  gering (siehe Tabelle 6.1).

Lösemittel	Oberflächenspannung $\sigma$	Siedetemperatur $T$
1-Methoxy-2-propanol[1]	27,7 mN/m	119 °C
1-Butanol[2]	26,28 mN/m	117,6 °C
Ethylenglycol[3]	47,3 mN/m	198 °C

**Tabelle 6.1:** Lösemittel der Referenzkupfertinte CI-002d sind 1-Butanol und 1-Methoxy-2-propanol (Lösemittel mit niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  und niedriger Siedetemperatur  $T$ ) und Ethylenglycol (Lösemittel mit hoher Oberflächenspannung  $\sigma$  und hoher Siedetemperatur  $T$ ).



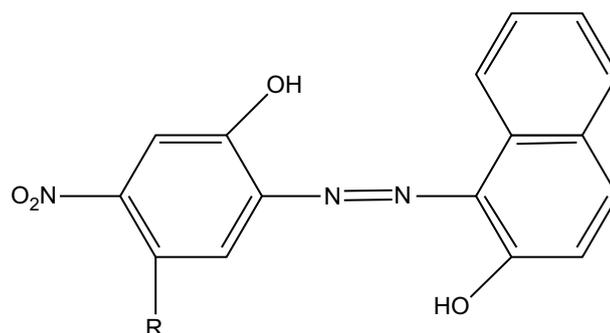
*Abbildung 6.2:* 1-Butanol, 1-Methoxy-2-Propanol und Ethylenglycol sind die Lösemittel der Kupfertinte. Im Verhältnis besitzen Butanol und 1-Methoxy-2-Propanol zu Ethylenglycol eine niedrige und ähnliche Oberflächenspannung  $\sigma$  und Siedetemperatur  $T$ .

## 6.2 Modelltinte

Da die Rezeptur käuflicher Tinten im Allgemeinen mit einer nicht vollständig bekannten Rezeptur vorliegen, wurden Modelltinten basierend auf einer reduzierten Rezeptur aus Lösemittel und Farbstoff entwickelt. Wie in Kapitel 4 ab Seite 42 gezeigt wird, können die Größe und Form von Farbpartikeln Einfluss auf die getrocknete Schicht haben. Weiter bestehen die Modelltinten aus einer Rezeptur ohne zusätzliche Additive, wie zum Beispiel Dispergieradditive zur Verbesserung der Stabilisierung der Pigmentdispersion. Daher kann es passieren, dass Farbpartikel in der Modelltinte agglomerieren oder sedimentieren. Um den Einfluss von Farbpartikeln auf die Schichtdickenverteilung sowie die Möglichkeit von Partikelagglomerationen innerhalb der Modelltinte zu vermeiden, wird für die Modelltinten ein löslicher Farbstoff verwendet. Als Farbstoff

wird Solvent Black 29 eingesetzt. Solvent Black 29 wird häufig als Schwarz in Inkjetttinten verwendet[104] und ist ein Azofarbstoff (azo metal complex)[56].

Der Farbstoff Solvent Black 29 (CAS-Nr.:61901-87-9) wurde von der Firma Afine Chemicals Limited bezogen. Der Azofarbstoff mit der Summenformel  $C_{16}H_{10}N_3O_4R$  ist gut in organischen Lösemitteln sowie in synthetischen und natürlichen Harzen lösbar. Laut Hersteller besitzt der Farbstoff eine hohe Lichtechtheit und ist thermisch stabil.[11] In Abbildung 6.3 ist die Strukturformel von Solvent Black 29 dargestellt. Azofarbstoffe sind Farbstoffe mit einer oder mehreren Azogruppen (-N=N-) und Aromaten.



**Abbildung 6.3:** Chemische Strukturformel von Solvent Black 29 (CAS-Nr.:61901-87-9)

Damit so wenige Parameter wie möglich die Schichtdicke beeinflussen können, werden die spezifischen Lösemittelgemische der Modelltinten möglichst einfach gehalten. In dieser Arbeit werden daher Modelltinten eingesetzt, deren Lösemittelgemisch aus zwei Lösemitteln bestehen.

Die verwendeten Lösemittelkombinationen sind:

- 1-Butanol und Ethylenglycol (abweichend hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 20 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$ ))
- 1-Methoxy-2-propanol und Ethylenglycol (abweichend hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 20 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$ ))
- 1-Butanol und Dimethylformamid (hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 10 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 40^\circ\text{C}$ ))

- 1-Butanol und 1-Methoxy-2-propanol (vergleichbar hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ))
- Isophorone und Xylol (vergleichbar hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 4 \text{ mN/m}$ ))

Zusätzlich zu den Lösemitteln der Kupfertinte CI-002d wurden die Lösemittel Dimethylformamid, Isophorone und Xylol verwendet (siehe Tabelle 6.2. Diese Lösemittel besitzen vergleichbare Oberflächenspannungen  $\sigma$  und Siedetemperaturen  $T$  wie die Lösemittel der Kupfertinte (siehe Tabelle 6.2).

Lösemittel	Oberflächenspannung $\sigma$	Siedetemperatur $T$
Isophorone[100][4]	32 mN/m	215,32 °C
Xylol[99][7][9][5]	28-29,7 mN/m	138 - 144 °C
Dimethylformamid[18][6]	36.4 mN/m	153 °C

**Tabelle 6.2:** *Isophorone, Xylol und Dimethylformamid sind weitere eingesetzte Lösemittel für die Modelltinte und besitzen vergleichbare Eigenschaften in Oberflächenspannung und Siedetemperatur  $T$  wie die Lösemittel der Referenzkupfertinte 1-Butanol und 1-Methoxy-2-propanol und Ethylenglycol.*

In den Tabellen 6.3 sind die Modelltinten basierend auf einem Lösemittel aufgelistet. In Tabelle 6.4 sind die Modelltinten basierend auf Lösemittelkombinationen, die vergleichbar in Oberflächenspannung  $\sigma$  und Siedetemperatur  $T$  sind, aufgelistet. In Tabelle 6.5 sind die Modelltinten basierend auf Lösemittelkombinationen, die abweichend hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  und Siedetemperatur  $T$  sind, aufgelistet. Die Butanol-Ethylenglycol-Tinte, die 1-Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Tinte und die Ethylenglycol-1-Methoxy-2-propanol-Tinte werden in unterschiedlichen Verhältnissen angemischt. Dadurch ergibt sich eine Vielzahl an Tinten. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit, werden die Namen der Modelltinte verwendet. Diese bestehen aus dem prozentualen Anteil des Lösemittel 1 ( $L1$ ) sowie den Abkürzungen der Lösemittel 1 ( $L1$ ) und Lösemittel 2 ( $L2$ ).

Den Modelltinten wird 10 % Solvent Black 29 beigemischt und mit einem

Rührfisch auf einem Magnetrührer für mehrere Minuten gerührt, sodass eine gleichmäßige Lösung entsteht.

Modelltinte	Lösemittel	Oberflächen- spannung $\sigma$	Siedetemperatur $T$
100% EG	Ethylenglycol[3]	47,3 mN/m	198 °C
100% B	1-Butanol[2]	26,28 mN/m	117,6 °C
100% MP	1-Methoxy-2- propanol[1]	27,7 mN/m	119 °C

**Tabelle 6.3:** Auflistung der verwendeten Modelltinten auf Basis eines Lösemittels

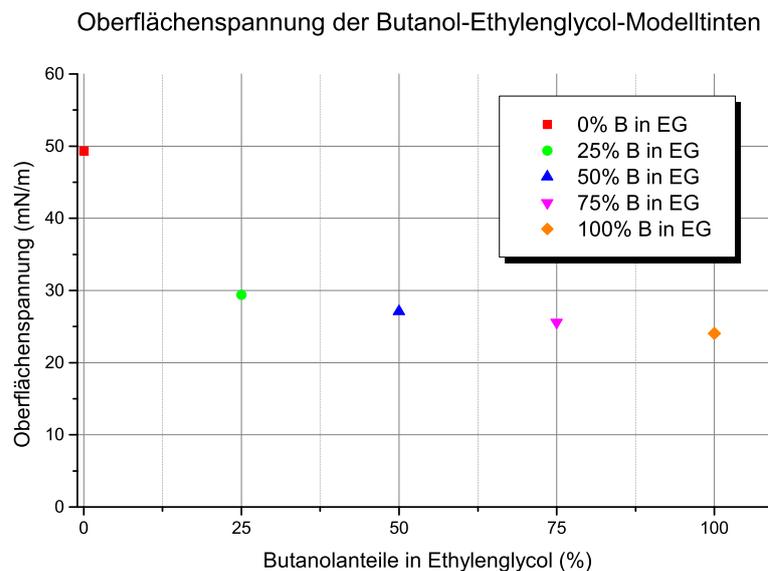
Modelltinte	Lösemittel		Konzentration	
	L1	L2	L1 [%]	L2 [%]
0% B in MP	1-Butanol	1-Methoxy- 2propanol	0	100
25% B in MP	1-Butanol	1-Methoxy- 2propanol	25	75
50% B in MP	1-Butanol	1-Methoxy- 2propanol	50	50
75% B in MP	1-Butanol	1-Methoxy- 2propanol	75	25
100% B in MP	1-Butanol	1-Methoxy- 2propanol	100	0
50% IP in X	Isophorone	Xylol	50	50

**Tabelle 6.4:** Auflistung aller Modelltinten, deren Lösemittelkombinationen vergleichbare Eigenschaften bezogen auf Oberflächenspannung  $\sigma$  und Siedetemperatur  $T$  besitzen.

Modelltinte	Lösemittel		Konzentration	
	L1	L2	L1 [%]	L2 [%]
0% B in EG	1-Butanol	Ethylenglycol	0	100
25% B in EG	1-Butanol	Ethylenglycol	25	75
50% B in EG	1-Butanol	Ethylenglycol	50	50
75% B in EG	1-Butanol	Ethylenglycol	75	25
100% B in EG	1-Butanol	Ethylenglycol	100	0
0% MP in EG	1-Methoxy- 2propanol	Ethylenglycol	0	100
25% MP in EG	1-Methoxy- 2propanol	Ethylenglycol	25	75
50% MP in EG	1-Methoxy- 2propanol	Ethylenglycol	50	50
75% MP in EG	1-Methoxy- 2propanol	Ethylenglycol	75	25
100% MP in EG	1-Methoxy- 2propanol	Ethylenglycol	100	0
0% B in DF	1-Butanol	Dimethyl- formamid	0	100
25% B in DF	1-Butanol	Dimethyl- formamid	25	75
50% B in DF	1-Butanol	Dimethyl- formamid	50	50
75% B in DF	1-Butanol	Dimethyl- formamid	75	25
100% B in DF	1-Butanol	Dimethyl- formamid	100	0

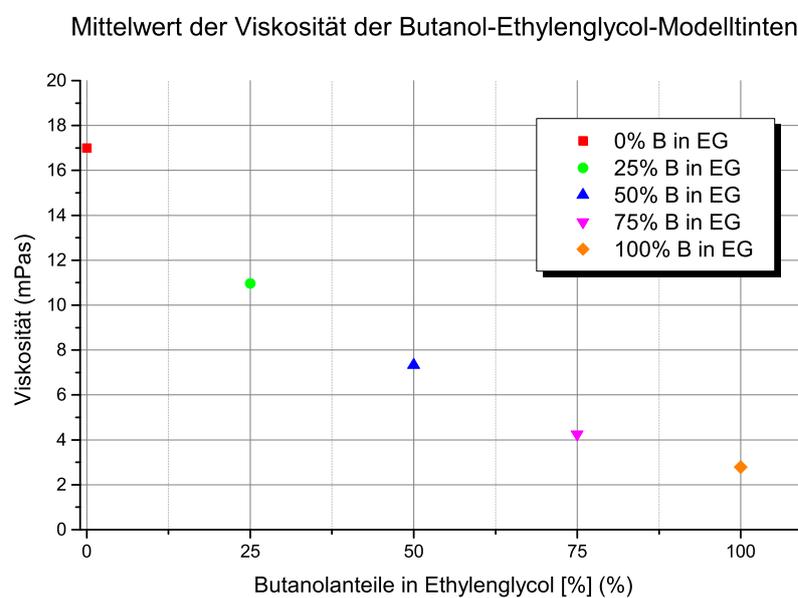
**Tabelle 6.5:** Auflistung aller Modelltinten, deren Lösemittelkombinationen abweichende Eigenschaften bezogen auf Oberflächenspannung  $\sigma$  und Siedetemperatur  $T$  besitzen.

Diagramm 6.4 zeigt die Oberflächenspannung  $\sigma$  für unterschiedlichen Mischverhältnisse mit zunehmenden Anteilen von Butanol in Ethylenglycol (Messdaten inklusive Standardabweichung: siehe Anhang C auf Seite 170). Mit zunehmender Butanolkonzentration sinkt die Oberflächenspannung  $\sigma$ . Auffällig ist, dass die Steigung nicht proportional zum Verhältnis zwischen Butanol und Ethylenglycol ist. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  von Butanol dominiert die Oberflächenspannung  $\sigma$  der Lösemittelgemische. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  der Gemische liegt eher im Bereich der Oberflächenspannung  $\sigma$  von Butanol (24 mN/m), statt von Ethylenglycol (49,4 mN/m). Dies entspricht der Aussage von Talbot, dass zu Beginn einer Verdunstung eines Lösemittelgemisches mit zwei unterschiedlichen Lösemitteln hinsichtlich der Oberflächenspannung  $\sigma$ , die Oberflächenspannung  $\sigma$  zu Beginn eher dem Lösemittel mit geringerer Oberflächenspannung  $\sigma$  entspricht, als dem Lösemittel mit hoher Oberflächenspannung  $\sigma$  [118].



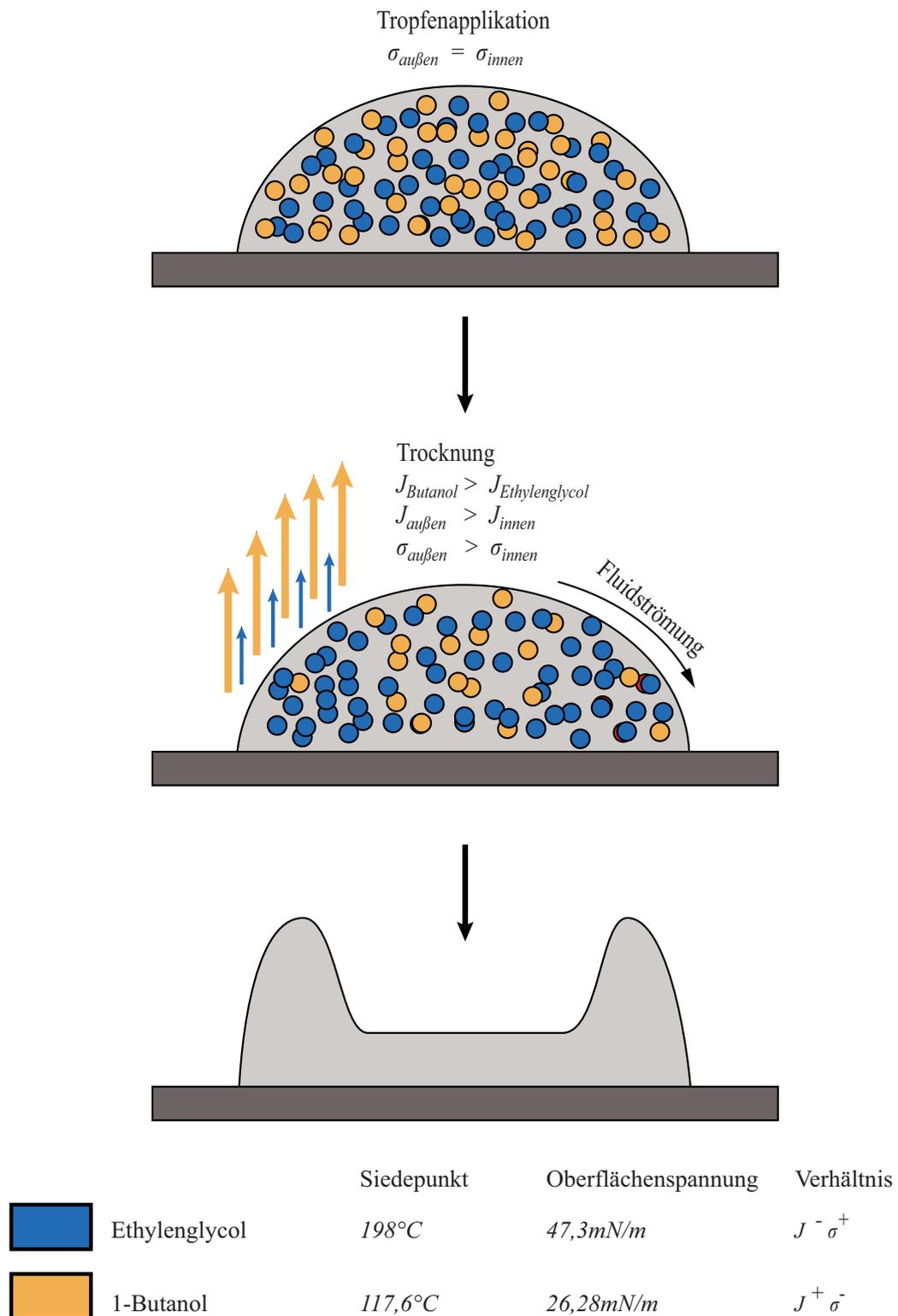
**Abbildung 6.4:** Oberflächenspannung  $\sigma$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte in unterschiedlichen Mischverhältnissen. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  der Lösemittelgemische steigt linear, aber nicht proportional zum Verhältnis zwischen Butanol und Ethylenglycol.

Das Viskositätsverhalten der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten ist newtonsches (Siehe Diagramm C.1 sowie Messdaten inklusive Standardabweichung C.8 und C.9 im Anhang C ab Seite 171). In Abbildung C.9 ist die Viskosität  $\eta$  der unterschiedlichen Modelltinten von links nach rechts mit zunehmenden Anteilen von Butanol in Ethylenglycol dargestellt. Mit steigenden Anteilen Butanol sinkt die Viskosität  $\eta$ . Dabei besitzt reines Ethylenglycol eine Viskosität  $\eta$  von 17 mPas und reines Butanol eine Viskosität von 2,8 mPas.



**Abbildung 6.5:** Übersicht der Viskosität  $\eta$  der unterschiedlichen Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten. Nach rechts mit zunehmenden Anteilen an Ethylenglycol steigt die Viskosität  $\eta$ .

Aus den Parameterangaben für die Oberflächenspannung  $\sigma$  und Viskosität  $\eta$  aus Kapitel 2.1 auf Seite 13 ergibt sich, dass für den Inkjet-Druck alle Verhältnisse der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte geeignet sind. Auch hohe Anteile an Ethylenglycol können eingesetzt werden, ohne dass die Oberflächenspannung  $\sigma$  zu stark steigt und in einer schlechten Benetzung resultieren könnte.



**Abbildung 6.6:** Entstehung eines M-Profiles während der Trocknung aufgrund von Konzentrationsgradienten in der Flüssigkeit.

In Kapitel 3.4 wird erläutert, dass für die Entstehung eines Berg-Profiles durch Konzentrationsgradienten

- ein Lösemittel mit **hoher Oberflächenspannung**  $\sigma$  und **niedriger Siedetemperatur**  $T$  (z.B. Wasser) und
- ein Lösemittel mit **niedriger Oberflächenspannung**  $\sigma$  und **hoher Siedetemperatur**  $T$  (z.B. Diethylenglycol)

benötigt wird. Jedoch zeigen die Modelltinten andere Zusammensetzungen (beispielhaft gezeigt an der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte):

- ein Lösemittel mit **hoher Oberflächenspannung**  $\sigma$  und **hoher Siedetemperatur**  $T$  (Ethylenglycol) und
- ein Lösemittel mit **niedriger Oberflächenspannung**  $\sigma$  und **niedriger Siedetemperatur**  $T$  (1-Butanol).

In der Modelltinte verdunstet somit das Lösemittel 1-Butanol mit niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  schneller als das Lösemittel Ethylenglycol mit hoher Oberflächenspannung  $\sigma$ . Dies hat zur Folge, dass außen ein höherer Ethylenglycolanteil während der Trocknung und somit außen eine höhere Oberflächenspannung  $\sigma$  entsteht. Ein Flüssigkeitsstrom bedingt durch Konzentrationsgradienten ist somit nach außen gerichtet (siehe Abbildung 6.6). Da die Partikel jedoch im Zentrum agglomerieren, wird die Marangoni Konvektion bedingt durch Konzentrationsgradienten nicht als der dominierende Flüssigkeitsstrom angenommen.

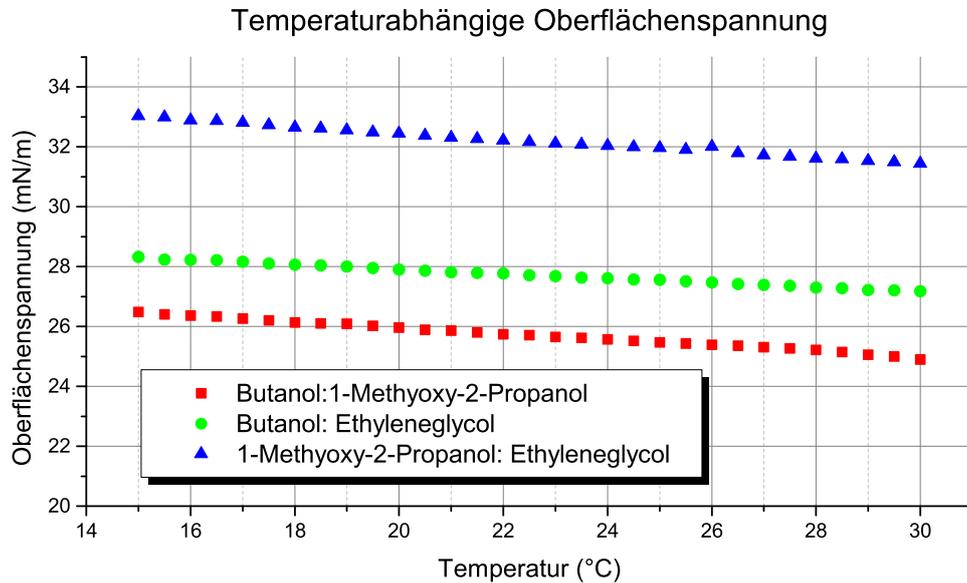
Eine weitere Möglichkeit ein Berg-Profil durch Marangoni Konvektion zu erzeugen sind Temperaturgradienten. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  von unterschiedlichen Lösemittelkombinationen der Modelltinten wurden 10 mal von 15°C bis 30°C mit dem Blasentensiometer gemessen und jeweils der Mittelwert gebildet. (Siehe Anhang F ab Seite 187) Im Diagramm 6.7 sind folgende Lösemittelgemische abgebildet:

- 75% B in EG (Berg-Profil)
- 50% MP in EG (Dome-Profil)

- 50% B in MP (M-Profil)

Getestet wurden somit Modelltinten mit einem Lösemittelgemisch mit Lösemitteln, die jeweils eine vergleichbare Oberflächenspannung  $\sigma$  und Siedetemperatur  $T$  besitzen sowie mit einem Lösemittelgemisch mit Lösemitteln die sich deutlich hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  und Siedetemperatur  $T$  unterscheiden und jeweils eine charakteristische Strukturausprägung aufweisen (siehe Kapitel 8 ab Seite 111). Das Diagramm 6.7 zeigt, dass die Oberflächenspannung *sigma* aller drei Modelltinten über einen Temperaturbereich von 15°C bis 30°C die gleiche Steigung besitzen. Der Temperaturgradient beträgt 0,1 (mN/m)/°C. Bedingt durch die gleiche Zunahme der Oberflächenspannung  $\sigma$  über der Temperatur für alle Strukturausprägungen (M-Profil, Berg-Profil, Dome-Profil) und des geringen Temperaturgradienten, ist ein Berg-Profil bedingt durch Marangoni Konvektion für die Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte eher unwahrscheinlich.

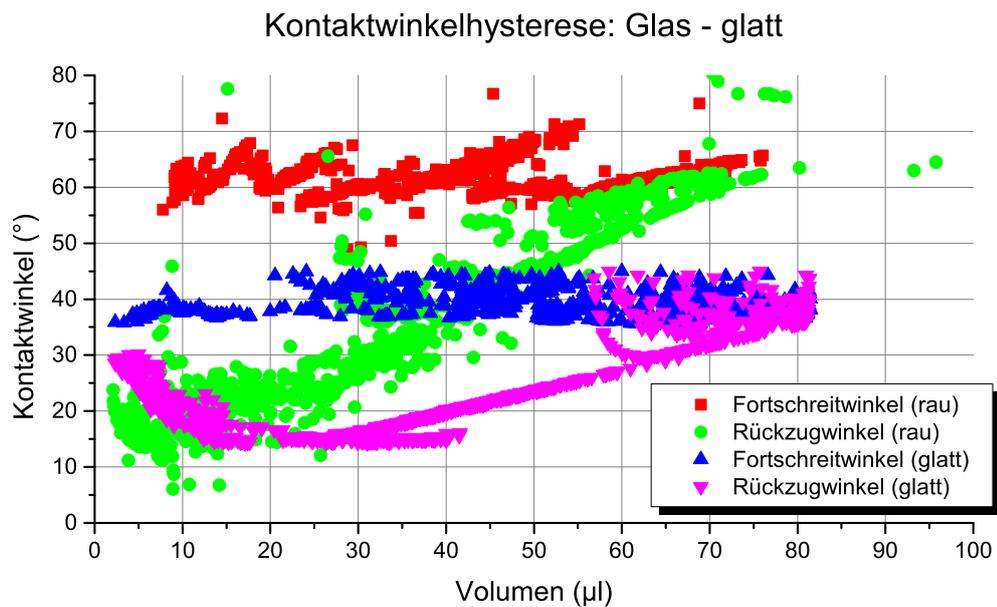
Es ist also anzunehmen, dass die Marangoni Konvektion nicht die treibende Fluidströmung in dieser Modelltinte ist.



*Abbildung 6.7: Drei unterschiedliche Modelltinten und ihre Temperaturgradienten.*

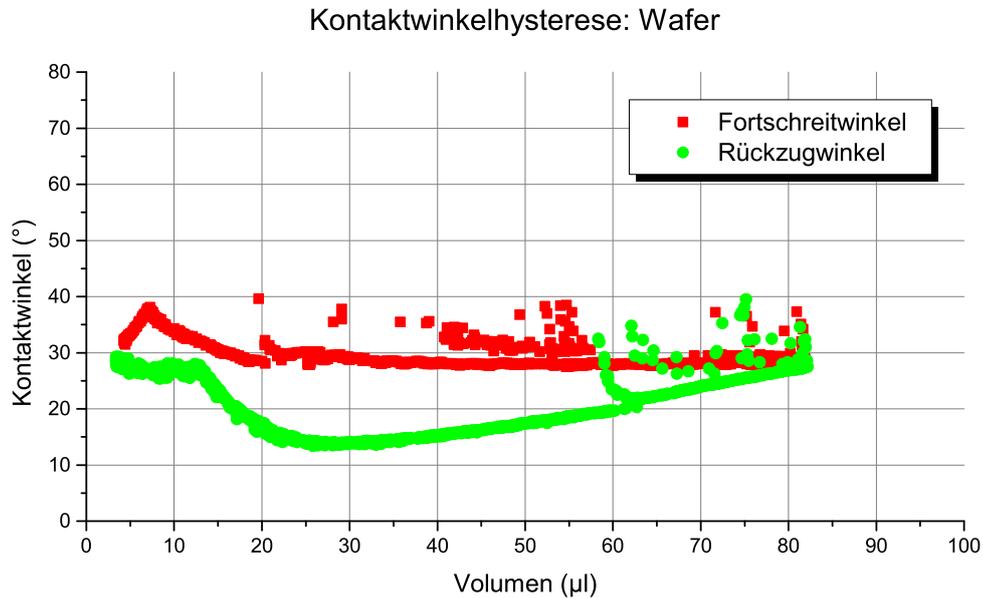
### 6.3 Eingesetzte Substrate

In dieser Arbeit werden nicht-poröse Substrate verwendet, auf denen die Lösemittel durch Verdunstung trocknen. Eingesetzt werden Standard-Sodaglas und p-dotierte Si-Wafer (Silizium). Laut Literatur können durch Randwinkelhysterese DCL- und PCL-Zustände erzeugt werden. Die eingesetzten Substrate sind möglichst glatt, um den Einfluss der Kontaktwinkelhysterese auf die Bewegung der Drei-Phasen-Kontaktlinie so gering wie möglich zu halten. Der Einfluss der Rauigkeit auf die Kontaktwinkelhysterese wird beispielhaft im Diagramm 6.8 ersichtlich (Einzeldiagramme im Anhang G auf Seite 188). Die Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf einem glatten Glassubstrat mit einer Rauigkeit  $Sa$  von  $0,2\ \mu\text{m}$  (Mittelwert von 10 Messungen mit dem 3D-Laserscanning-Mikroskop) beträgt etwa  $25^\circ$ . Die Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf einem rauen Glas-Substrat mit einer Rauigkeit  $Sa$  von  $8,9\ \mu\text{m}$  beträgt etwa  $60^\circ$ . Die Kontaktwinkelhysterese ist somit auf glatten Glassubstraten wesentlich geringer als auf dem rauen Glassubstrat.



*Abbildung 6.8:* Die Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf einem glatten Glassubstrat mit einer Rauigkeit  $S_a$  von  $0,2\ \mu\text{m}$  und auf einem rauen Glassubstrat mit einer Rauigkeit  $S_a$  von  $8,9\ \mu\text{m}$ .

Si-Wafer sind aufgrund des Herstellungsprozesses besonders glatte Substrate und besitzen, wie das Glas-Substrat mit geringer Rauigkeit  $S_a$ , eine vergleichsweise geringe Kontaktwinkelhysterese. Die in dieser Arbeit eingesetzten Siliziumwafer besitzen eine Rauigkeit  $S_a$  von  $0,16\ \mu\text{m}$  (Mittelwert von 10 Messungen mit dem 3D-Laserscanning-Mikroskop) und eine Kontaktwinkelhysterese von ungefähr  $15^\circ$  (siehe Abbildung 6.9).



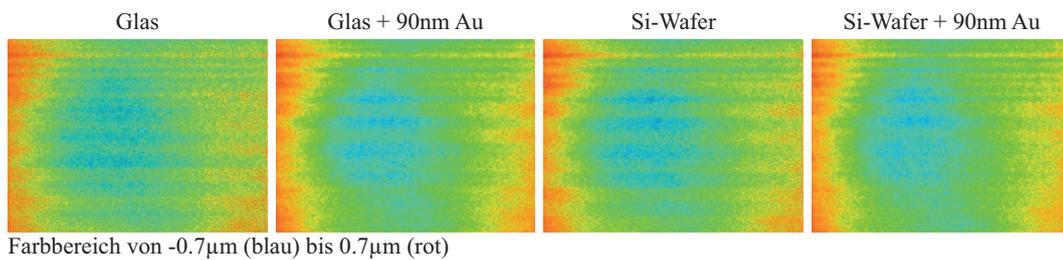
**Abbildung 6.9:** Die Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf einem Silizium Wafer mit einer Rauigkeit  $Sa$  von  $0,16 \mu\text{m}$ .

Um Benetzungszustände der Modelltinten bei größeren Randwinkeln zu untersuchen, werden einige Substrate mit einer 90 nm dicken Goldschicht im Vakuum bedampft. Um eine ausreichende Haftung der Goldschicht auf dem Substrat zu erzeugen, werden die Substrate vorher mit Stickstoffplasma behandelt. In Tabelle 6.6 ist eine Übersicht der eingesetzten Substrate, deren Rauigkeit  $Sa$  sowie die Kontaktwinkel von Wasser, Butanol und Ethylenglycol aufgeführt. Die Oberflächenrauigkeit wurde mit dem 3D-Laserscanning-Mikroskop VK-X150K nach ISO 25178[14] ermittelt. Dabei wurde die arithmetische Mittelhöhe  $Sa$  gemessen, welche eine Erweiterung des Linienrauheitsparameters  $Ra$  (arithmetischer Mittenrauwert) ist. Für den  $Sa$ -Wert wird an jedem Punkt der Höhenunterschied zum arithmetischen Mittel verwendet und beschreibt die Oberflächenrauheit. [49]

$$Sa = \frac{1}{A} \int \int_A |Z(x, y)| \, dx dy \quad (6.1)$$

Substrat	Oberflächen- rauigkeit $Sa$ [ $\mu m$ ]	Kontakt- winkel Wasser [ $^\circ$ ]	Kontakt- winkel Butanol [ $^\circ$ ]	Kontakt- winkel Ethylenglycol [ $^\circ$ ]
Glas	0,2 $\pm 0,004$	31 $\pm 3,4$	9 $\pm 1$	31 $\pm 1,1$
Wafer	0,16 $\pm 0,001$	34 $\pm 1,5$	6 $\pm 1,1$	24 $\pm 1,9$
Glas + 90nm Au	0,14 $\pm 0,005$	59 $\pm 6,2$	10 $\pm 1,2$	55 $\pm 2,5$
Wafer + 90nm Au	0,15 $\pm 0,002$	88 $\pm 1,1$	11 $\pm 1,2$	60 $\pm 1,1$

**Tabelle 6.6:** Rauigkeitswerte und Randwinkel der unterschiedlichen Substrate, Glas, Si-Wafer, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer + 90 nm Au. Standardabweichung für 10 Messwerte.

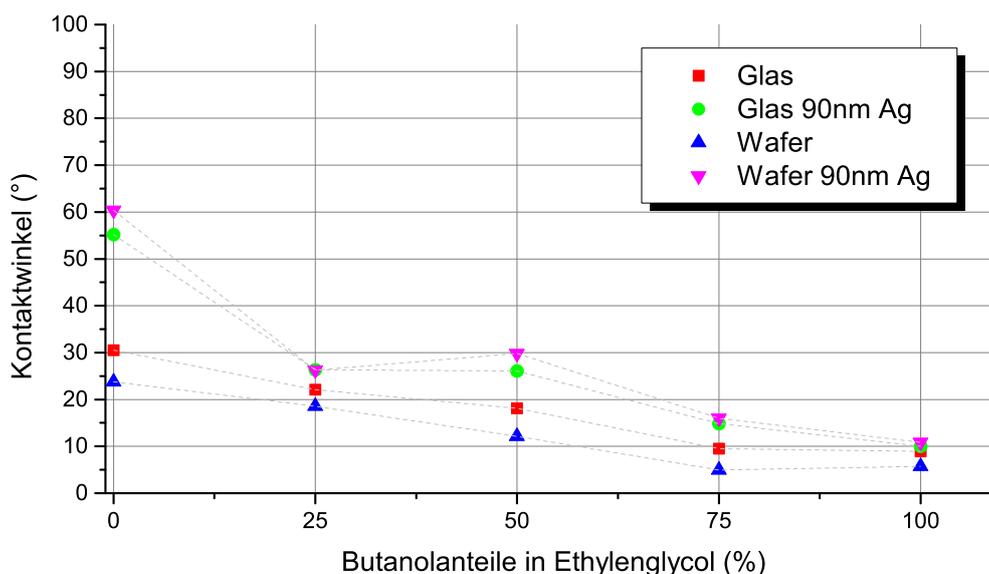


**Abbildung 6.10:** Rauigkeitsmessung mit dem 3D-Laserscanning-Mikroskop VK-X150K unter Verwendung der Objektivlinse CF IC EPI Plan 10X zeigt Messartefakte in Laserabtastrichtung, welche an der Streifigkeit erkennbar sind.

In Abbildung 6.10 sind Mikroskopaufnahmen der Substrate im 3D-Modus aus dem 3D-Laserscanningmikroskop dargestellt. Im 3D-Bild sind horizontale Streifigkeiten und Erhöhungen am linken und rechten Seitenrand zu sehen, die unabhängig vom Substrat und der Substratausrichtung sind. Der Höhenbereich geht von  $-700$  nm bis  $+700$  nm. Die Rauigkeitsmessung wurde mit der Objektivlinse CF IC EPI Plan 10X aufgenommen. Diese Linse hat einen Z-Abstand von  $16,5$  mm zum Substrat und eine Tiefenschärfe von  $7,31 \mu m$ . Andere Objektive, mit einem geringeren Z-Abstand und einer höheren Vergrößerung haben

eine geringere Tiefenschärfe ( $20X=3,11 \mu m$ ,  $50X=1,03 \mu m$ ) zeigen jedoch auch Artefakte (Siehe Anhang D). Die Standardabweichung ist mit bis zu  $0,005 \mu m$  als gering einzuschätzen (siehe Anhang D). Das bedeutet, der Einfluss der Erhöhungen auf die Rauigkeitsmessung ist als gering zu bewerten. Daher wurde die ganze Fläche von  $1,4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  für die Rauigkeitsmessung verwendet.

### Lösemittelabhängige Kontaktwinkel auf unterschiedlichen Substraten



**Abbildung 6.11:** Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte mit reinem Butanol links und reinem Ethylenglycol rechts auf den unterschiedlichen Substraten. Je größer die Anteile an Ethylenglycol, desto größer der Kontaktwinkel  $\Theta$ . Auf den mit Gold bedampften Substraten stellt sich ein größerer Kontaktwinkel  $\Theta$  ein.

Die Randwinkel wurden mit dem OCA30 von DataPhysics vermessen. Es wurden jeweils 10 Messungen erhoben (siehe Anhang D). Eine gute Einschätzung für die Benetzung auf dem Substrat gibt der Kontaktwinkel  $\Theta$  der einzelnen Modelltinten. Im Diagramm 6.11 ist der Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte mit zunehmenden Anteilen von Butanol in Ethylenglycol auf den Substraten Glas, goldbeschichtetem Glas, Wafer sowie goldbeschichtetem Wafer dargestellt. Mit zunehmendem Anteil an Ethylenglycol steigt der Kontaktwinkel  $\Theta$  und die Benetzung nimmt ab. Die Kontaktwin-

kel  $\Theta$  auf den mit Gold bedampften Substraten sind höher als auf Glas und Wafer. Es können somit Versuche der Modelltinten auf den Substraten mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln  $\Theta$  vorgenommen werden.

## 6.4 Probenvorbereitung

### 6.4.1 Substrat

Die gemessenen Randwinkel sind empfindlich bezüglich der Reinigung. So besitzen verschmutzte Substrate eine eher geringe und gleichmäßige Oberflächenspannung  $\sigma$ . Durch eine geeignete Stickstoff-Plasmabehandlung der Proben kann eine sehr hohe Oberflächenspannung  $\sigma$  erzeugt werden. Diese Behandlung des Substrats erzeugt keine zeitlich stabile Oberflächenspannung *sigma*, sondern nimmt, im Allgemeinen über Stunden, ab. Mittels des eingesetzten Reinigungsverfahrens kann somit die Benetzung der Flüssigkeit auf dem Substrat beeinflusst werden. Für die vorliegenden Messungen wurden zwei unterschiedliche Reinigungsverfahren eingesetzt. Das Si-Wafer und das Glassubstrat wurden mit Isopropanol und Reinraumbüchern gereinigt. Dafür wurde eine geringe Menge von etwa 5 ml Isopropanol auf das Reinraumbuch gegeben und in kreisenden, vertikalen und horizontalen Bewegungen auf dem Substrat für 30 Sekunden verteilt. Anschließend wurde mit einem trockenen Reinraumbuch erneut das Substrat geputzt, um etwaige Rückstände von Isopropanol zu entfernen.

Da die aufgesputterte Goldbeschichtung auf dem Wafer und dem Glassubstrat eine schwache Adhäsion zum Substrat aufweist, konnten diese Substrate nicht mittels Reinraumbüchern gereinigt werden. Hierfür wurden die Substrate in ein Isopropanolbad getaucht und anschließend mittels Druckluft von Isopropanolrückständen befreit.

In Tabelle 6.7 sind die Mittelwerte der Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte dargestellt. Es wurden pro Modelltinte 10 Messungen mittels des Kontaktwinkelmessgeräts OCA30 von DataPhysics vorgenommen (siehe Anhang D). Beide Reinigungsverfahren führen zu einer Standardabweichung von  $1^\circ$  bis  $2^\circ$ . Die Messung von kleinen Kontaktwinkeln  $\Theta$  erweist sich

manchmal als schwierig, da bei starker Spreitung keine scharfe Kontur des Tropfens abgebildet werden kann und die Software keinen Umriss erkennen kann.

Modelltinte	Kontaktwinkel [°]			
	Glas	Glas + 90 $\mu\text{m}$ Au	Wafer	Wafer + 90 $\mu\text{m}$ Au
0% B in EG	31 $\pm 1,1$	55 $\pm 2,5$	24 $\pm 1,9$	60 $\pm 1,1$
25% B in EG	22 $\pm 0,9$	26 $\pm 2,6$	19 $\pm 1,3$	26 $\pm 1,3$
50% B in EG	18 $\pm 1,4$	26 $\pm 2,4$	12 $\pm 2,9$	28 $\pm 3,4$
75% B in EG	9 $\pm 2,5$	15 $\pm 1,0$	5 $\pm 1,3$	16 $\pm 1,5$
100% B in EG	9 $\pm 1,0$	10 $\pm 1,2$	6 $\pm 1,1$	11 $\pm 1,2$

**Tabelle 6.7:** Übersicht der Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte mit Standardabweichung auf unterschiedlichen Substraten.

### 6.4.2 Modelltinte

Von jeder Tinte wird eine Menge von  $2\text{ g} \pm 0,04\text{ g}$  hergestellt. Die Flüssigkeiten und der Farbstoff werden mit einer Analysenwaage abgewogen. Vor der Messung wird die Probe mittels Rührfisch und Magnetrührer für 2 Minuten gerührt.

### 6.4.3 Aufbringen der Modelltinte auf das Substrat

Damit die flüssige Probe möglichst unmittelbar nach der Benetzung des Substrats vermessen werden kann, wird die Modelltinte auf das Substrat mittels einer Spritze pipettiert. Das Verdrucken der Tinte durch einen Inkjet-Drucker ist ungeeignet, da die Zeitspanne nach dem Drucken bis zur Vermessung am 3D-Laserscanning-Mikroskop im Bereich mehrerer Minuten liegt. Zur Untersuchung der Flüssigkeit unter dem Mikroskop werden möglichst kleine Tropfen kleiner ein Milligramm mit einer Spritze auf das Substrat pipettiert. Für die

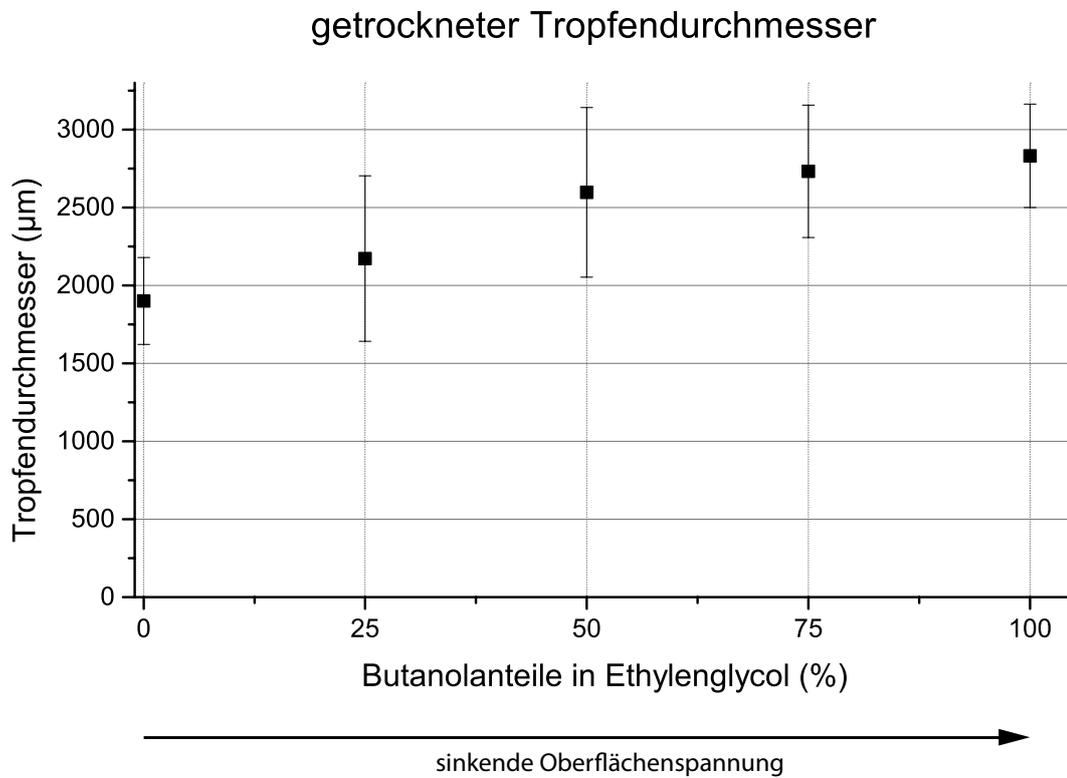
Pipettierung stehen zwei unterschiedliche Pipettiermethoden zur Verfügung. Zum einen die Rotilabo Mikroliterpipette von Carl Roth mit einem Pipettiervolumen von 0,5-10  $\mu\text{l}$  oder eine Spritze mit einem Volumen bis zu 1 ml und einer kleinen Nadelspitze (Injekt F Feindosierungsspritze 1ml, Fa. Braun). Der Variationskoeffizient der Mikroliterpipette liegt bei 10  $\mu\text{l}$  bei  $\pm 0,5[10]$ . Es ist erwartbar, dass der Variationskoeffizient für kleinere Volumina größer ist. Dabei zeigt sich, dass sich ein Tropfen mit der Pipette nur schwer ohne Berührung mittels Kunststoffspitze auf das Substrat absetzen lässt. Berührungslose Tropfenapplikationen lassen sich mit der kleinen Dosiernadel der Spritze erzeugen. Trotz Applikation per Hand zeigt sich, dass diese Methode geeignet ist, um ein möglichst gleichmäßiges Volumina auf das Substrat zu übertragen. Eine Übersicht der Gewichtsmessung ist im Anhang E abgebildet. In Tabelle 6.8 sind die Mittelwerte, Standardabweichungen sowie Variationskoeffizienten von jeweils 10 Pipettierungen aller Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten dargestellt. Da der Variationskoeffizient des Tropfengewichts durch Pipettieren mittels Spritze kleiner ist, als mit der Mikroliterpipette und das Auftragen der Tropfen einfacher ist, wird zur Pipettierung die 1 ml-Spritze Injekt-F von B Braun mit Kanüle verwendet.

Modelltinte	Tropfengewicht[mg]	Stabw. [mg]	Variationskoeffizient
0% B in EG	0,4	0,08	0,2
25% B in EG	0,5	0,08	0,2
50% B in EG	0,2	0,06	0,2
75% B in EG	0,3	0,1	0,3
100% B in EG	0,4	0,09	0,2

**Tabelle 6.8:** Mittelwert des Gewichts eines pipettierten Tropfen mittels Spritze.

Das Tropfenvolumen und der Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten variiert abhängig von der Oberflächenspannung  $\sigma$ , daher sind die Tropfendurchmesser auf jedem Substrat unterschiedlich. Diagramm 6.12 zeigt die Abhängigkeit des Tropfendurchmessers von der Oberflächenspannung  $\sigma$  der unterschiedlichen Modelltinten und wie sich die Tropfengröße mit Steigerung der Oberflächenspannung  $\sigma$  verkleinert, da sich dadurch ein größerer Kontakt-

winkel  $\Theta$  einstellt. In Anhang E findet sich eine Übersicht der gemessenen Tropfendurchmesser. Der Variationskoeffizient variiert zwischen 0,11 und 0,24.



**Abbildung 6.12:** Durchschnittlicher Tropfendurchmesser der einzelnen Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf unterschiedlichen Substraten. Je mehr Ethylenglycol in der Modelltinte enthalten ist, desto größer ist die Oberflächenspannung  $\sigma$  und der Kontaktwinkel  $\Theta$  auf dem Substrat und desto kleiner ist der Tropfendurchmesser.

# Kapitel 7

## Entwicklung einer neuen Messmethodik zur zeitaufgelösten Messung von trocknenden Strukturen

*In diesem Kapitel wird eine neue Messmethodik eingeführt. Die Grundlage stellt dabei das 3D-Laserscanning-Mikroskop (vgl. Kapitel 5 auf Seite 60). Damit die Trocknungsstrukturphänomene zeitaufgelöst gemessen werden können, werden die Messungen mittels eines Makroskrips automatisiert. Mittels der Software MultiFileAnalyzer können die Daten vermessen und analysiert werden. Anschließend können die einzelnen Mikroskopaufnahmen zu einem Video zusammengefasst werden.*

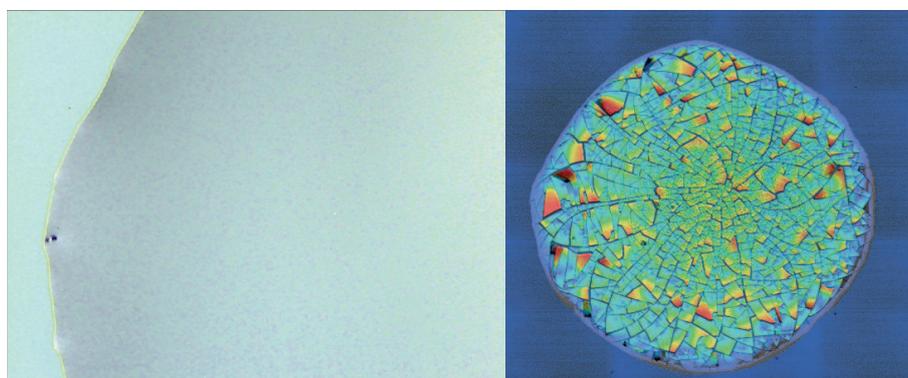
Die bekannten Messmethoden zur Schichtdickenerfassung können häufig nur Schichtdicken von bereits getrockneten Flächen und hoher Widerstandsfähigkeit erfassen oder sind ortsunaufgelöst und können nur Information über einen großen Messbereich im Millimeterbereich wiedergeben. Um ein erweitertes Verständnis für die Trocknung von Flüssigkeiten zu bekommen, ist es hilfreich eine neue Messmethode zu entwickeln, die eine hohe Ortsauflösung besitzt, zeitaufgelöst ist und während der Trocknung eingesetzt werden kann. Grundlage dieser Messmethode ist ein Konfokalmikroskop. Mittels des 3D-Laserscanning-Mikroskops VK-X150 von Keyence können Flüssigkeiten

hinsichtlich der Schichtdicke und Oberflächenstruktur berührungslos vermessen werden. Zeitabhängige Messungen sind jedoch nicht ohne weitere Hilfsmittel mit dem 3D-Laserscanning-Mikroskop möglich. Werden jedoch viele Aufnahmen einer Flüssigkeit über die Zeit nacheinander gemacht, können 3D-Messungen zu einem Video zusammengefasst werden. Dadurch können Strukturierungseffekte über die Zeit aufgenommen werden und lassen dadurch einen direkten Zusammenhang zu den Trocknungsstrukturphänomenen schließen.

## 7.1 Messprobe

Ziel dieser Arbeit ist es neue Erkenntnisse bezüglich der Trocknungsstrukturphänomene mittels einer neuen Messmethodik zu erlangen. Hierfür werden pro Untersuchung zwei unterschiedliche Trocknungsstadien gemessen.

1. Tropfenausschnitt während der Trocknung (siehe Abbildung 7.1 links)
2. Komplette getrocknete Fläche (siehe Abbildung 7.1 rechts)



*Abbildung 7.1: Links: Tropfenausschnitt während der Trocknung Rechts: Komplette getrocknete Fläche nach der Trocknung*

Der Tropfenausschnitt ist vorteilhaft, da er nur aus einem Mikroskopbild besteht. Somit können Flächen schneller nacheinander vermessen werden. Der in Abbildung 7.1 dargestellte Ausschnitt ist der größte Einzelbildausschnitt (1 mm x 1,4 mm). Der Tropfenausschnitt soll zeigen, welche Trocknungsstrukturphänomene vorliegen. Das Bild der Gesamtfläche nach der Trocknung be-

steht aus mehreren Einzelmessungen, die zu einem Gesamtbild zusammengefasst werden. Da mehrere Bildausschnitte vermessen werden müssen, dauert die Erzeugung dieses Bildes länger. Das Gesamtbild der bereits getrockneten Struktur soll Aufschluss über die Profilform geben. Somit sind zwei unterschiedliche Messungen notwendig. Eine Messung wird über die Zeit durchgeführt, bei der die Messdauer relevant ist, bei der anderen wird das Gesamtbild aufgenommen, die eine Messung über eine größere Fläche beinhaltet. Die Anforderungen an das Messgerät sind somit:

- Hohe Ortsauflösung
- Zeitauflösung
- Langzeitmessungen
- Vermessung größerer Flächen

## 7.2 Automatisierung

Damit zeitaufgelöste Messungen mittels des 3D-Laserscanning-Mikroskops erfolgen können, muss eine Abfolge von Messungen nacheinander stattfinden. Hilfreich ist, dass eine automatisierte Speicherung des gemessenen Bildes in der Software VK Aufnahme-Modul erfolgen kann. Somit muss nach Beendigung einer Messung die Datei nicht neu benannt werden, sondern bekommt automatisch einen Zeitstempel im Dateinamen vermerkt und die Messung muss lediglich neu gestartet werden. Genutzt wird eine Makro Skript Software. Mittels der Makro Skript Software, kann eine zeitabhängige Schleife erstellt werden, die den Mauszeiger automatisch eine Abfolge an Aktionen durchführen lässt. Dadurch können viele Mikroskopaufnahmen nacheinander erstellt werden. Abhängig von der Trocknungszeit wird der Zeitraum zwischen den Aufnahmen variiert. In Tabelle 7.1 sind die Messabstände der Messungen dargestellt.

Modelltinte	Zeit [min]
0% B in EG	5
25% B in EG	5
50% B in EG	3
75% B in EG	0,75
100% B in EG	0,75

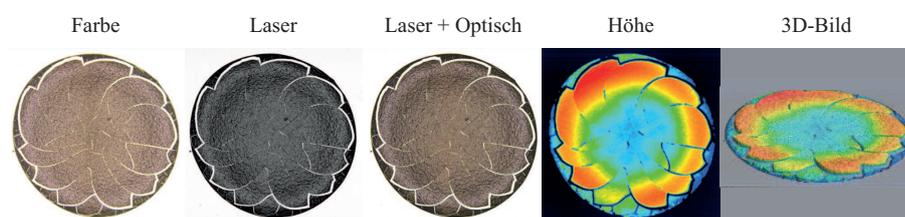
**Tabelle 7.1:** Übersicht der Messabstände zwischen den Aufnahmen für die Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte (B=Butanol, EG=Ethylenglycol)

### 7.3 Auswertemethoden mittels MultiFileAnalyzer-Software

Die MultiFileAnalyzer-Software wird zur Auswertung der ermittelten Messdaten verwendet. Dabei kann die Rauigkeit (Linienrauheit, Mehrfachlinienrauheit, Oberflächenrauheit), das Profil, eine *Durchschnittliche Stufe*, das Volumen und die Fläche sowie Höhendaten gemessen werden. Außerdem können unterschiedliche Sätze von Messdaten miteinander verglichen werden. Bevor die Daten ausgewertet werden, können die Daten zu Beginn gefiltert werden. Der wichtigste Filter stellt die Referenzflächen-Einstellung dar. Dort wird der Nullpunkt der z-Achse definiert und die Fläche in Waage gestellt. Weitere Filter dienen zur Korrektur der Oberfläche. Dabei können Bogenformen geebnet, Welligkeiten geglättet, die Oberfläche invertiert, Fehlpunkte entfernt und Grenzen bestimmt werden. Sind die Filter und Messparameter gewählt, können mittels Batchanalyse Einstellungen auf andere Messdaten übertragen werden. In dieser Arbeit werden als Messmethode die Profilmessung und die Ebenenmessung verwendet. Mittels der Profilmessung kann die Schichtdickenverteilung gemessen, das Profil bestimmt und Kontaktwinkel  $\Theta$  gemessen werden. Mittels der Ebenenmessung können Abstände in der Ebene gemessen werden. Diese Messung ist für die Ermittlung der CLD relevant (siehe Kapitel 7.3.4 auf Seite 103).

### 7.3.1 Visualisierung des Trocknungsverhaltens

In Abbildung 7.2 sind unterschiedliche Abbildungsarten der Mikroskopbilder dargestellt. *Laser + Optisch* kombiniert die Informationen des Lichtmikroskops (Farbe) und der Lasermessung (Laser). So ist es möglich die Messoberfläche sehr scharf und farblich darzustellen. Damit die Höheninformationen besser visuell interpretiert werden können, können die Messdaten mit einer Farbskala kombiniert werden. Die roten Flächen stellen dabei hohe Schichtbereiche und blaue Flächen niedrige Schichtdicken dar. Aus den Laserdaten und den Höheninformationen kann die Messung dreidimensional dargestellt werden.



**Abbildung 7.2:** Mittels der Software *MultiFileAnalyzer* können die Messungen unterschiedlich grafisch dargestellt werden. *Laser+Optisch* kombiniert die Messungen des Lichtmikroskops und der Lasermessung. *Farbe*, *Laser* und *C-Laser DIC* sind die einzelnen Messauszüge. Aus den Höhenmessungen kann ein Höhenbild dargestellt werden. Kombiniert mit den Laserdaten entsteht so ein dreidimensionales Bild.

#### Datenverarbeitung

Für diese Arbeit werden die Ansichten *Laser + Optisch*, *3D-Bild* sowie *Profil* verwendet. Zur Verdeutlichung von Effekten, kann das 3D-Bild noch hinsichtlich der Ausrichtung gekippt werden. Die Messungen aus der Software *MultiFileAnalyzer* können einzeln gespeichert oder in einer großen Grafik zusammengefasst werden. Damit aus den einzelnen Messungen ein Video erstellt werden kann, werden die Bilder jeweils unter den unterschiedlichen Ansichten als png-Datei gespeichert. Diese png-Dateien können in einem nächsten Schritt zu einer Video-Datei weiterverarbeitet werden.

Die visuelle Interpretation der Messungen zusammen mit den Vermessungen in der Software *MultiFileAnalyzer* liefern neue Rückschlüsse auf Trocknungsstrukturphänomene. Für die Erstellung einer Video-Datei wird die Open Source Software *ImageJ.exe* verwendet.

### 7.3.2 Messmethoden

Damit die Bilder grafisch und messtechnisch verarbeitet werden können, werden die Daten zuerst gefiltert. Dabei werden die Referenzfläche und der Höhenbereich definiert und auf alle Messungen übertragen. Im Weiteren können die Bilder hinsichtlich Profil, Höhe, horizontale Abstände und Winkel vermessen werden.

### 7.3.3 Profil

Die getrocknete Schicht kann unter anderem hinsichtlich M-, Berg- und Dome-Profil ausgewertet werden. Hierfür gibt das 3D-Bild schon erste Hinweise. Ein roter Ring weist auf ein M-Profil, eine rote innere Fläche auf ein Berg-Profil hin. Jedoch kann über die Profillinie eine genauere Auswertung der Daten, wie Abstände, Volumen, Höhe und Winkel, erfolgen. Durch die Vermessung vertikaler und horizontaler Abstände lassen sich der Tropfendurchmesser, wie auch die Tropfenhöhe vermessen.

### 7.3.4 Neue Messgröße: Contact-Line-Distance (CLD)

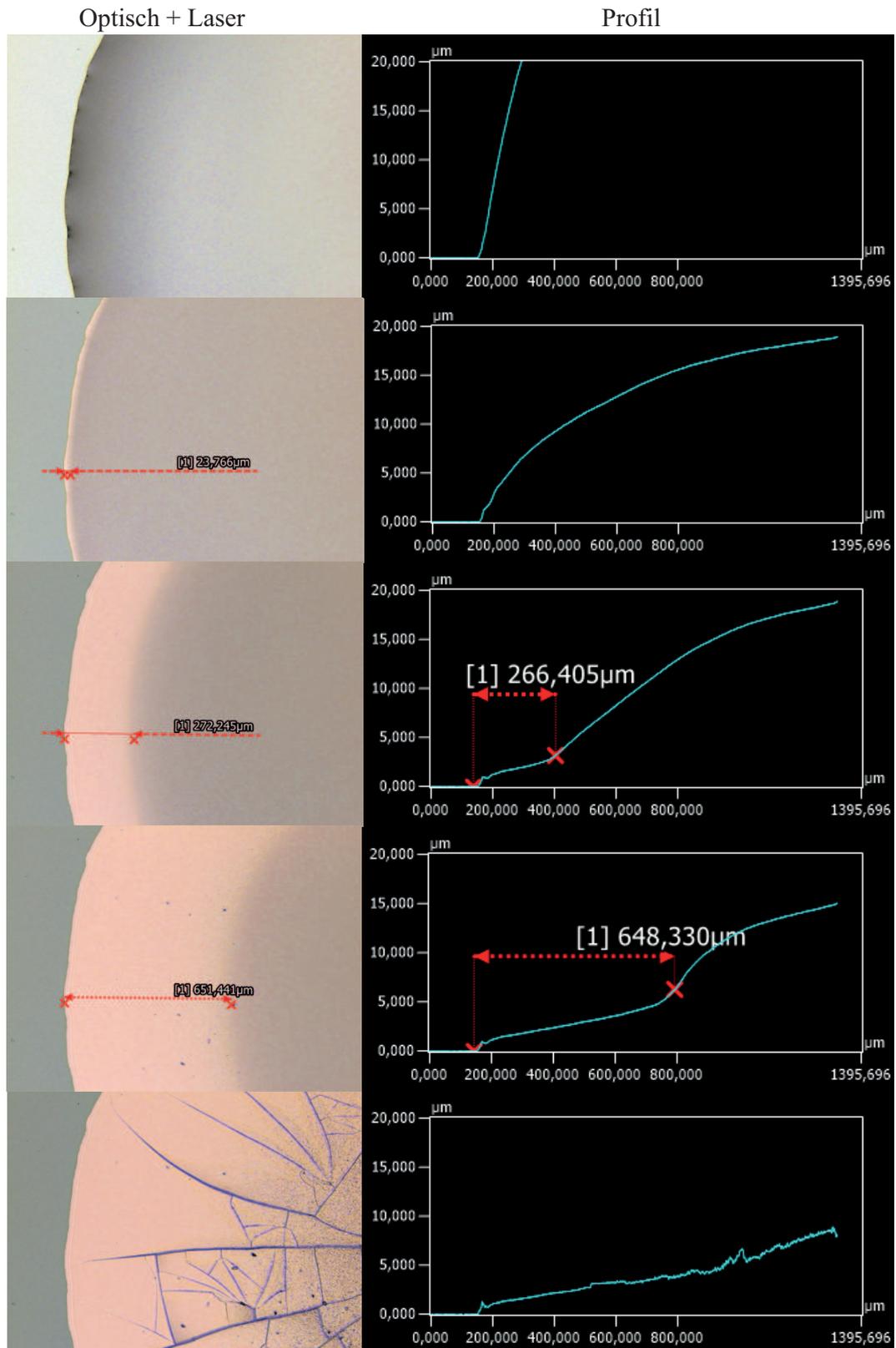
Mittels des 3D-Laserscanning-Mikroskops lassen sich besonders gut DCL- und PCL-Phänomene beobachten, die mit anderen Messgeräten nicht detektiert werden können. Wenn sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie einer Flüssigkeit bewegt, so verändert sich der Radius über die Zeit. Der Radius der Flüssigkeit zum Zeitpunkt  $t_{trocken}$  ist somit kleiner als der Radius zum Zeitpunkt  $t_0$ . Die DCL einer gedruckten Schicht, lässt sich somit mittels taktilem Profilometer messen, da die gemessene Schichtbreite kleiner ist als die Schichtbreite der Druckform (Ist < Soll). Allerdings zeigen die zeitaufgelösten Messungen mittels 3D-Laserscanning-Mikroskops, dass sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie der Flüssigkeit bewegen kann ohne dass sich der Radius des getrockneten Tropfens verkleinert (siehe Abbildung 7.3). Während der DCL bleibt eine Farbschicht auf dem Substrat haften. Die Kontaktlinie der Flüssigkeit bewegt sich obwohl sich der Radius der getrockneten Schicht nicht verändert. Da die Bewegung der Kontaktlinie nicht dem klassischen Depinning der Kontaktlinie entspricht, wird an dieser Stelle die Messgröße Contact-Line-Distance (CLD) eingeführt. Die CLD ist die Distanz zwischen getrockneter Drei-Phasen-Kontaktlinie und

flüssiger Drei-Phasen-Kontaktlinie. Dabei entspricht die getrocknete Drei-Phasen-Kontaktlinie der flüssigen Kontaktlinie zum Zeitpunkt  $t_0$  und ist somit konstant.

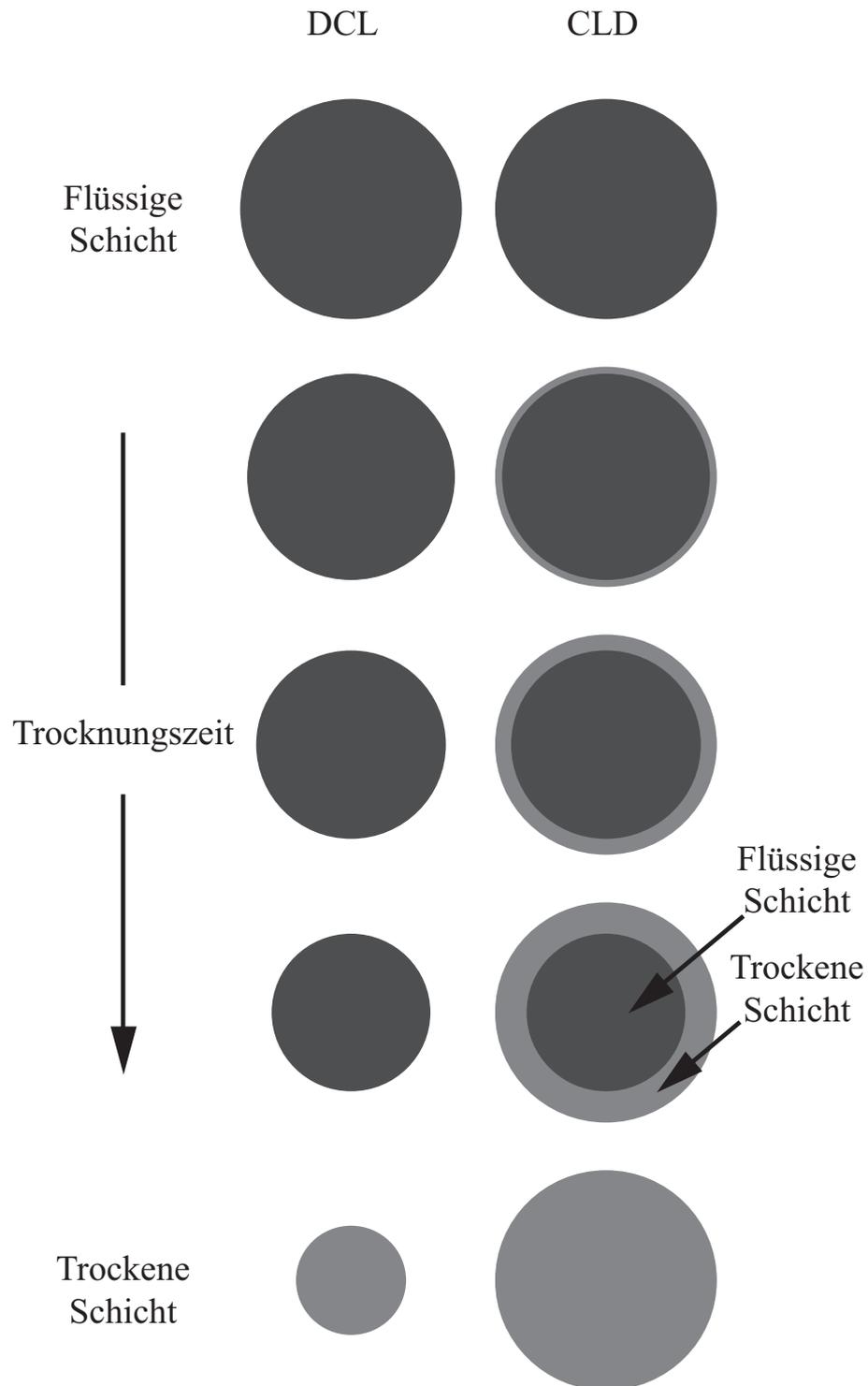
Da sich der Radius nicht verändert, lässt sich die CLD nur während der Trocknung messen. In Abbildung 7.4 und 7.5 sind die unterschiedlichen Bewegungsmöglichkeiten der Drei-Phasen-Kontaktlinie dargestellt. In Abbildung 7.4 trocknet links die Flüssigkeit mittels DCL und ohne CLD. Der Radius der Schicht verändert sich über die Zeit. Rechts trocknet die Flüssigkeit mittels CLD. Der Radius der trockenen Schicht entspricht dem Radius der flüssigen Schicht. Abbildung 7.5 zeigt die unterschiedlichen Bewegungen der Drei-Phasen-Kontaktlinie und die daraus resultierende getrocknete Fläche.

Bekannte Schichtdickenmessmethoden können dieses Phänomen nicht feststellen, da entweder die Ortsauflösung nicht groß genug ist oder keine Flüssigkeiten vermessen werden können. Auch Kamerasysteme zur Detektion von Strömungen wurden für dieses Phänomen - soweit bekannt - noch nicht eingesetzt.

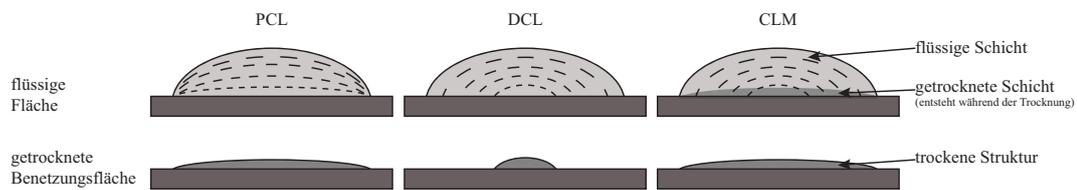
Die CLD kann auf zwei Arten gemessen werden. Zum einen kann der Abstand der beiden Kontaktlinien im Profil gemessen werden. Die bereits getrocknete Fläche prägt sich durch einen geringen Kontaktwinkel  $\Theta$  zum Substrat und einer geringen Schichtdicke aus. Die noch flüssige Schicht besitzt einen höheren Kontaktwinkel  $\Theta$  sowie eine höhere Schichtdicke als die trockene Schicht. Im Profil ist der Übergang zwischen getrockneter und flüssiger Schicht somit durch ein plötzliches Ansteigen der Schichtdicke deutlich detektierbar. Einfacher lässt sich die CLD jedoch im Mikroskopbild *Laser + Optisch* mittels Abstandsmessung in der Ebene messen. Das Mikroskopbild zeigt helle, getrocknete Flächen und dunkle, noch flüssige Flächen. Mittels Abstandsmessung zweier Punkte, deren Verbindungslinie entlang des Radius des Tropfens verläuft, lässt sich die CLD messen. In Abbildung 7.3 sind beispielhaft die Messungen im Profil und in der Ebene zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt. Zum Zeitpunkt  $t_0$  ist noch keine CLD vorhanden ( $CLD = 0$ ).



*Abbildung 7.3: Veränderung der CLD während der Trocknung. Oben: Beginn der Trocknung. Unten: Trockene Schicht. Links: Aufsicht des Tropfens in der Ansicht Laser + Optisch. Abstandsmessung in der Ebene. Trockene Flächen sind heller als flüssige Flächen. Rechts: Profilmessung. Trockene Flächen sind flacher als flüssige Flächen.*



**Abbildung 7.4:** Unterschiedliche Trocknungsstrukturphänomene aufgrund von der Trocknung mit CLD und ohne CLD. Links: Ohne CLD verkleinert sich der Radius des Tropfens. Die getrocknete Benetzungsfläche ist kleiner als die flüssige Schicht zu Beginn der Trocknung. Rechts: Trocknung mit CLD. Der Radius der trockenen Schicht ist genauso groß wie der Radius der flüssigen Schicht. Während der Trocknung hinterlässt die Drei-Phasen-Kontaktlinie einen trockenen Film.



**Abbildung 7.5:** Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Bewegungsmöglichkeiten der Drei-Phasen-Kontaktlinie. *PCL:* Der Radius bleibt konstant. Die getrocknete Fläche entspricht der Benetzungsfläche zum Beginn der Trocknung. *DCL:* Der Radius ist nicht konstant. Die getrocknete Fläche ist kleiner als die Benetzungsfläche zu Beginn der Trocknung. *CLD:* Der Radius der Drei-Phasen-Kontaktlinie ist nicht konstant. Jedoch bildet sich ein trockener Film entlang der Strecke der CLD. Die getrocknete Fläche entspricht der Benetzungsfläche zum Beginn der Trocknung.

Mit fortschreitender Trocknung wird der Wert der CLD größer. Am Ende der Trocknung ist die Fläche komplett getrocknet und der Wert der CLD ist maximal.

Der Wert der CLD lässt sich über die Zeit in ein Diagramm auftragen. Der Beginn der CLD kann Aufschluss über die Trocknungsstruktur geben. Die zeitliche Ableitung der CLD beschreibt die Geschwindigkeit der Drei-Phasen-Kontaktlinie und wird als Contact-Line-Movement (CLM) beschrieben. Die Geschwindigkeit der Drei-Phasen-Kontaktlinie kann ebenfalls genutzt werden, um die Entstehung unterschiedlicher Profilcharakteristika zu argumentieren.

$$CLM = \frac{CLD}{\Delta t} \quad (7.1)$$

## 7.4 Messzeiten und Dauer der Auswertung

Da die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden, ist die Trocknungszeit entsprechend lang. Langsam verdunstende Lösemittel verdunsten über viele Stunden. Abhängig der Messabstände ergeben sich somit viele Mikroskopaufnahmen. Für die Auswertung muss jede einzelne Grafik bearbeitet werden. Zwar können in der MultiFileAnalyzer-Software viele Aufnahmen

gleichzeitig bearbeitet werden, jedoch erfolgt kein automatisches Anpassen der Werte. Jeder Abstand, Winkel, Höhe und Weiteres muss einzeln angepasst werden. Dies führt dazu, dass eine Auswertung recht aufwändig ist. Die Messung einer Messreihe nimmt somit mehrere Tage in Anspruch. In der Tabelle 7.2 sind die einzelnen Trocknungszeiten und die resultierende Datenmenge beispielhaft an den in Kapitel 8 dargestellten Ergebnissen auf Glas angegeben. Bei einer dreifachen Messung ergibt sich für eine Messreihe auf einem Substrat eine Bildmenge von 2154 Mikroskopaufnahmen. Auswertungen von vorangegangenen Messungen zeigen, dass es ausreichend ist, jede fünfte Messung zu verwenden. Für eine Messreihe müssen somit etwa 430 Mikroskopaufnahmen bearbeitet werden.

Modelltinte	$t_{trocken}$	Messabstände	Anzahl Mikroskop- aufnahmen
0% BG in EG	9 h 30 min	5 min	114
25% BG in EG	19 h	5 min	228
50% BG in EG	7 h 59 min	3 min	156
75% BG in EG	3 h	1 min	180
100% BG in EG	30 min	0,75 min	40

**Tabelle 7.2:** Trocknungszeiten der in Kapitel 8 dargestellten Modelltinten auf Glas und der daraus resultierenden Anzahl an Grafiken.

## 7.5 Übersicht Datenerhebung

Das 3D-Laserscanning-Mikroskop ermöglicht die zeitaufgelöste Messung der Trocknungsstrukturierungsphänomene durch Ergänzung der Makro Skript- und der ImageJ-Software. Für die zeitaufgelöste Messung wird ein Tropfenausschnitt verwendet. Für die Messung der getrockneten Struktur wird der Messausschnitt vergrößert. In Tabelle 7.3 und Tabelle 7.4 sind die Einstellungen, die für diese Arbeit verwendet wurden, zusammengefasst.

Einstellung	Parameter	Information
Modelltinte	2ml Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte (Referenz) sowie weiterer Lösemittel mit 10% Farbstoff Solvent Black 29	
Substrat	Glas, SI-Wafer, Glas + 90nm Au, Wafer + 90nm Au	sehr geringe Kontaktwinkelhysterese
Messinstrument	3D-Laserscanning-Mikroskop X150 (Keyence)      VK-	schnelle Messungen, hohe Ortsauflösung

**Tabelle 7.3:** Übersicht der Parameter der neuen Messmethode. Zeitaufgelöste Messung ist durch Kombination der Software VK-Analysemodul und Makro Skript Software möglich.

Einstellung	Parameter	Information
Software	VK-Aufnahmemodul	Software zur Ansteuerung des Laserscanning-Mikroskops
	MultiFileAnalyzer	Vorbereitung und Auswertung der Messdaten und Höheninformation
	Makro Skript	Automatisierung der Messung
	ImageJ	Umwandlung der Bilder zu einem Video
	Excel	Brücke zur Bildspeicherung Überführung der Messdaten in Diagramme
Filter	Referenzflächen-Einstellungen	Leveln der Fläche, Nullpunkt setzen
	Höhenbereich	Höhenanzeige für das 3D-Bild anpassen
Anzeige	Mikroskopaufnahme <i>Laser + Optisch</i>	Visuelle Darstellung und Messung der CLD
	3D-Bild	Visuelle Darstellung der Messergebnisse, Profilmessung
Auswertung	Profil	Während der Trocknung zur Darstellung der CLD Messung des Querschnittprofils der getrockneten Schicht
	CLD	Neue Messmethode zur Erfassung der Trocknungsstrukturphänomene und Erweiterung der PCL- und DCL-Phänomene. Abstandsmessung in der Ebene.

**Tabelle 7.4:** Übersicht der Parameter der neuen Messmethode. Zeitaufgelöste Messung ist durch Kombination der Software VK-Analysemodul und Makro Skript Software möglich.

# Kapitel 8

## Anwendung der neuen Messmethode zur Untersuchung der Trocknungseigenschaften von Modelltinten auf unterschiedlicher Lösemittelbasis

In dieser Arbeit werden drei unterschiedliche Modelltinten miteinander verglichen.

1. Modelltinte auf Basis eines Lösemittels
2. Modelltinte auf Basis von zwei vergleichbaren Lösemittel hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ )
3. Modelltinte auf Basis von zwei stark abweichenden Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 20 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$ )

Die Vergleichbarkeit von zwei Lösemitteln bezieht sich nicht auf die Stoffgruppe sondern auf die Oberflächenspannung  $\sigma$  und der Siedetemperatur  $T$ . Die Siedetemperatur  $T$  wird gewählt, da die Verdunstungsrate  $J$  ein Verhältnismaß zu Ether nach DIN 53170 oder Butylacetat ist und je nach Umgebungsbedingungen variieren kann.

*Im Anhang H ab Seite 190 sind die Grafiken der zeitaufgelösten Messungen in den einzelnen Ansichten erneut aufgelistet. Hier können einzelne Ausschnitte der Messung detaillierter betrachtet werden.*

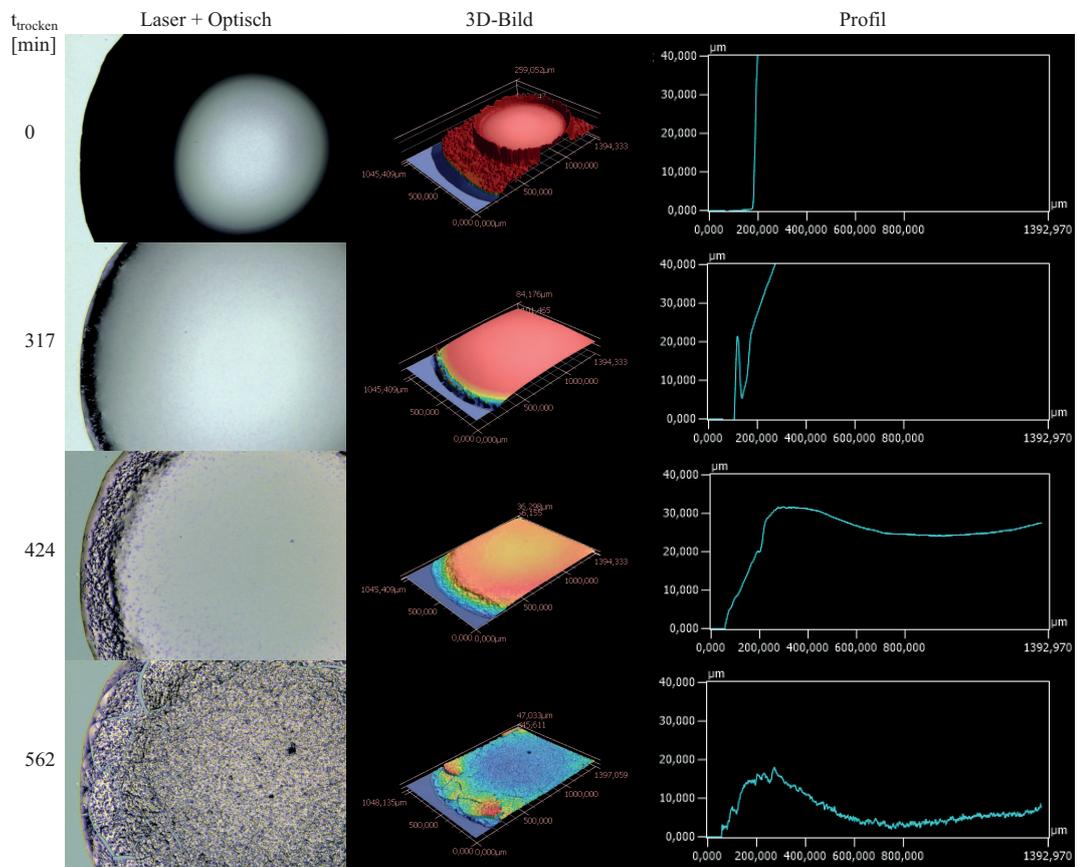
*Für jede Messung wurden jeweils drei Videos - für die "Laser + Optisch"-Mikroskopaufnahmen, den "3D-Bildern" und den "Profilen" erzeugt. Die Videos visualisieren die Trocknungsstrukturphänomene deutlicher als eine Folge der Bilder. Die Videos sind in der originalen PDF mit den Grafiken verknüpft und können dort betrachtet werden.*

## 8.1 Modelltinte auf Basis eines Lösemittels

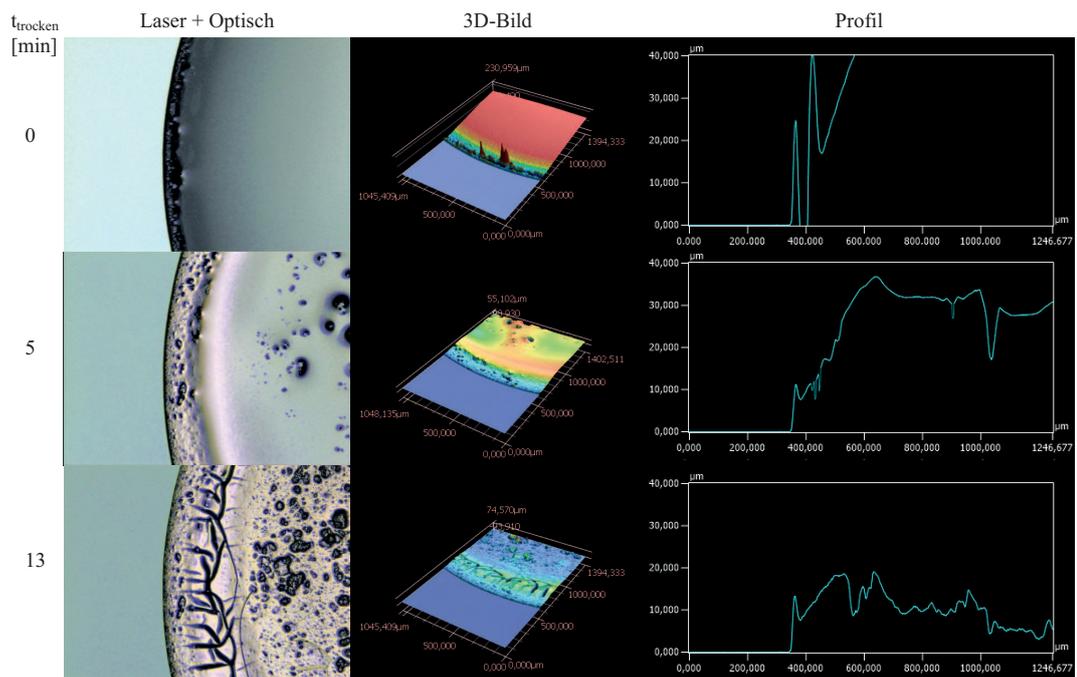
Für die Modelltinte auf Basis eines Lösemittels werden die Lösemittel Butanol, 1-Methoxy-2-propanol und Ethylenglycol verwendet. In Grafik 8.1 ist das Trocknungsstrukturphänomen von Ethylenglycol beispielhaft dargestellt. Nach über 300 Minuten Trocknungszeit erhält der Fotorezeptor des Konfokalmikroskops ein vollständiges Lasersignal (siehe Kapitel 5.4.3 ab Seite 74). Über die Zeit ändert sich der Durchmesser nicht. Auch ist keine Bewegung der Drei-Phasen-Kontaktlinie detektierbar. In der Bilderreihe *Laser + Optisch* bei Minute 424 der Trocknungszeit könnte ein CLD angenommen werden, da sich eine Randstruktur ausprägt. In dem *3D-Bild* und im *Profil* ist jedoch erkennbar, dass sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie nicht bewegt und die Struktur aufgrund der hohen Agglomerate des Farbstoffs auftritt. Für Ethylenglycol stellt sich die Randerhöhung nach etwa 420 Minuten ein. Für die schnell verdunstenden Lösemittel Butanol (siehe Abbildung 8.2) und 1-Methoxy-2-propanol (siehe Abbildung 8.3) stellt sich innerhalb von Sekunden eine Erhöhung der Schichtdicke am Rand ein. Diese Modelltinten sind nach wenigen Minuten trocken.

Für alle Modelltinten basierend auf einem Lösemittel, Butanol, Ethylenglycol und 1-Methoxy-2-propanol, zeigen die getrockneten Strukturen in Grafik 8.4 ein typisches M-Profil. Sie zeigen die typischen Charakteristiken eines Coffee-Stain-Effekts. Marangoni Konvektionen oder die Bewegung der Drei-

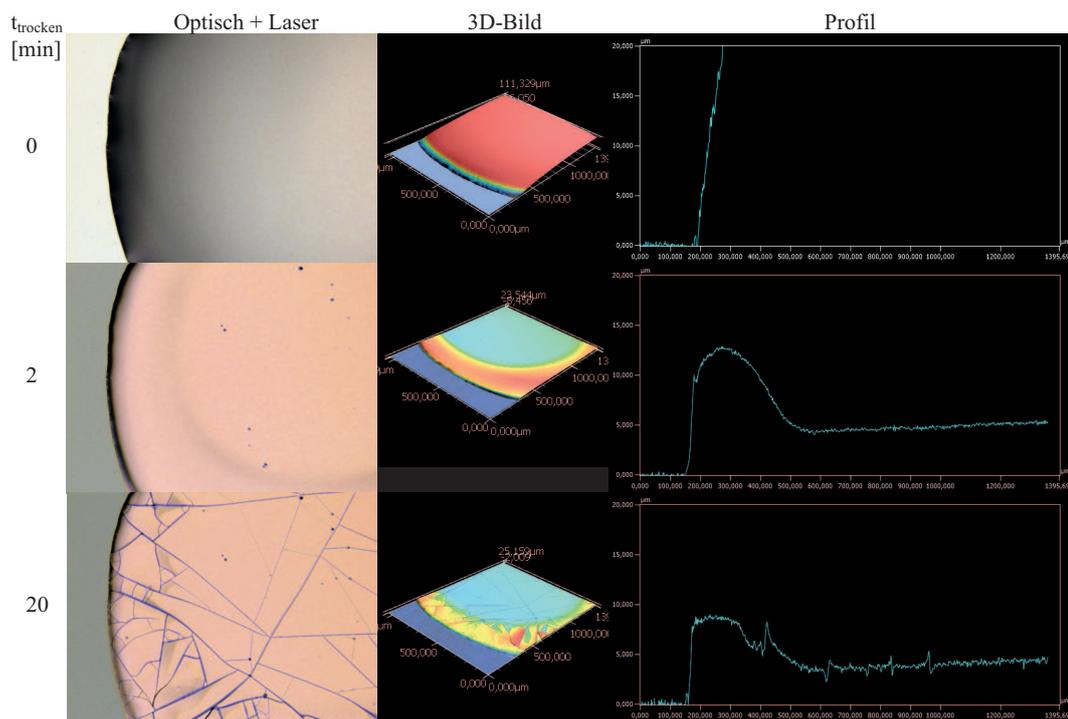
Phasen-Kontaktlinie können bei diesen Modelltinten basierend auf einem Lösemittel nicht beobachtet werden.



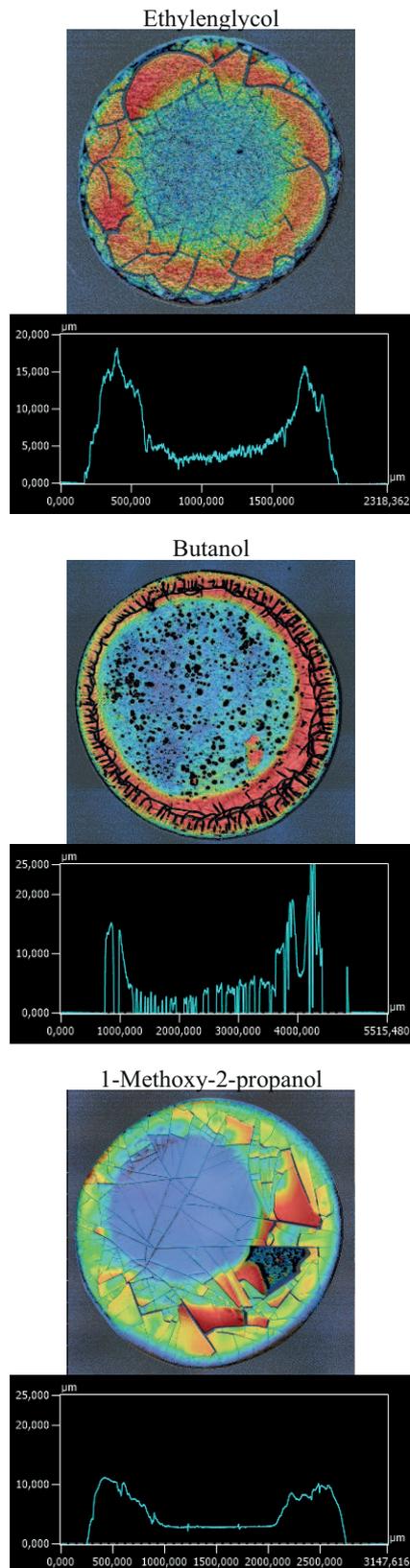
**Abbildung 8.1:** Zeitaufgelöste Messung von Ethylenglycol. Die Trocknungszeit beträgt 562 Minuten. Im 3D-Bild und im Profil ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich nach 424 Minuten aus. (Profil: z-Achse 0-40  $\mu\text{m}$ ) Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.1, H.2 und H.3.



*Abbildung 8.2: Zeitaufgelöste Messung von Butanol. Die Trocknungszeit beträgt 13 Minuten. Während in der "Laser + Optisch" Grafik die Trocknungsstruktur nur erahnbar ist, zeigt sich im 3D-Bild und im Profil der Coffee-Stain-Effekt. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  bewegt sich nicht. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.4, H.5 und H.6.*



**Abbildung 8.3:** Zeitaufgelöste Messung von 1-Methoxy-2-propanol. Die Trocknungszeit beträgt 20 Minuten. Während in der "Laser + Optisch" Grafik die Trocknungsstruktur nicht erkennbar ist, zeigt sich im 3D-Bild und im Profil der Coffee-Stain-Effekt. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.7, H.8 und H.9.



*Abbildung 8.4: Getrocknete Modelltinten auf Basis eines Lösemittels zeigen ein M-Profil. Das Trocknungsstrukturphänomen entspricht dem Coffee-Stain-Effekt.*

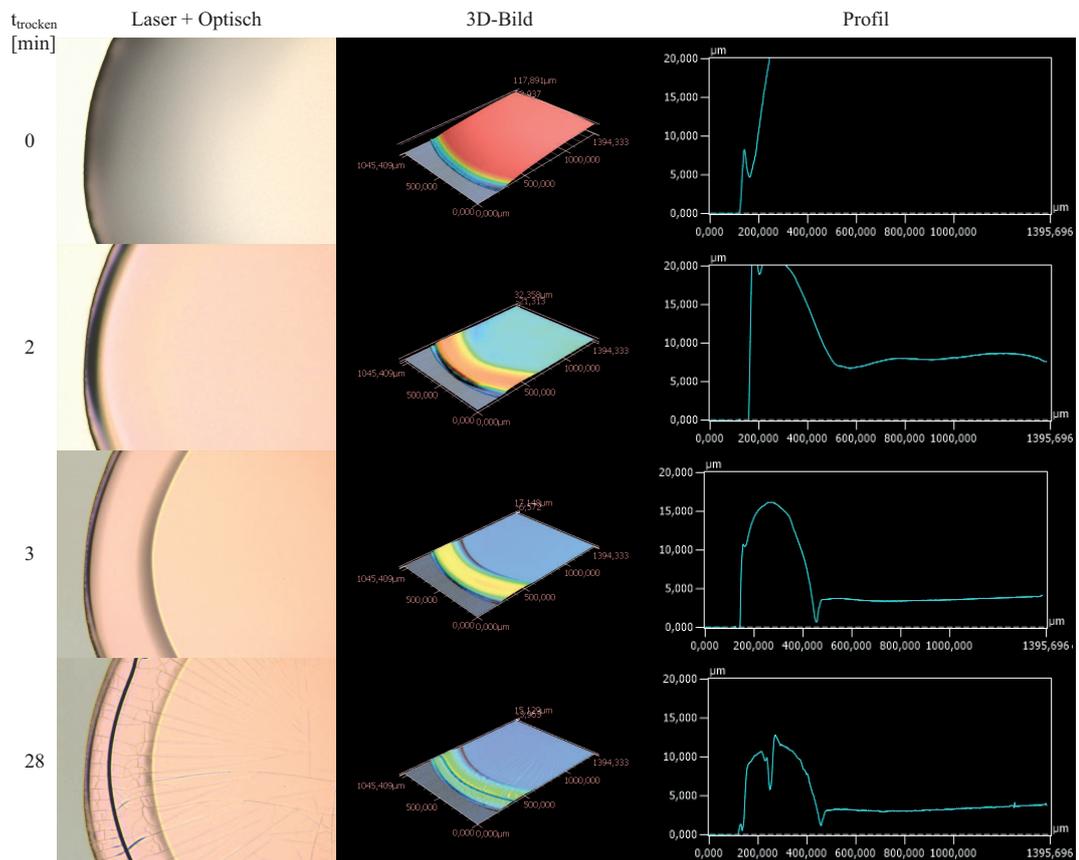
## 8.2 Modelltinte auf Basis von zwei vergleichbaren Lösemitteln

Für die Modelltinte auf Basis von zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) wird eine Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte verwendet sowie zur Unterstützung der Daten eine Isophorone-Xylol-Modelltinte (siehe Kapitel 5 ab Seite 60). In Grafik 8.5 ist das Trocknungsstrukturphänomen der 50% B in MP-Modelltinte dargestellt. Nach zwei Minuten ist das M-Profil im *3D-Bild* und im *Profil* erkennbar. Wenige Sekunden später auch im *Laser + Optisch-Bild*. Während der Zeit bewegt sich die Drei-Phasenkontaktlinie nicht und der Durchmesser bleibt konstant. Da sich die Trocknungsstruktur, insbesondere die Rissbildung, nach 28 Minuten Trocknungszeit nicht mehr verändern, wird angenommen, dass die Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte nach 28 Minuten trocken ist. Die getrockneten Strukturen in Grafik 8.6 zeigen die Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte mit unterschiedlichem Lösemittelverhältnis.

In Grafik 8.7 sind die Trocknungsstrukturphänomene der Isophorone-Xylol-Modelltinte (50% I in X) dargestellt. Der getrocknete Tropfen in Abbildung 8.8 zeigt einen typischen Coffee-Stain-Effekt.

Alle getesteten Modelltinten auf Basis von zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Verdunstungsrate  $J$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) zeigen ein M-Profil - ähnlich wie für die Modelltinten basierend auf einem Lösemittel. Sie zeigen die typischen Charakteristiken eines Coffee-Stain-Effekts. Marangoni Konvektionen oder die Bewegung der Drei-Phasen-Kontaktlinie können bei diesen Modelltinten basierend auf zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Verdunstungsrate  $J$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) nicht beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei der Verwendung vergleichbarer Lösemittel hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) die Werte der Oberflächenspannung  $\sigma$  (siehe Anhang C.4 auf Seite 175) und Verdunstungsrate  $J$  während der Trocknung kaum verändern.

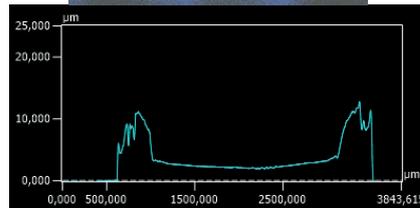
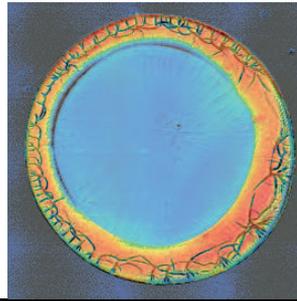
Modelltinten auf Basis eines Lösemittels sowie Modelltinten auf Basis von zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Verdunstungsrate  $J$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) zeigen somit beide den Coffee-Stain-Effekt als Trocknungsstrukturphänomen.



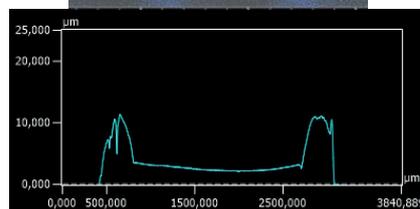
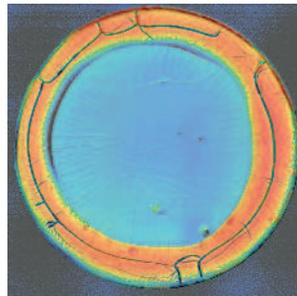
**Abbildung 8.5:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte "50% B in MP". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.10, H.11 und H.12.

## Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinten

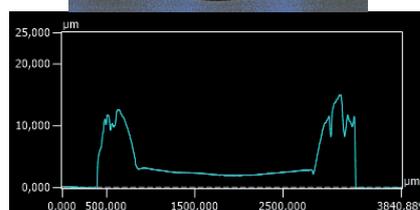
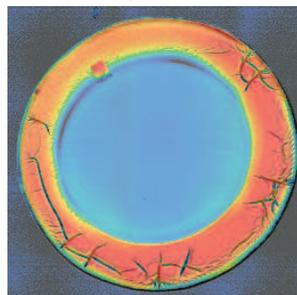
25% B in MP



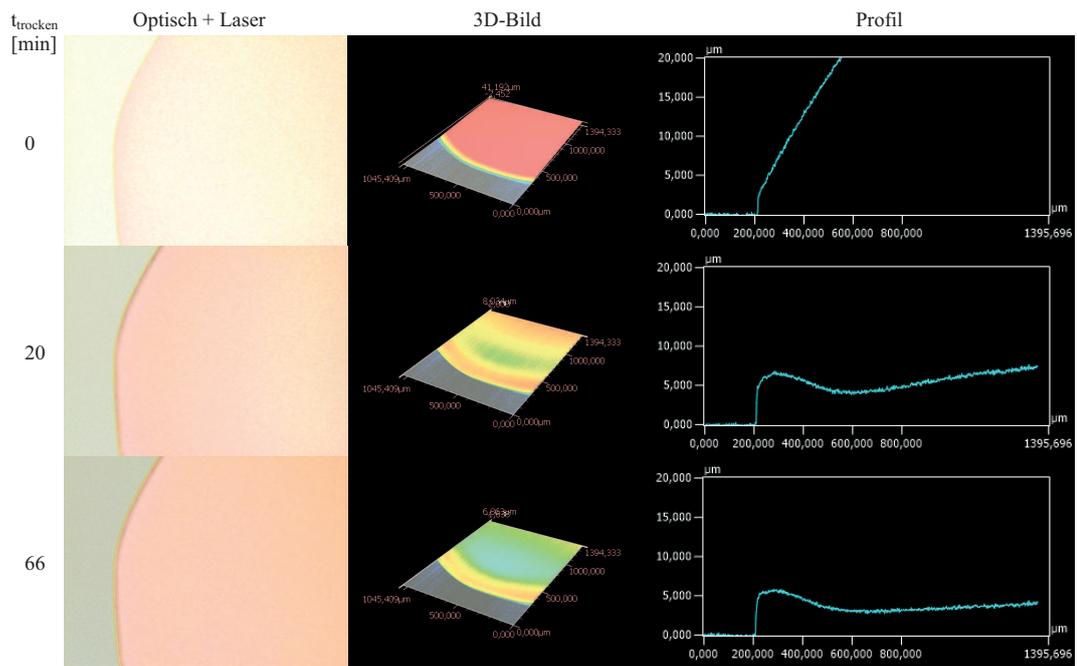
50% B in MP



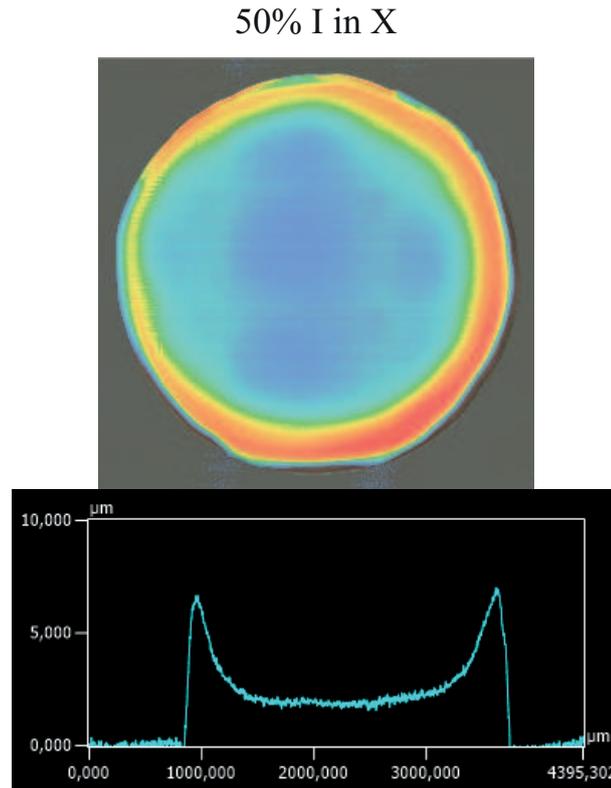
75% B in MP



*Abbildung 8.6: Getrocknete Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinten mit unterschiedlichen Mischverhältnissen zeigen ein M-Profil. Das Trocknungsstrukturphänomen entspricht dem Coffee-Stain-Effekt.*



**Abbildung 8.7:** Zeitaufgelöste Messung der Isophorone-Xylol-Modelltinte (50% I in X). Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten. Während in der "Laser + Optisch"-Grafik die Trocknungsstruktur ab Minute 3 erkennbar ist, zeigt sich im 3D-Bild und im Profil der Coffee-Stain-Effekt schon in Minute 2. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.13, H.14 und H.15.



*Abbildung 8.8: Getrocknete 50% I in X-Modelltinte zeigt ein M-Profil. Das Trocknungsstrukturphänomen entspricht dem Coffee-Stain-Effekt.*

### 8.3 Modelltinte auf Basis von zwei unterschiedlichen Lösemitteln auf Basis von Oberflächenspannung und Siedetemperatur

Untersucht wurden Modelltinten auf Basis unterschiedlicher Lösemittel bezogen auf Oberflächenspannung  $\sigma$  und Siedetemperatur  $T$  (siehe Kapitel 6 ab Seite 76).

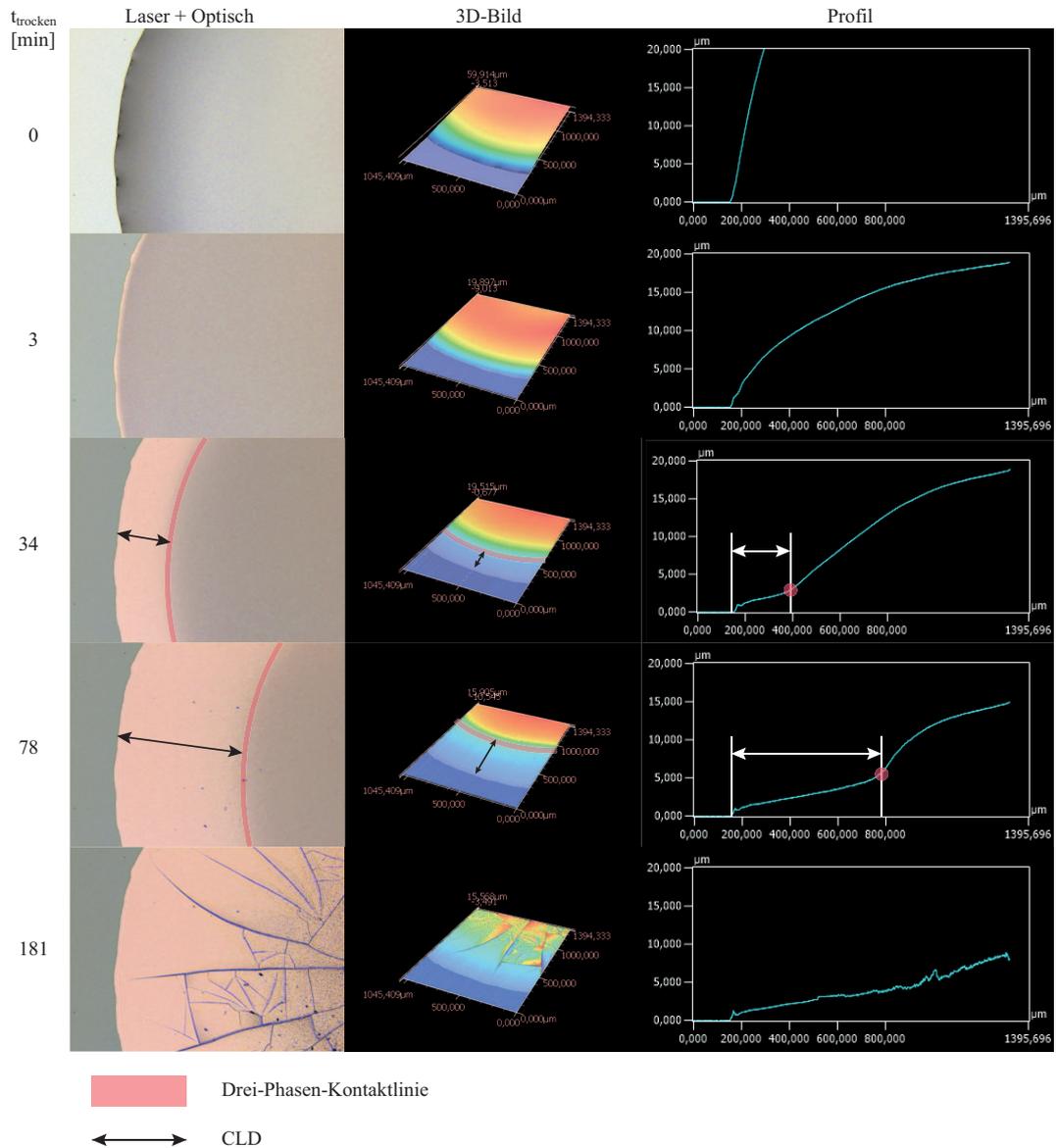
In Abbildung 8.9 ist das Trocknungsstrukturphänomen der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG" dargestellt. Bei hohen Anteilen an Butanol (75% B in EG) bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie wenige Minuten nach der Pipettierung der Tinte auf dem Glas-Substrat. Die CLD ist direkt in allen drei Abbildungen - *Laser + Optisch*, *3D-Bild* und *Profil* sichtbar

wie auch messbar. In Abbildung 8.9 ist die Drei-Phasen-Kontaktlinie rot gekennzeichnet. Die Drei-Phasen-Kontaktlinie ist besonders im *Profil* sichtbar. Der Gesamtdurchmesser des Tropfens ist konstant. In Abbildung 8.9 sind in der Mikroskopaufnahme schwarze Pfeile eingezeichnet. Sie kennzeichnen die Distanz zwischen dem Radius der Gesamtfläche und der Drei-Phasen-Kontaktlinie. Dies ist die CLD (siehe Kapitel 7.3.4 auf Seite 103). Die CLD ist ebenfalls in der Ebenmessung messbar. Die weißen Pfeile in dem Profil zeigen ebenfalls die Distanz zwischen Tropfenradius und Drei-Phasen-Kontaktlinie. Bei dem Mischverhältnis der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte startet die CLD bereits nach 3 Minuten. Mit zunehmender Trocknungszeit wird die CLD größer. Aufgrund der hellen Farbgebung über die gesamte Fläche und der unveränderten Rissbildung, wird angenommen, dass nach 180 Minuten die Schicht trocken ist. Aufgrund der Bewegung der Drei-Phasen-Kontaktlinie nach drei Minuten existiert nur ein minimaler Zustand der PCL.

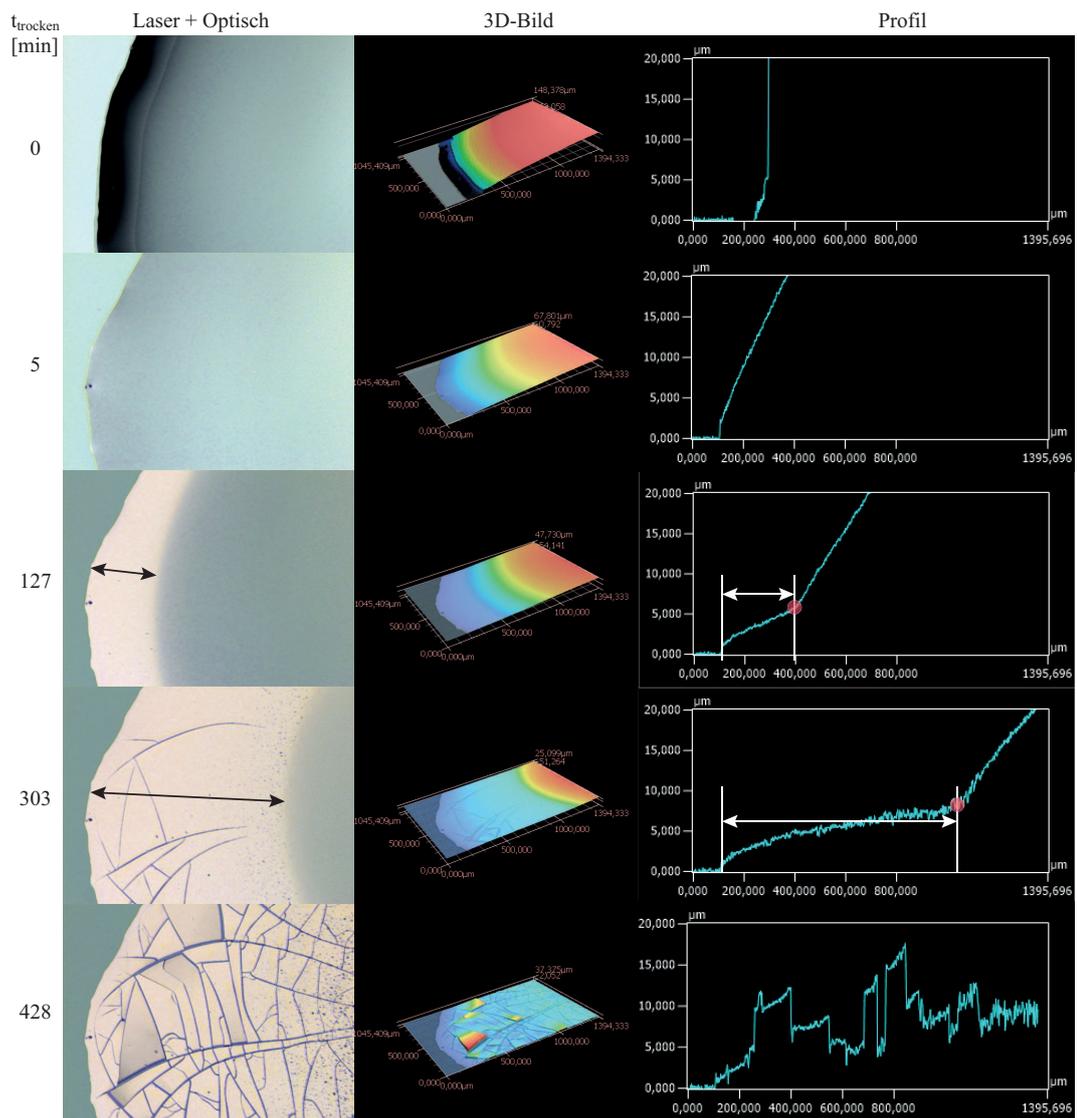
In Abbildung 8.10 ist das Trocknungsstrukturphänomen der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG" dargestellt. Bei gleichen Anteilen an Butanol und Ethylenglycol (50% B in EG) bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie nach fünf Minuten nach dem Pipettieren der Tinte auf dem Glas-Substrat (siehe Abbildung 8.10). Die CLD ist in allen drei Abbildungen - *Laser + Optisch*, *3D-Bild* und *Profil* sichtbar wie auch messbar. Aufgrund der hellen Flächen im Mikroskopbild und der unveränderten Rissbildung wird angenommen, dass nach 428 Minuten die Modelltinte trocken ist. Die Trocknungszeit ist somit höher als bei der Modelltinte mit höheren Anteilen Butanol, was auf die niedrige Verdunstungsrate  $J$  von Ethylenglycol zurückzuführen ist. Aufgrund der Bewegung der Drei-Phasen-Kontaktlinie nach fünf Minuten existiert nur ein kurzer Zustand der PCL.

In Abbildung 8.11 ist das Trocknungsstrukturphänomen der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG" dargestellt. Bei hohen Anteilen an Ethylenglycol (25% B in EG) bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie nach 300 Minuten der Trocknungszeit. Im Gegensatz zu den anderen Mischverhältnissen existiert somit ein längerer Zustand der PCL. In Abbildung 8.11 ist sichtbar, dass nach 300 Minuten Trocknungszeit die CLD in allen drei Abbildungen -

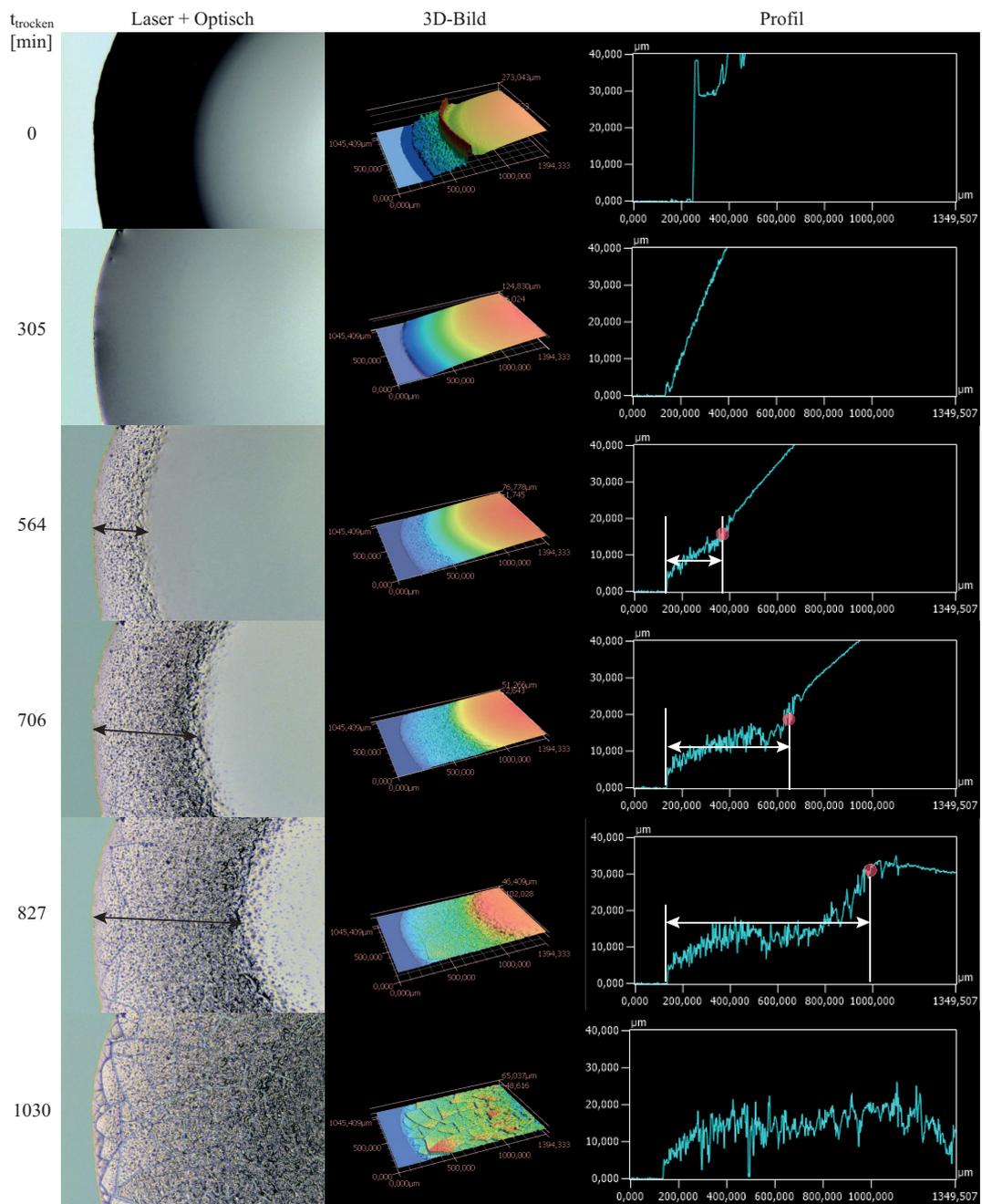
Laser + Optisch, 3D-Bild und Profil messbar ist. Eine Trocknungszeit von 1030 Minuten wird angenommen, da sich ab diesem Zeitpunkt die Oberfläche nicht mehr verändert.



**Abbildung 8.9:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie (Laser + Optisch-Grafik, 3D-Bild Profil). Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.16, H.17, H.18, H.19, H.20 und H.21.

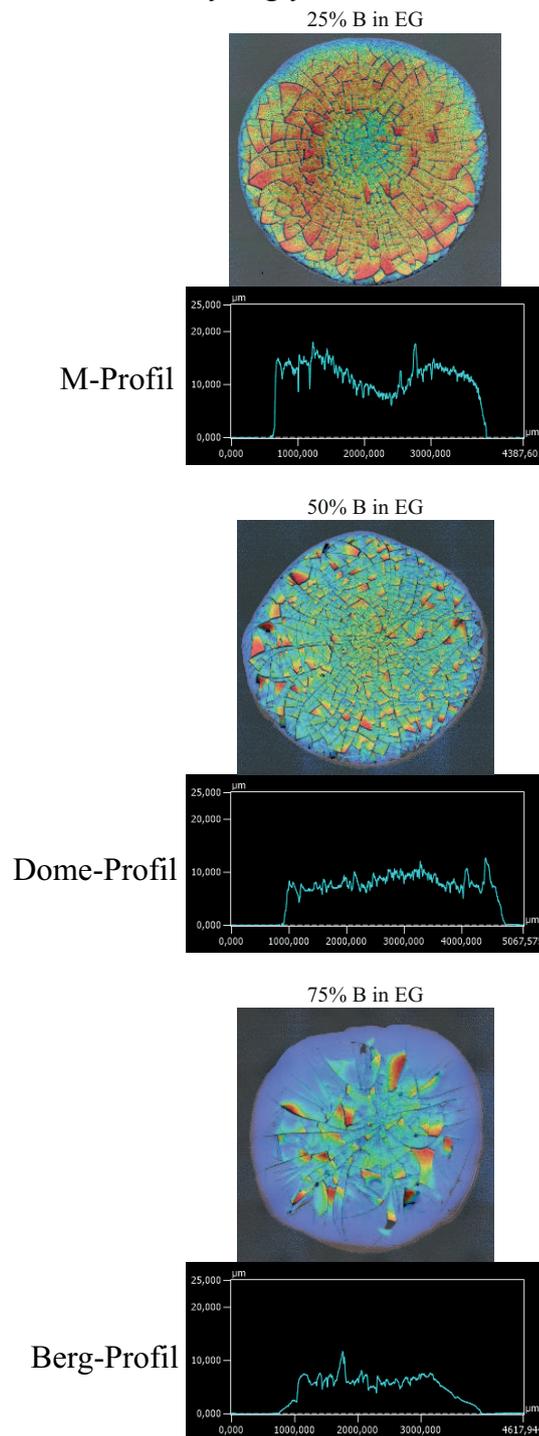


**Abbildung 8.10:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.22, H.23, H.24, H.25, H.26 und H.27.



**Abbildung 8.11:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. In der Laser + Optisch-Grafik, im 3D-Bild und im Profil ist die CLD messbar. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.28, H.29, H.30, H.31, H.32 und H.33.

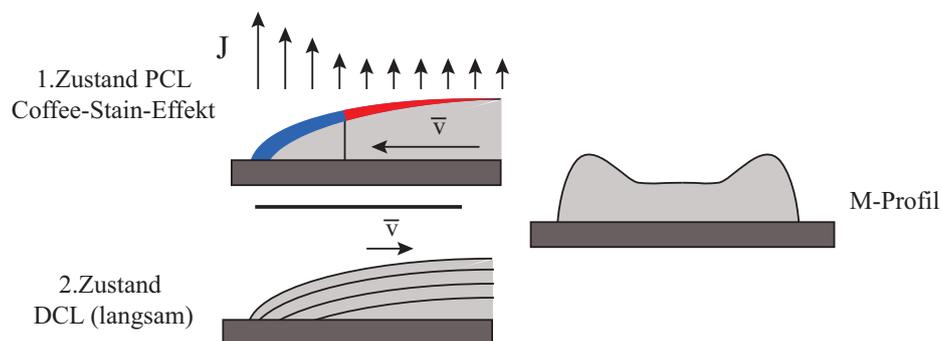
## Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte



**Abbildung 8.12:** Die unterschiedliche Trocknungszeit und die dadurch bedingte unterschiedliche Geschwindigkeit der CLD führen zu unterschiedlichen Trocknungsstrukturen der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf dem Substrat. Tendenziell führen hohe Anteile an Butanol zu einem Berg-Profil, gleiche Anteile an Butanol und Ethylenglycol zu einem gleichmäßigen Dome-Profil und hohe Anteile an Ethylenglycol zu einem M-Profil.

Da sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie der verschiedenen Modelltinten unterschiedlich schnell bewegt, beeinflusst dies die Fluidströmung während der Trocknung. Dies hat zur Folge, dass die getrockneten Schichten unterschiedliche Schichtdickenverteilungen aufweisen und sich unterschiedliche Querschnittsprofile ausbilden. In Abbildung 8.12 sind die getrockneten Querschnittsprofile der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten mit unterschiedlichen Mischverhältnissen dargestellt. Bei der Modelltinte 25% B in EG entspricht die Querschnittsfläche dem M-Profil. Bei der Modelltinte 50% B in EG ist das Profil ein Dome-Profil und entspricht einer annähernd gleichmäßigen Schichtdicke. Bei der Modelltinte 75% B in EG prägt sich das Querschnittsprofil als ein Berg-Profil aus. Dies ist besonders in dem *3D-Bild* nachweisbar, in dem die äußeren Bereiche eine niedrigere Schichtdicke (blaue Fläche) als die inneren Bereiche aufweisen (grün-rote Fläche) (siehe Abbildung 8.12 unter 75% B in EG). Unterschiedliche Anteile an Butanol und Ethylenglycol zeigen somit unterschiedliche Ausprägungen der Schichtdickenverteilung. Es lässt sich vermuten, dass die unterschiedliche Profilausprägung und die Geschwindigkeit, in der sich die CLD gebildet hat in einem korrelierenden Zusammenhang stehen.

Modelltinte mit hohen Anteilen langsam verdunstendem Lösemittel mit hoher Oberflächenspannung und geringen Anteilen schnell verdunstendem Lösemittel mit geringer Oberflächenspannung



**Abbildung 8.13:** Die Modelltinte mit hohen Anteilen schnell verdunstender Lösemittel und hoher Oberflächenspannung  $\sigma$  zeigt bei der Trocknung zwei Zustände. Zustand 1: PCL. Zustand 2: DCL mit CLD.

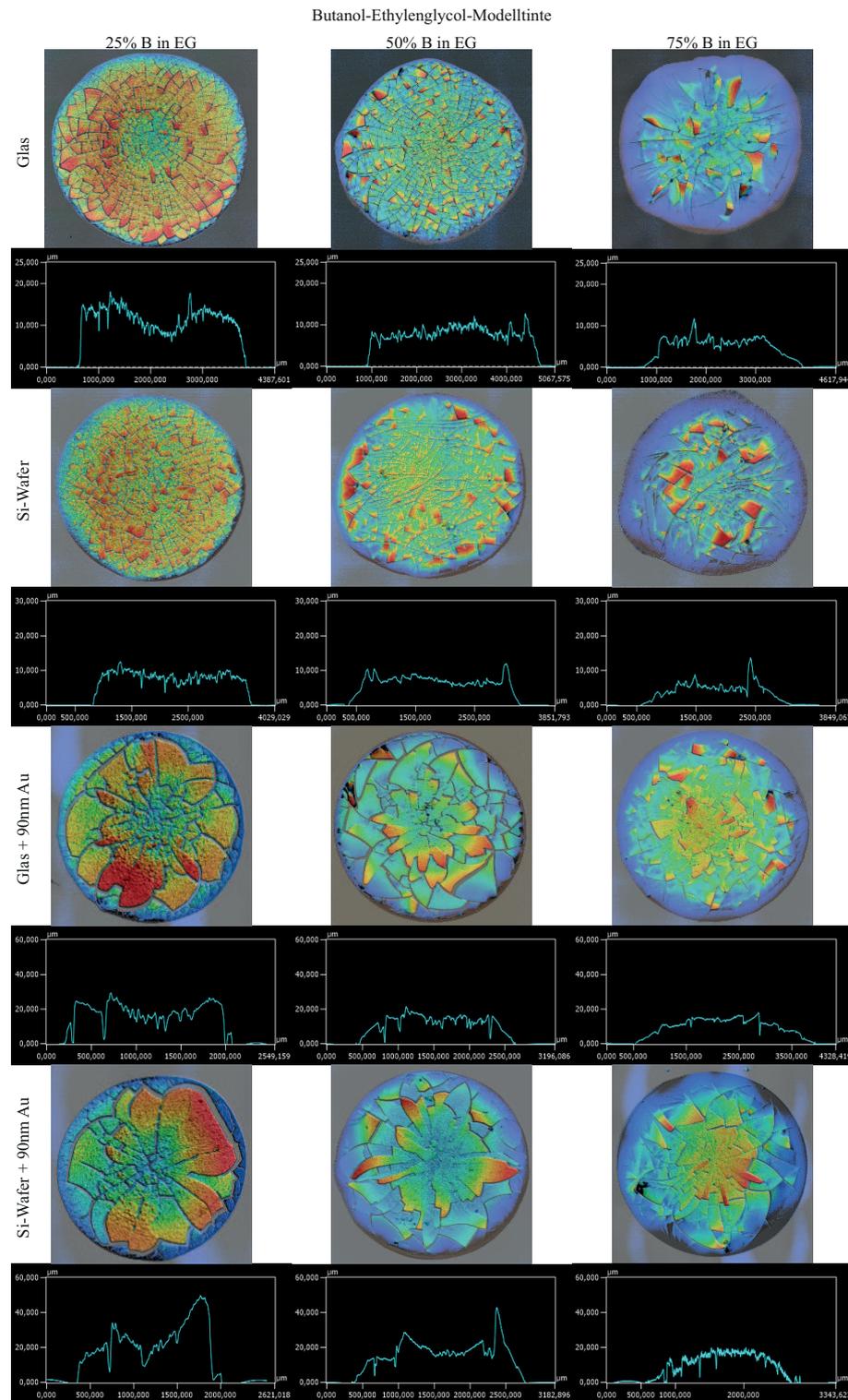
Abbildung 8.13 illustriert schematisch die Trocknung der Tinte auf Basis von zwei abweichenden Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 20 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$ ) in zwei Zuständen. Im ersten Zustand existiert eine PCL. Zur Kompensation des Volumenverlusts entsteht ein Coffee-Stain-Effekt. Die Kapillarströmung transportiert die Feststoffe nach außen. Setzt der zweite Zustand ein, beginnt eine CLD. Nach Definition des Coffee-Stain-Effekts ist anzunehmen, dass die nach außen geführte Kapillarströmung nicht dominant ist und die Feststoffe nicht länger nach außen, sondern mit der flüssigen Phase nach innen strömen. Dadurch ist das M-Profil nicht so stark ausgeprägt, wie die M-Profile der Modelltinten auf Basis eines Lösemittels oder auf Basis von zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ). Die Modelltinten, die kurz nach dem Aufbringen der Flüssigkeit auf dem Substrat eine CLD zeigen, besitzen nur einen sehr kurzen Zustand der PCL. Es ist anzunehmen, dass der Kapillarstrom nur bei einer pinned Kontaktlinie nach außen gerichtet ist und - aufgrund des kurzen bestehenden Zeitraums - keinen Einfluss auf die Schichtdickenverteilung hat. Stattdessen ist der dominante Flüssigkeitsstrom bereits kurz nach Trocknungsbeginn nach innen gerichtet.

Je schneller sich die CLD bewegt, desto weniger Feststoffe agglomerieren im äußeren Bereich und desto ausgeprägter ist das Berg-Profil. Durch Variation der Mischverhältnisse lassen sich somit unterschiedliche Trocknungsstrukturen erzeugen. Durch eine Optimierung der Lösemittelkombination an Butanol und Ethylenglycol können somit gleichmäßige Schichtdicken realisiert werden.

Die Übersicht in Abbildung 8.14 zeigt die unterschiedlichen Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf den unterschiedlichen Substraten Glas, Si-Wafer, Glas mit 90 nm Gold und Si-Wafer mit 90 nm Gold. Die Ausprägung des Querschnittsprofils ist für jede Modelltinte ähnlich. Eine Substratabhängigkeit beziehungsweise eine Kontaktwinkelabhängigkeit ist nicht zu beobachten. Eine genaue Zuordnung des Schichtdickenprofils ist nicht immer eindeutig. Jedoch kann bei allen Messungen beobachtet werden, dass sich die Schichtdickenverteilung mit zunehmenden Anteilen Butanol in Ethylenglycol von außen nach innen verschiebt. Profile von getrockneten Tropfen mit niedrigen Anteilen

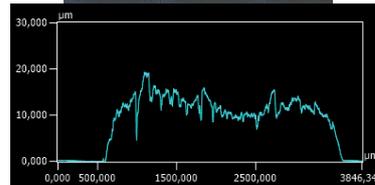
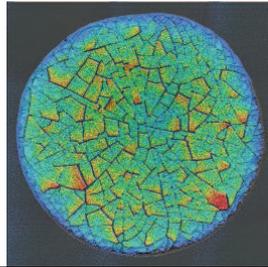
Butanol in Ethylenglycol weisen eher ein M-Profil auf. Profile von getrockneten Tropfen mit hohen Anteilen Butanol in Ethylenglycol weisen eher ein Bergprofil auf. Bei der Modelltinte "50% B in EG" weist in der getrockneten Struktur ein Dome-Profil auf. Die Ergebnisse zeigen, dass die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke sich eher durch die Modelltinte als durch die Eigenschaften des Substrats ausprägen.

Zur Überprüfung der gezeigten Ergebnisse wurden die Modelltinten mit einem Lösemittelgemisch von 1-Methoxy-2-propanol und Ethylenglycol sowie Butanol und Dimethylformamid vermessen (siehe Kapitel 6 ab Seite 76). Beide Modelltintenvarianten zeigen in ihrer Variation auf Glas ein vergleichbares Verhalten wie die Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte. In Abbildung 8.15 sind getrocknete Tropfen der 1-Methoxy-2-Propanol-Ethylenglycol-Modelltinte dargestellt. Dabei ist 1-Methoxy-2-propanol das verhältnismäßig schneller verdunstende Lösemittel mit relativ niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  und Ethylenglycol das im Vergleich langsamer verdunstende Lösemittel mit relativ hoher Oberflächenspannung  $\sigma$ . Im Profilquerschnitt ist sichtbar, dass niedrige Anteile an 1-Methoxy-2-propanol in Ethylenglycol zu einem M-Profil und hohe Anteile zu einem Berg-Profil führen. Ähnliche Profile zeigt die Modelltinte auf Basis von Butanol und Dimethylformamid in Abbildung 8.16. Dabei ist Butanol das verhältnismäßig schneller verdunstende Lösemittel mit relativ niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  und Dimethylformamid das im Vergleich langsamer verdunstende Lösemittel mit relativ hoher Oberflächenspannung  $\sigma$ . Im Profilquerschnitt ist sichtbar, dass niedrige Anteile an Butanol in Dimethylformamid zu einem M-Profil und hohe Anteile Butanol in Dimethylformamid zu einem Berg-Profil führen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Butanol-Ethylenglycol-Reihe.

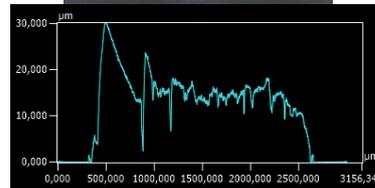
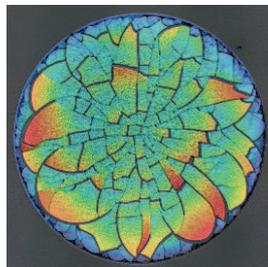


**Abbildung 8.14:** Übersicht aller Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf unterschiedlichen Substraten. Bei Modelltinten mit niedrigen Anteilen Butanol in Ethylenglycol prägt sich das getrocknete Schichtdickenprofil zu einem M-Profil aus. Mit zunehmenden Teilen Butanol wird die getrocknete Schicht gleichmäßiger. Getrocknete Modelltinten mit hohen Anteilen Butanol in Ethylenglycol besitzen im getrockneten Zustand ein Bergprofil. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.34, H.35 und H.36.

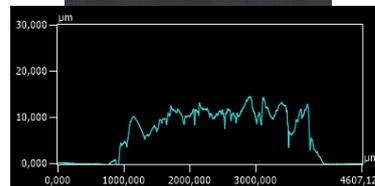
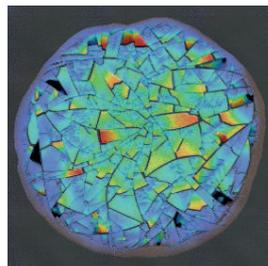
1-Methoxy-2-propanol-Ethylenglycol-Modelltinte  
25% MP in EG



50% MP in EG

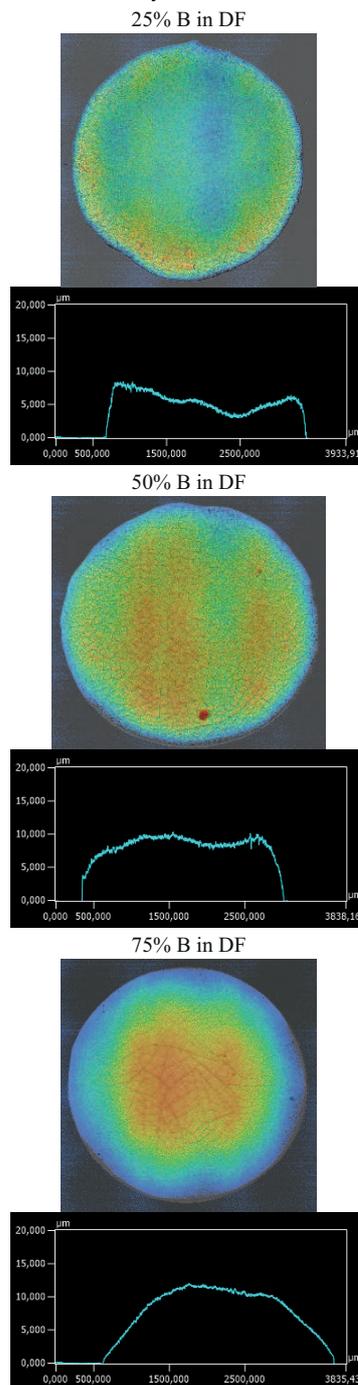


75% MP in EG



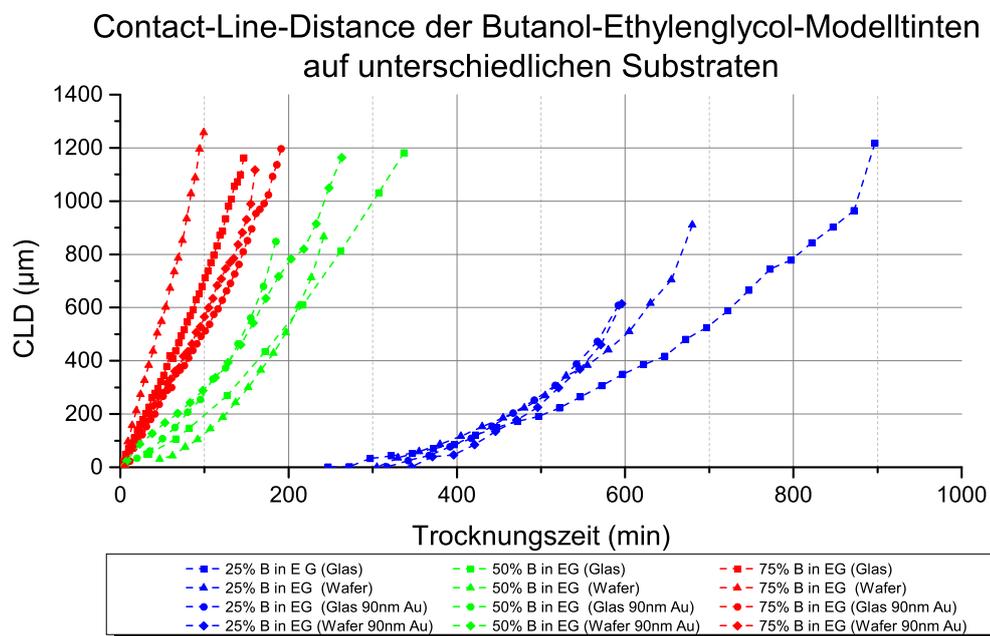
*Abbildung 8.15:* Zur Kontrolle der Ergebnisse wurde eine 1-Methoxy-2-Propanol-Modelltinte verwendet. Die Ergebnisse der Modelltinte in unterschiedlichen Variationen zeigen ebenfalls ein leichtes M-Profil bei niedrigen Anteilen 1-Methoxy-2-Propanol in Ethylenglycol und ein Berg-Profil bei hohen Anteilen 1-Methoxy-2-Propanol in Ethylenglycol sowie eine gleichmäßige Schichtdicke bei gleichen Anteilen.

## Butanol-Dimethylformamid-Modelltinte



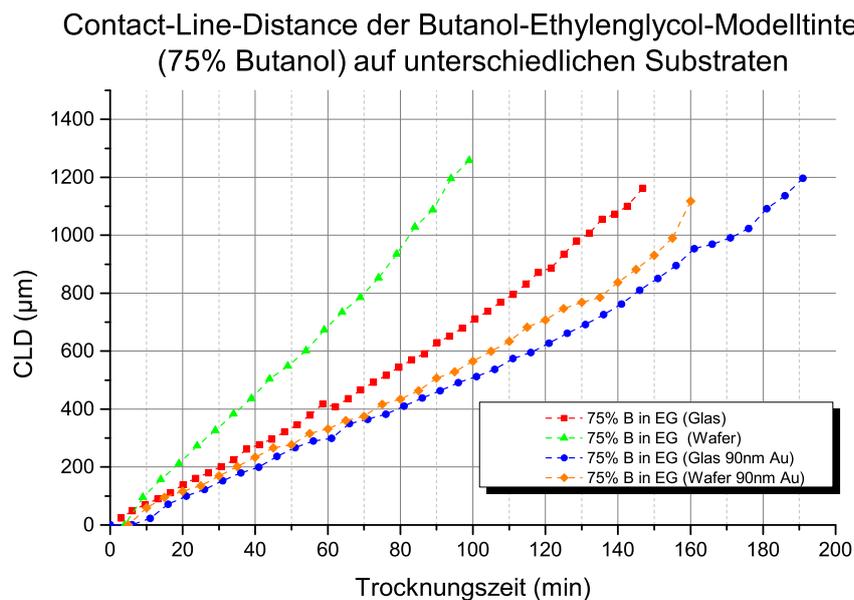
*Abbildung 8.16:* Zur Kontrolle der Ergebnisse wurde eine Butanol-Dimethylformamid-Modelltinte verwendet. Die Ergebnisse der Butanol-Dimethylformamid-Modelltinte in unterschiedlichen Variationen zeigen ebenfalls ein M-Profil bei geringen Anteilen Butanol in Dimethylformamid und ein Berg-Profil bei hohen Anteilen Butanol in Dimethylformamid sowie eine gleichmäßige Schichtdicke bei gleichen Anteilen.

In Abbildung 8.17 ist die CLD aller Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf den unterschiedlichen Substraten über die Trocknungszeit aufgetragen. Dabei sind die Mischverhältnisse der Tinten unterschiedlich farblich dargestellt. Trotz des relativ hohen Variationskoeffizients bis 0,24 des Tropfendurchmessers (siehe Kapitel 6.4.2 auf Seite 95) zeigen alle Tinten eine ähnliche Trocknungszeit. Die Messabstände der CLD können somit abhängig der Mischverhältnisse eingeordnet werden. Dabei zeigt sich, dass sich bei dem Vergleich der Modelltinten "25% B in EG", "50% B in EG" und "75% B in EG" der Beginn der CLD kein proportionales Verhalten zeigt. Während die Trocknung bei "75% B in EG" (siehe Abbildung 8.18) "50% B in EG" (siehe Abbildung 8.19) direkt zu Beginn eine CLD zeigt, trocknet die "25% B in EG" (siehe Abbildung 8.20) wesentlich langsamer in zwei Zuständen. Im ersten Zustand weist die Modelltinte eine PCL und im zweiten Trocknungszustand eine CLD auf. Es zeigt sich also, dass der Einfluss der verwendeten Lösemittel wesentlich größer ist als die Variation des Substrats bezogen auf die Kontaktwinkel  $\Theta$ .



**Abbildung 8.17:** Die CLD aller Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf unterschiedlichen Substraten farblich nach Mischverhältnissen sortiert zeigt, dass das Trocknungsverhalten auf den unterschiedlichen Substraten sehr ähnlich ist.

Die Modelltinten basierend auf einem Lösemittel aus Kapitel 8.1 auf Seite 112 und die Modelltinten basierend auf zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Verdunstungsrate  $J$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) aus Kapitel 8.2 auf Seite 117 zeigen keine CLD. Die Modelltinten, basierend auf zwei abweichenden Lösemitteln mit einem verhältnismäßig leicht verdunstenden Lösemittel und relativ niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  (hier Butanol) und einem im Vergleich langsam verdunstenden Lösemittel mit relativ hoher Oberflächenspannung  $\sigma$  (hier Ethylenglycol), weichen somit von den Trocknungsstrukturphänomenen der Modelltinten, basierend auf einem Lösemittel und basierend auf zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Verdunstungsrate  $J$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ), ab.



**Abbildung 8.18:** CLD der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "70% B in EG".

Contact-Line-Distance der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten  
(50% Butanol) auf unterschiedlichen Substraten

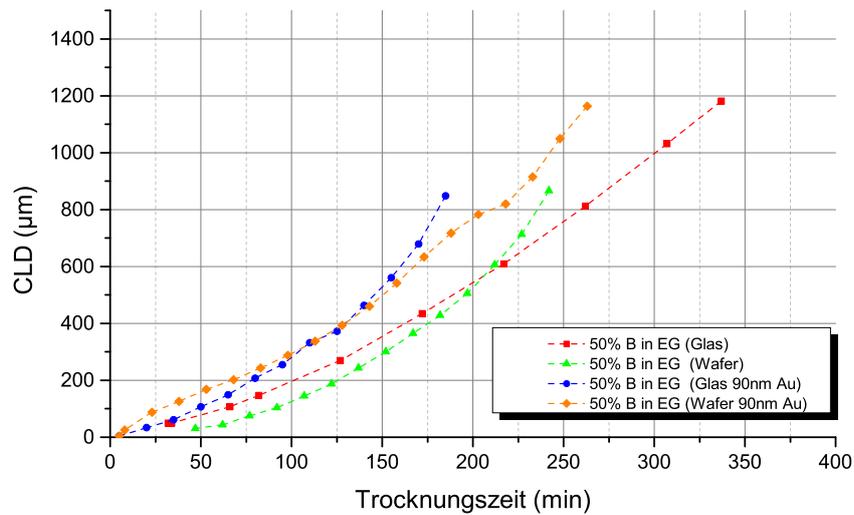


Abbildung 8.19: CLD der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG".

Contact-Line-Distance der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten  
(25% Butanol) auf unterschiedlichen Substraten

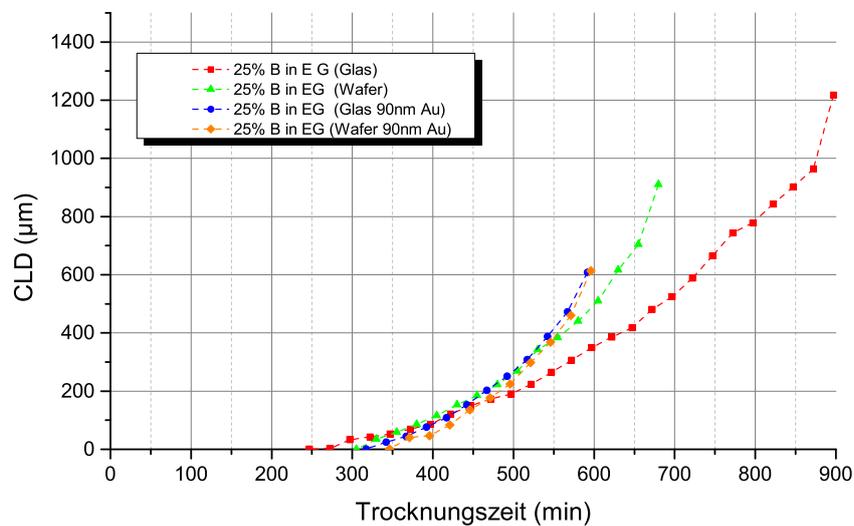
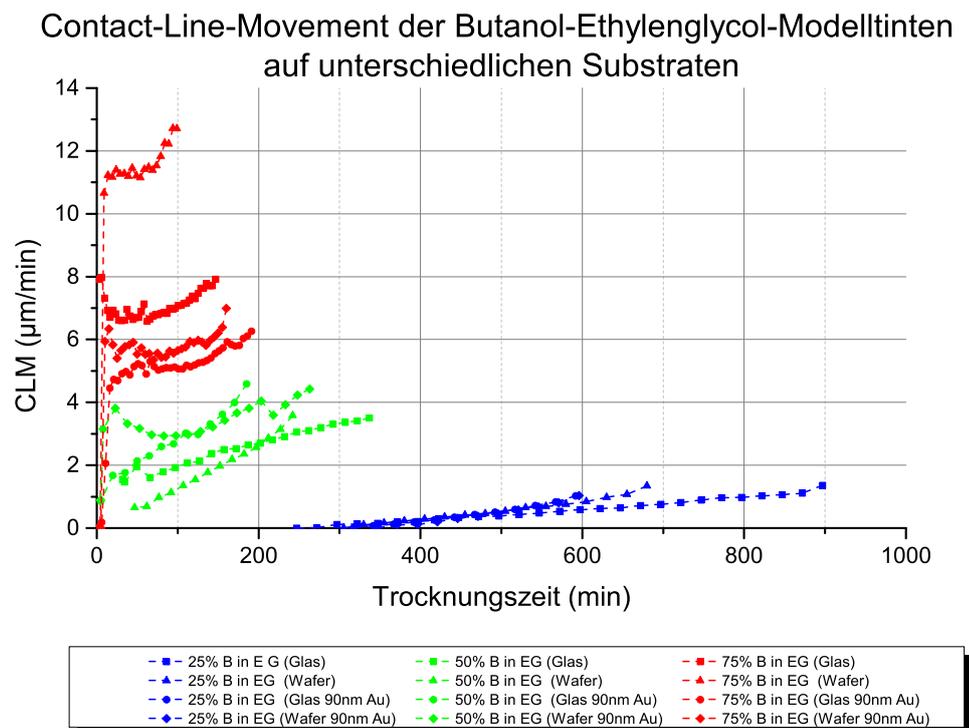


Abbildung 8.20: CLD der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG".

Die Modelltinten basierend auf zwei abweichenden Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 20 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$

( $\Delta T \approx 80^\circ C$ ) zeigen eine CLD, die sich abhängig vom Mischverhältnis unterschiedlich schnell bewegt. Bedingt durch die unterschiedliche Geschwindigkeit der CLD entstehen unterschiedliche Ausprägungen des Querschnittsprofils. In Abbildung 8.21 ist die zeitliche Ableitung der CLD der einzelnen Modelltinten auf den unterschiedlichen Substraten über die Zeit dargestellt. Die Bewegung (CLM) der Drei-Phasen-Kontaktlinie lässt sich ebenfalls abhängig der Mischungsverhältnisse der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte kategorisieren. Dabei zeigt sich, dass die Geschwindigkeit der CLD mit abnehmenden Anteilen Butanol in Ethylenglycol abnimmt. In den Abbildungen 8.22, 8.23 und 8.24 sind die einzelnen CLMs der Modelltinten abhängig der Mischungsverhältnisse auf den unterschiedlichen Substraten genauer dargestellt.



*Abbildung 8.21: Übersicht der CLM der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte.*

Contact-Line-Movement der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten  
(75% Butanol) auf unterschiedlichen Substraten

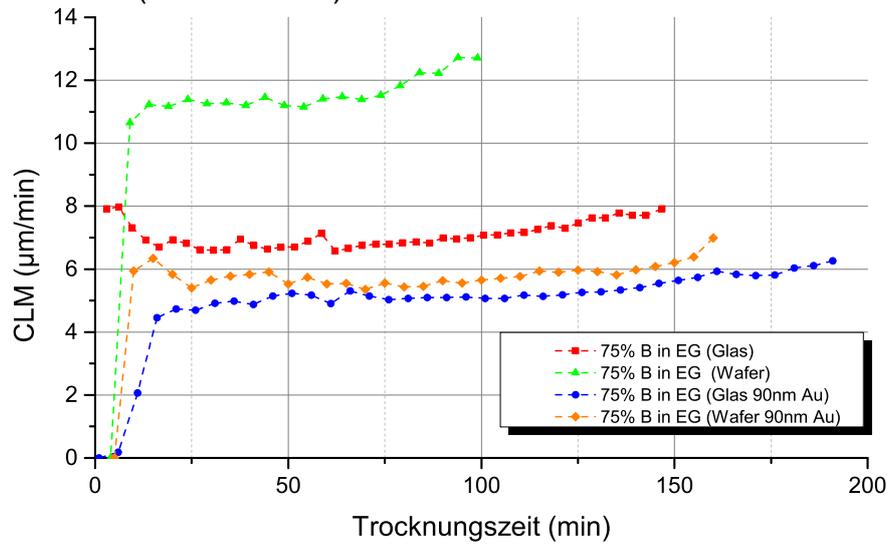


Abbildung 8.22: CLM der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG".

Contact-Line-Movement der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten  
(50% Butanol) auf unterschiedlichen Substraten

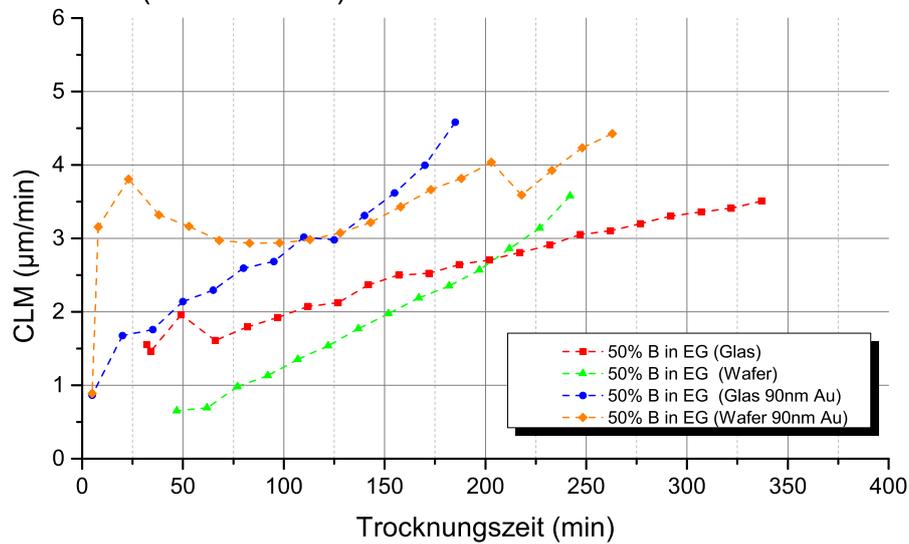


Abbildung 8.23: CLM der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG".

### Contact-Line-Movement der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten (25% Butanol) auf unterschiedlichen Substraten

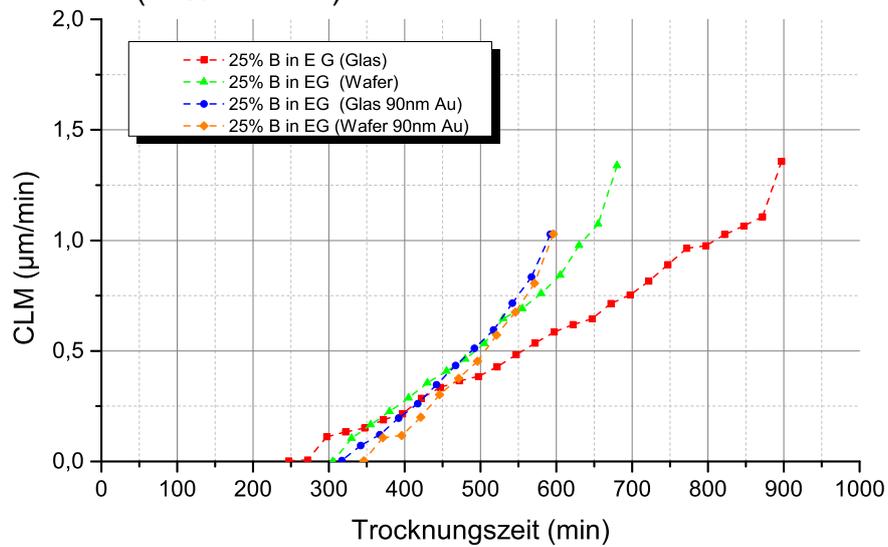


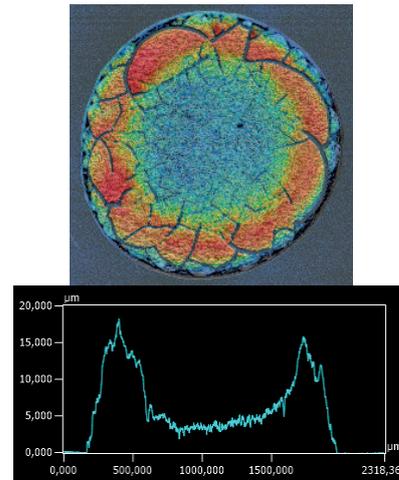
Abbildung 8.24: CLM der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG".

Aus den vorangegangenen Abbildungen 8.14 und 8.21 lässt sich somit für die Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte zusammenfassen:

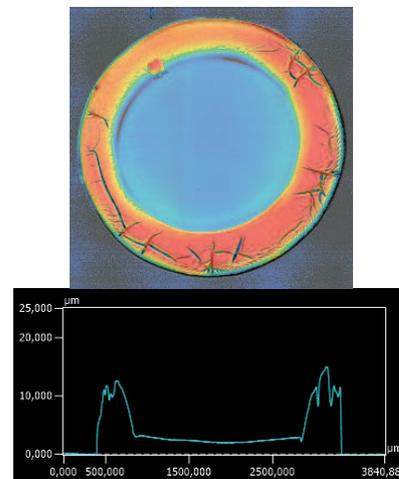
- Je größer der Anteil an schnell verdunstendem Lösemittel mit niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  in der Modelltinte ist, desto schneller bewegt sich die CLD und desto stärker ist ein Berg-Profil ausgeprägt.
- Je höher der Anteil an langsam verdunstendem Lösemittel mit hoher Oberflächenspannung  $\sigma$  ist, desto später bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. Es existiert ein Zustand der PCL. Fängt die Drei-Phasen-Kontaktlinie an zu wandern, ist eine CLD messbar. Die Schichtdickenprofile zeigen ein M-Profil mit leichten Erhöhungen am Rand, die allerdings nicht so stark ausgeprägt sind wie bei den Modelltinten aus einem Lösemittel oder auf Basis zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) (siehe Abbildung 8.25).

## Unterschiedliche M-Profile

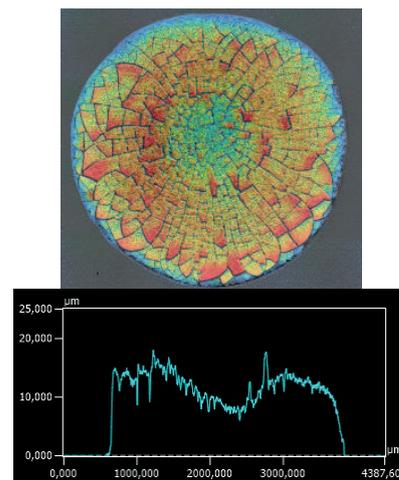
Modelltinte: 1 Lösemittel  
 Hier: 100% EG



Modelltinte: 2 Lösemittel  
 vergleichbar  
 Hier: 25% B in MP



Modelltinte: 2 Lösemittel  
 abweichend  
 Hier: 25% B in EG



*Abbildung 8.25: Beispielhafte Übersicht der unterschiedlichen Modelltintenarten und die Ausprägung des M-Profiles.*

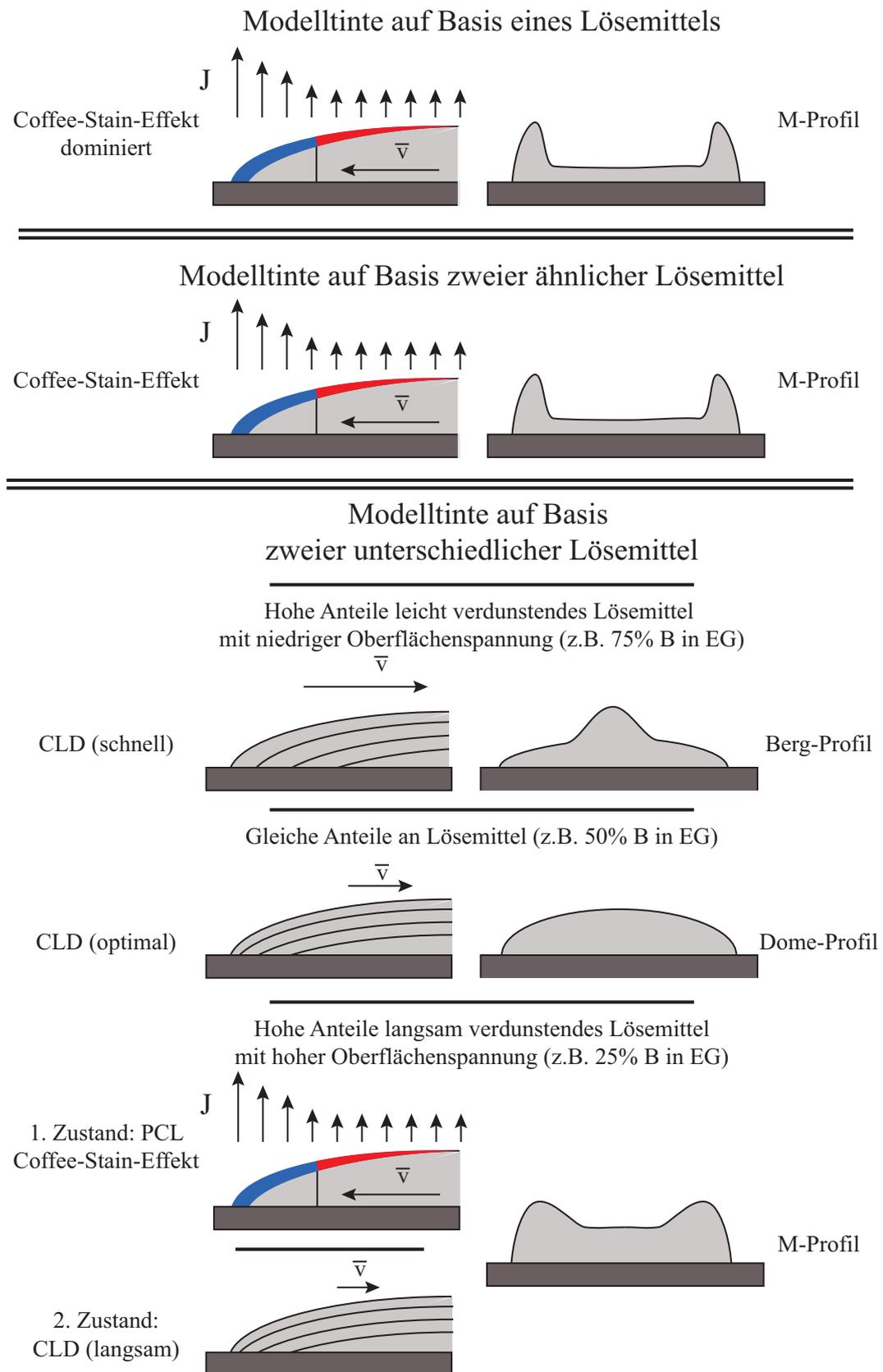
## 8.4 Zusammenfassung

Es wurden drei unterschiedliche Modelltintenvariationen getestet. In Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse der Messung der drei unterschiedlichen Tinten dargestellt.

Modelltinten auf Basis eines Lösemittels und Modelltinten auf Basis zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Verdunstungsrate  $J$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) zeigen vergleichbare Trocknungsstrukturphänomene. Die Drei-Phasen-Kontaktlinie ist pinned (PCL). Durch den Coffee-Stain-Effekt entsteht ein M-Profil. Die Modelltinte auf Basis von zwei abweichenden Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 20 \text{ mN/m}$ ) und Verdunstungsrate  $J$  ( $\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$ ) zeigen ein abweichendes Trocknungsstrukturphänomen. Die Drei-Phasen-Kontaktlinie ist nicht pinned. Abhängig vom Mischverhältnis bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. Je höher der Anteil des relativ schnell verdunstenden Lösemittels mit relativ niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  ist, desto schneller bewegt sich die DCL. Es können zwei aufeinanderfolgende Zustände der PCL und der CLD existieren. Die Länge der einzelnen Zustände PCL und CLD sowie die Geschwindigkeit der CLD (CLM) prägen letztendlich das Schichtdickenprofil. Die Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte prägt abhängig vom Mischverhältnis unterschiedliche Querschnittsprofile aus. Je größer der Anteil an Butanol in der Modelltinte enthalten ist, desto größer ist die Schichtdicke im Zentrum (Berg-Profil). Je größer der Anteil an Ethylenglycol ist, desto größer ist die Schichtdicke am Randbereich (M-Profil). Dies kann für alle getesteten Substrate beobachtet werden. Die unterschiedlichen Trocknungsstrukturphänomene der hier getesteten Modelltinten zeigen daher eher eine Abhängigkeit des Lösemittelgemisches als eine Abhängigkeit der unterschiedlichen Substrate. Die Trocknungsstrukturmechanismen der unterschiedlichen Tinten sind in Abbildung 8.26 dargestellt.

Modelltinte	Lösemittel	Profil	vermutetes Trocknungsstruktur- phänomen
1 Lösemittel	Ethylenglycol	M	Coffee-Stain-Effekt
	Butanol		
	1-Methoxy-2-Propanol		
2 vergleich- bar Lösemittel	Butanol  1-Methoxy-2-propanol Isophorone und Xylol	M	Coffee-Stain-Effekt
2 abweichend Lösemittel	Butanol und Ethylenglycol, 1-Methoxy-2-propanol und Ethylenglycol Butanol und Dimethylformamid	Berg Dome  M	DCL, <b>CLD</b> DCL, <b>CLD</b>  1.PCL, Coffee-Stain-Effekt 2.DCL, <b>CLD</b>

*Tabelle 8.1: Übersicht der Messergebnisse der neuen Messmethode.*



**Abbildung 8.26:** Modellhafte Übersicht der drei unterschiedlichen Modelltinten und deren Trocknungsstrukturphänomenen.

# Kapitel 9

## Erweiterung der bestehenden Theorien nach neuen Erkenntnissen

*Durch die neue Messmethode konnte in Kapitel 8 gezeigt werden, dass unterschiedliche Kombinationen an Lösemitteln zu unterschiedlichen Trocknungsstrukturphänomenen führen. Ob diese Messergebnisse mit den bestehenden Theorien aus dem Stand der Forschung übereinstimmen, soll in diesem Kapitel erörtert werden. Dabei stehen die drei Trocknungsstrukturphänomene Coffee-Stain-Effekt, Marangoni Konvektion und PCL/DCL im Mittelpunkt.*

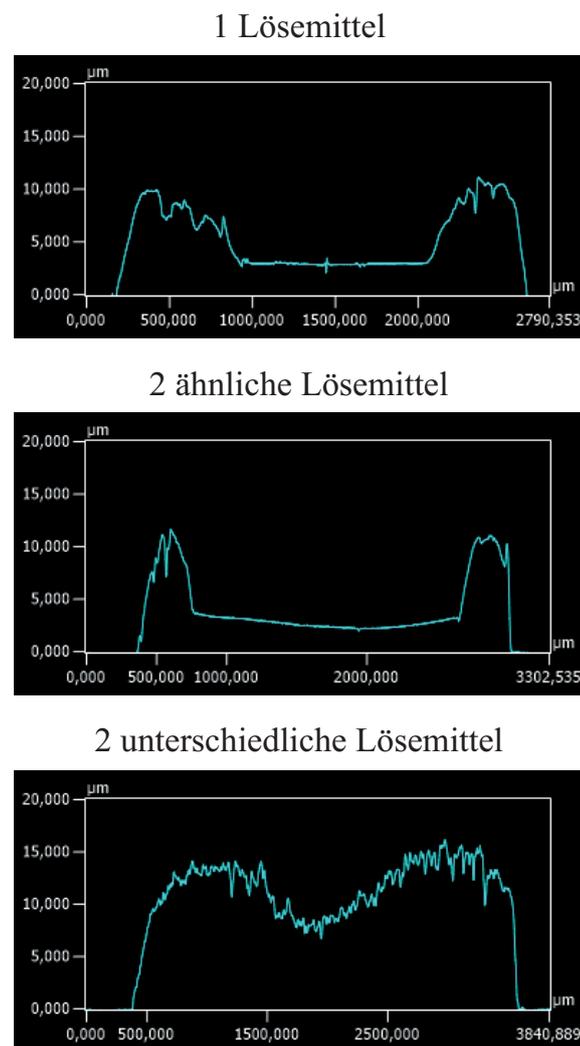
### 9.1 Coffee-Stain-Effekt

Deegan[33] konnte nachweisen, dass für die Entstehung eines Coffee-Stain-Effekts drei Bedingungen erfüllt sein müssen:

1. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  muss größer Null sein,
2. die Kontaktlinie ist pinned (PCL),
3. das Lösemittel verdunstet.

Diese drei Bedingungen treten während der Trocknung von Modelltinten auf Basis eines Lösemittels (Butanol, Ethylenglycol, 1-Methoxy-2-propanol) sowie bei der Trocknung der Modelltinten auf Basis von zwei vergleichbaren

Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) (1-Methoxy-2-propanol:Butanol, Isophorone:Xylol) auf. Das Ergebnis ist ein stark ausgeprägtes M-Profil. Die Kontaktlinie aller Messungen ist pinned, die Lösemittel verdunsten und der Kontaktwinkel  $\Theta$  ist größer Null. Ein nach außen gerichteter Kapillarstrom kann entstehen und den Farbstoff nach außen transportieren.

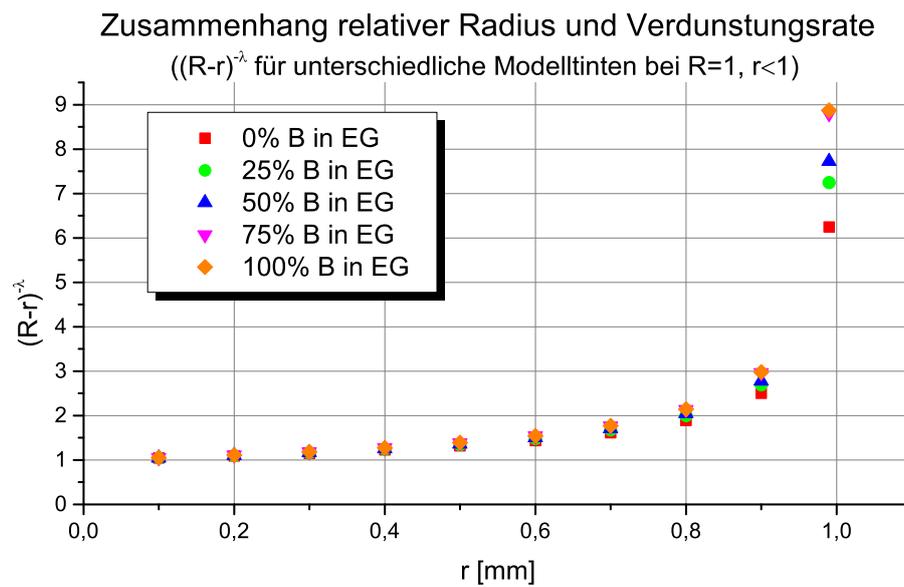


**Abbildung 9.1:** Die drei M-Profile resultierend aus unterschiedlichen Modelltinten. Das M-Profil der Modelltinte basierend auf unterschiedlichen Lösemitteln zeigt eine abgeschwächte Form des M-Profils. Das Verhältnis zwischen minimaler und maximaler Schichtdicke ist geringer, die Flanken sind weniger steil.

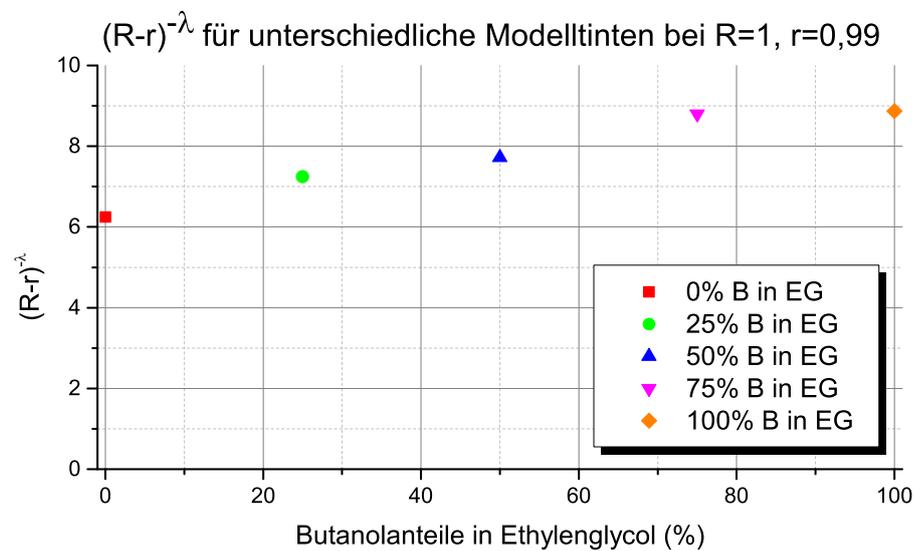
Auch Messungen der Modelltinte mit abweichenden Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 20 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$ ) (Butanol:Ethylenglycol, 1-Methoxy-2-propanol:Ethylenglycol, Butanol:Dimethyl-formamid) zeigen ein M-Profil, welches aber nicht ganz so stark ausgeprägt ist wie bei den anderen Modelltintenvariationen. Das Verhältnis zwischen minimaler und maximaler Schichtdicke ist geringer und die Flanken sind im Verhältnis weniger steil (siehe Abbildung 9.1). So beträgt der Abstand zwischen Flanke und Tal in der Abbildung für die Modelltinte auf Basis von einem Lösemittel und zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) bei einer maximalen Höhe von  $10\mu\text{m}$  ungefähr  $8\mu\text{m}$  und bei der Modelltinte auf Basis von zwei abweichenden Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 20 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$ ) bei einer maximalen Höhe von  $15\mu\text{m}$  ungefähr  $4\mu\text{m}$ .

In Kapitel 3 auf Seite 33 wird die Annahme von Deegan erläutert, dass die Verdunstungsrate  $J$  abhängig vom relativen Abstand zum Zentrum und vom Kontaktwinkel  $\Theta$  ist. In Abbildung A.1 sind die unterschiedlichen Butanol-Ethylenglycoltinten hinsichtlich  $(R-r)^{-\lambda}$  mit  $R=1$  über den relativen Radius  $r$  aufgetragen. Demnach prägt sich das M-Profil stärker aus, je geringer der Kontaktwinkel  $\Theta$  der Flüssigkeit auf dem Substrat ist. Für die Butanol-Ethylenglycol-Modelltintenreihe ergibt sich daraus, dass je mehr Butanol und somit geringer der Kontaktwinkel  $\Theta$  ist, das M-Profil stärker ausgeprägt sein sollte. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  von Butanol auf Glas beträgt  $9^\circ$ . Der Kontaktwinkel  $\Theta$  von Ethylenglycol auf Glas beträgt  $30^\circ$ . (siehe Abbildung 9.3).

Die Messungen aus Kapitel 8 ab Seite 111 zeigen jedoch ein umgekehrtes Verhalten der M-Profil-Ausprägung bei der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte bei "75% B in EG" (Kontaktwinkel  $\Theta$  auf Glas:  $9^\circ$ ), "50% B in EG" (Kontaktwinkel  $\Theta$  auf Glas:  $18^\circ$ ) und "25% B in EG" (Kontaktwinkel  $\Theta$  auf Glas:  $22^\circ$ ). So zeigt "75% B in EG" mit den höchsten Anteilen an Butanol ein Berg-Profil, "50% B in EG" ein gleichmäßiges Profil und "25% B in EG" mit den geringsten Anteilen an Butanol ein M-Profil. Die Annahme von Deegan, kann hier somit nicht bestätigt werden und es kann angenommen werden, dass ein weiterer Faktor zum Coffee-Stain-Effekt die Trocknung beeinflusst.



**Abbildung 9.2:**  $(R - r)^{-\lambda}$  mit  $R=1$  ist am größten, wenn  $r$  gegen  $R$  geht. In der Fläche ist die Verdunstungsrate sehr gering.

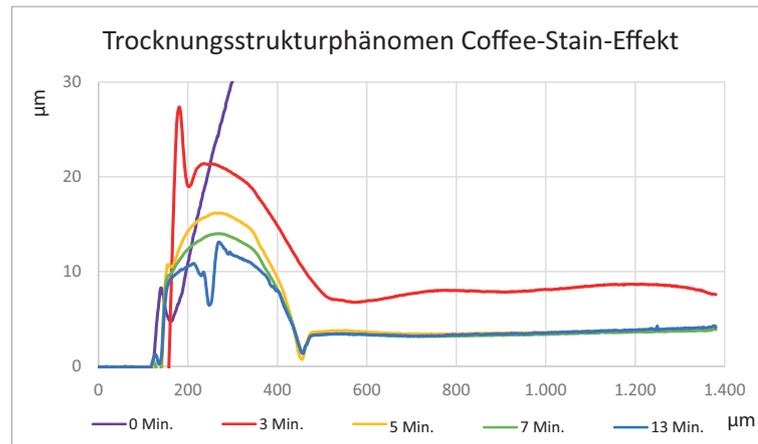


**Abbildung 9.3:** Nach Deegan und der Annahme, dass die Verdunstungsrate  $J$  abhängig des relativen Abstands zum Zentrum und des Kontaktwinkels  $\Theta$  abhängig ist, sollte sich das  $M$ -Profil mit hohen Anteilen Butanol stärker ausprägen als mit Ethylenglycol.

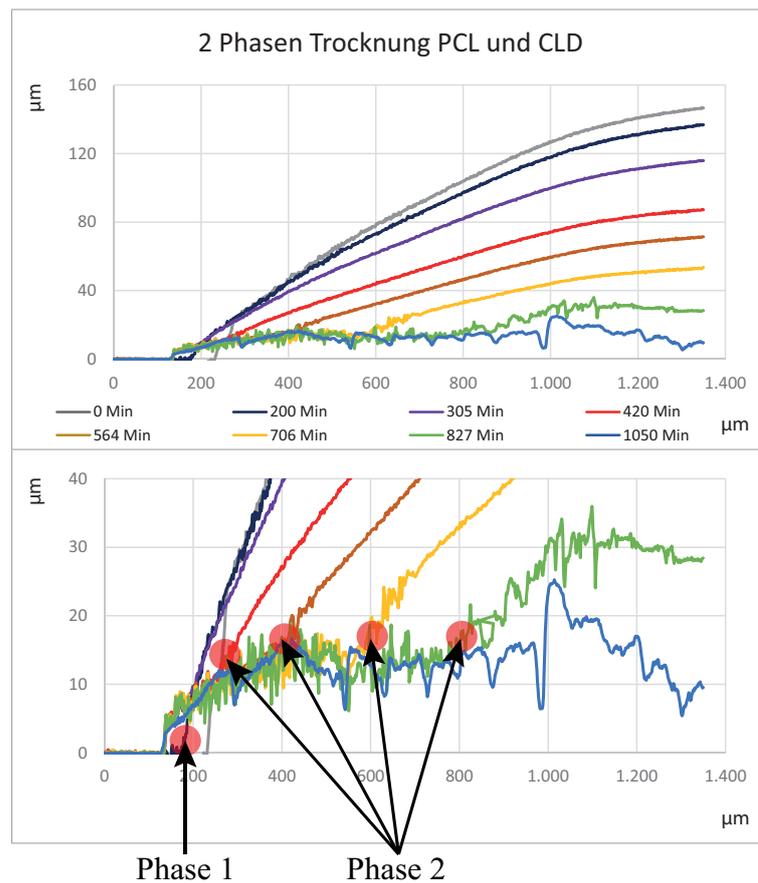
Bei den experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit entsteht das M-Profil bei Modelltinten mit hohem Anteil eines im Verhältnis langsam verdunstenden Lösemittels mit relativ hoher Siedetemperatur  $T$  (Ethylenglycol oder Dimethylformamid) und wenigen Anteilen eines im Vergleich schnell verdunstenden Lösemittels mit relativ niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  (Butanol, 1-Methoxy-2-propanol). Bei dieser Kombination an Lösemitteln konnte gezeigt werden, dass zwei unterschiedliche Phasen der PCL und DCL existieren. In der ersten Phase bewegt sich die Kontaktlinie nicht. In dieser Zeit sind die oben genannten Bedingungen von Deegan (Kontaktwinkel  $\Theta$  größer Null, die Kontaktlinie ist pinned, das Lösemittel verdunstet) erfüllt und ein nach außen gerichteter Kapillarstrom kann entstehen. In einer zweiten Phase beginnt die Drei-Phasen-Kontaktlinie sich zu bewegen. Eine CLD ist messbar. In dieser Phase ist die nach außen gerichtete Kapillarströmung nicht dominant und der Farbstoff fließt nicht länger nach außen. Dadurch ist das M-Profil nicht so stark ausgeprägt.

In Abbildung 9.4 ist beispielhaft die Entstehung eines M-Profils mit PCL von Butanol aus Kapitel 8.1 auf Seite 112 und in Abbildung 9.5 die Entstehung des M-Profils in zwei Phasen von "25% B in EGäus Kapitel 8.3 auf Seite 121 dargestellt. Die unterschiedlichen Trocknungsstrukturphänomene sind sichtbar. Während sich in Abbildung 9.4 die Drei-Phasen-Kontaktlinie nicht bewegt, ist die CLD in Abbildung 9.5 sichtbar.

Die Ergebnisse stimmen somit mit dem Stand der Forschung überein.



*Abbildung 9.4: Querschnitt eines Tropfens zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Trocknung. Entstehung eines M-Profiles. Es existiert eine PCL.*



*Abbildung 9.5: Querschnitt eines Tropfens zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Trocknung. Entstehung eines M-Profiles. Es existiert eine CLD.*

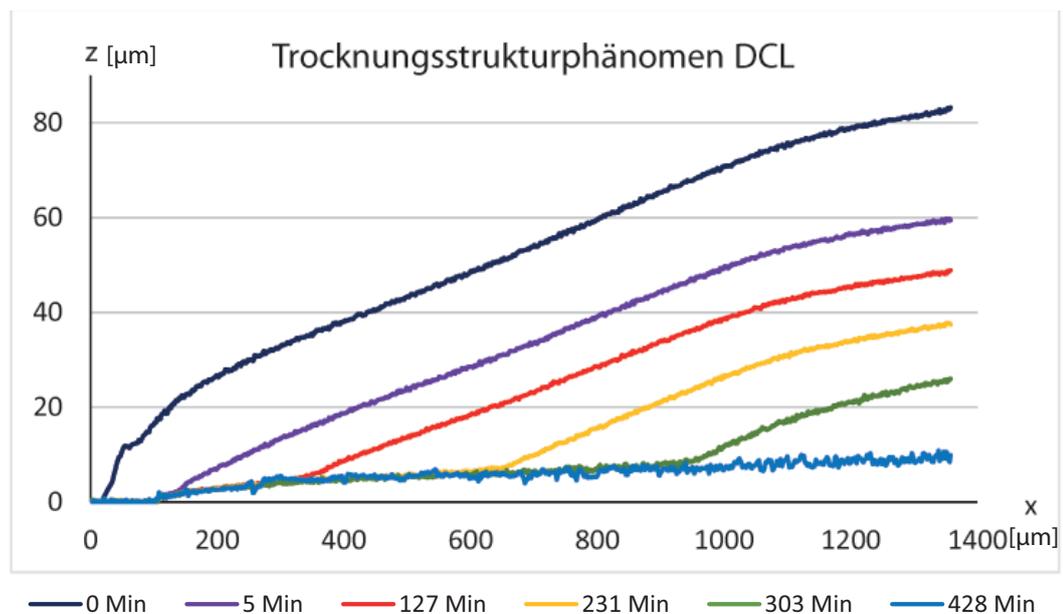
## 9.2 Einflüsse bestimmter Lösemittelgemische auf die Pinned und Depinned Kontaktlinie

Durch die neue Messmethode kann die Bewegung der Drei-Phasen-Kontaktlinie gemessen werden. Im Gegensatz zu anderen Messmethoden können Abstände sehr genau bestimmt werden. **Während es mit bisherigen Messmethoden schwierig war trocknende Strukturen hinsichtlich des Trocknungsstrukturphänomens zu untersuchen, können nun Abstände zwischen der Drei-Phasen-Kontaktlinie zum Zeitpunkt 0 der Trocknung und während der Trocknung gemessen werden.** Das Pinningverhalten der Modelltinte auf Basis eines verhältnismäßig schnell verdunstenden Lösemittels mit relativ niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  und eines im Vergleich langsam verdunstenden Lösemittels mit relativ hoher Oberflächenspannung  $\sigma$  gibt neue Erkenntnisse zum Trocknungsstrukturphänomen PCL/DCL.

Das Pinning oder Depinning einer Kontaktlinie einer Flüssigkeit auf einem Substrat wird in der Literatur auf die Kontaktwinkelhysterese zurückgeführt. Dabei ist die Kontaktwinkelhysterese abhängig von der Oberflächenrauheit. Je rauer ein Substrat ist, desto mehr Kontaktwinkel  $\Theta$  kann eine Flüssigkeit annehmen und desto größer ist die Kontaktwinkelhysterese. Wie gut eine Flüssigkeit auf einem Substrat gleiten kann und ob sich eine Kontaktwinkelhysterese ausbildet, ist somit laut Literatur abhängig vom Substrat. In den in Kapitel 9 vorgestellten Messungen werden die Modelltinten auf Glas, Glas mit einer Goldschicht, Si-Wafer und Wafer mit einer Goldschicht pipettiert. Diese Substrate besitzen eine Rauigkeit  $Sa$  zwischen  $0,15\mu m$  bis  $0,2\mu m$  und sind damit für reale Oberflächen relativ glatt und zeigen ein annähernd spiegelndes Reflexionsverhalten. Die Kontaktwinkelhysterese der Grundsubstrate Glas und Si-Wafer liegen bedingt durch die niedrige Rauigkeit  $Sa$  bei  $25^\circ$  und  $15^\circ$  und werden - verglichen zu der Randwinkelhysterese von  $60^\circ$  - vom rauen Glassubstrat als gering eingestuft (siehe Kapitel 6.3 auf Seite 89). Die Ergebnisse zeigen, dass das Trocknungsstrukturphänomen PCL/DCL unabhängig von den Kontaktwinkeln  $\Theta$  der vier Substrate ist. Jedoch zeigen unterschiedliche Lösemittelgemische unterschiedliche Trocknungsstrukturphänomene, die sich nicht auf die Randwinkelhysterese zurückführen lassen. Besonders deutlich wird dies

bei der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte. Während die reinen Lösemittel auf den unterschiedlichen Substraten einen Coffee-Stain-Effekt bedingt durch PCL zeigen, zeigen die verschiedenen Mischverhältnisse eine DCL und eine CLD. Es kann somit angenommen werden, dass das Gleiten der Modelltinten auf dem Substrat durch die Lösemittelkombination maßgeblich bestimmt wird. Bedingt durch die Annahmen, dass ein kritischer Kontaktwinkel  $\Theta_{krit}$  existiert [109] und dass die Lösemittelgemische hinsichtlich der Eigenschaften vorerst eher den Parametern des im Verhältnis schnell verdunstenden Lösemittels entsprechen und mit zunehmender Trocknungszeit dem verhältnismäßig langsam verdunstenden Lösemittel ähneln [118], kann eine Hypothese entworfen werden.

In Abbildung 9.6 ist die CLD von Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG" dargestellt. Die Übereinanderlagerung der einzelnen Profile zeigt, dass der Kontaktwinkel  $\Theta$  während der DCL konstant ist.



**Abbildung 9.6:** Überlagerte Trocknungsprofile über die Zeit zeigen die CLD über die Zeit. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  ist konstant, der Radius der flüssigen Schicht wird kleiner.

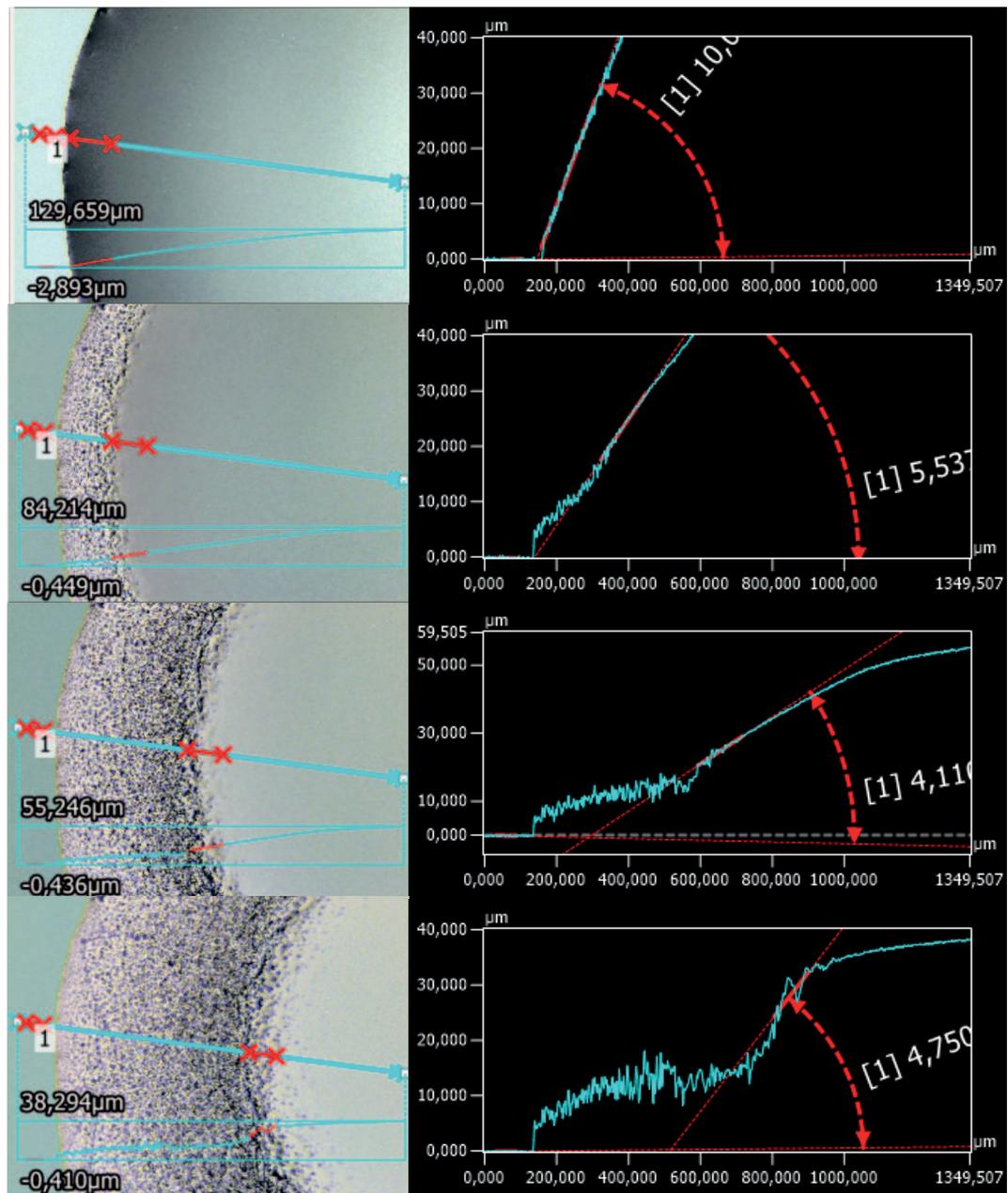
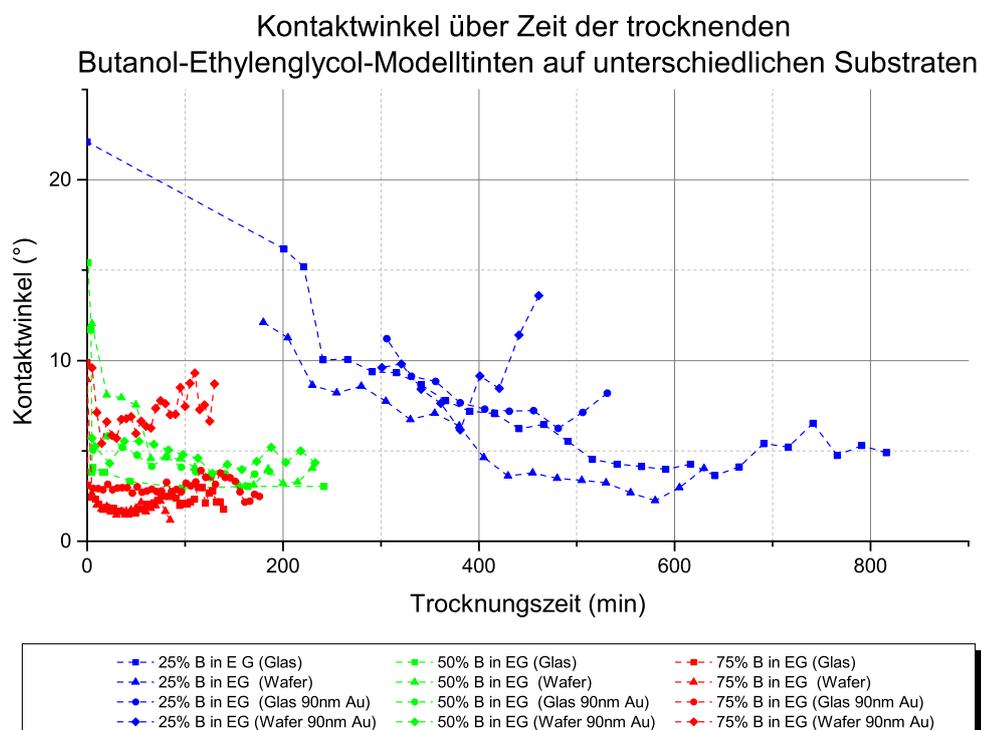


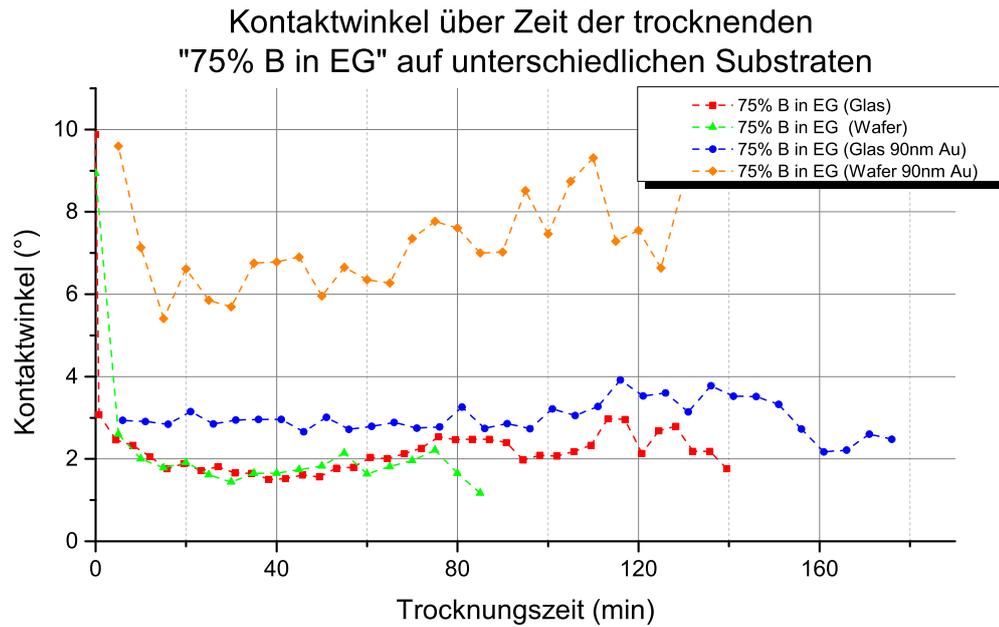
Abbildung 9.7: Winkelmessung im MultiFileAnalyzer. Die Herausforderung ist die Positionierung des Winkels an der Drei-Phasen-Kontaktlinie.

In Abbildung 9.7 sind die ermittelten Randwinkel abgetragen. Es ist sichtbar, dass eine genaue Winkelmessung eine Herausforderung darstellt, da aufgrund der trockenen Farbschicht nicht ganz eindeutig ist, wie die Steigung an dem Punkt der Drei-Phasen-Kontaktlinie ist. Eine Winkelmessung stellt somit eine grobe Abschätzung dar. Die Winkel der unterschiedlichen

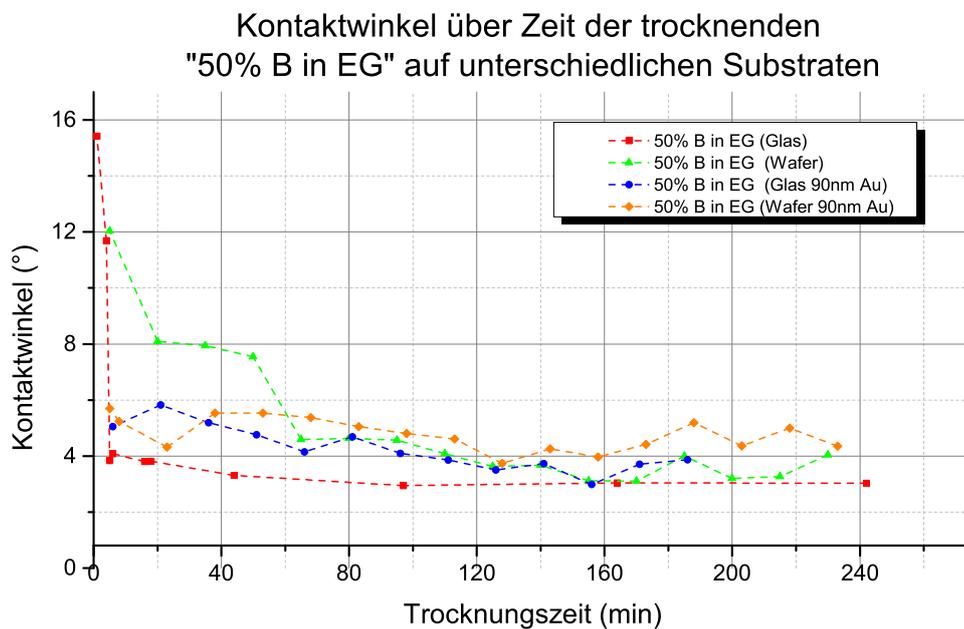
Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf unterschiedlichen Substraten wurden gemessen. Dabei zeigen die Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten "75% B in EG" (Abbildung 9.9) und "50% B in EG" (Abbildung 9.10) einen annähernd konstanten Kontaktwinkel  $\Theta$  über die Trocknungszeit. Abweichend davon ist der Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG" (Abbildung 9.11) nicht konstant. Aufgrund des fehlenden Messsignals (siehe 5.4.3 auf Seite 74) in Phase 1 der Trocknung, kann vor Beginn der CLD kein Winkel der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG" ermittelt werden. Daher kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Steigung zwischen Phase 1 und Phase 2 abweicht.



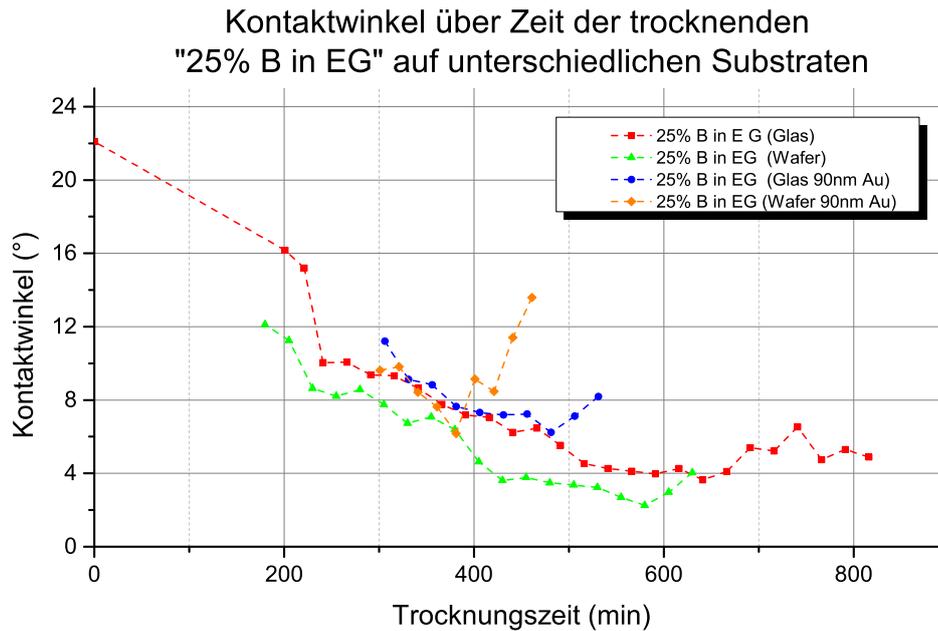
**Abbildung 9.8:** Übersicht der Kontaktwinkel  $\Theta$  der unterschiedlichen Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten



*Abbildung 9.9: Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Kontaktwinkel  $\Theta$  sind annähernd konstant über die Trocknungszeit.*



*Abbildung 9.10: Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Kontaktwinkel  $\Theta$  sind annähernd konstant über die Trocknungszeit.*



**Abbildung 9.11:** Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Kontaktwinkel  $\Theta$  sind nicht konstant über die Zeit.

### Hypothese zur Interpretation der experimentellen Befunde

Bei Lösemittelgemischen mit einem verhältnismäßig schnell verdunstenden Lösemittel mit relativ niedriger Oberflächenspannung  $\sigma_{L_1}$  und einem verhältnismäßig langsam verdunstenden Lösemittel mit relativ hoher Oberflächenspannung  $\sigma_{L_2}$  verändert sich die Oberflächenspannung  $\sigma$  während der Trocknung über die Zeit. Dadurch verändert sich auch der minimale Kontaktwinkel  $\Theta$  über die Zeit.

Zu Beginn der Trocknung sind die Lösemittleigenschaften von  $L_1$  dominant. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  ist verhältnismäßig gering und die Flüssigkeit bildet einen verhältnismäßig niedrigen Kontaktwinkel  $\Theta$  aus.

$L_1$  verdunstet wesentlich schneller als  $L_2$ . Mit zunehmender Trocknungszeit steigt die Oberflächenspannung  $\sigma$  und die Verdunstungsrate  $J$  des Lösemittelgemischs nimmt ab, da mehr Anteile an  $L_1$  als  $L_2$  verdunstet sind. Somit nimmt auch der minimale Kontaktwinkel  $\Theta$  zu. Unterschreitet der Kontaktwinkel  $\Theta$  während der Trocknung den minimalen Kontaktwinkel  $\Theta$ , so fängt die Drei-Phasen-Kontaktlinie an zu wandern.

Abhängig vom Mischverhältnis beginnt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie

zu verschieben. Bei hohen Anteilen  $L_1$  verschiebt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie direkt zu Beginn der Trocknung. Bei hohen Anteilen  $L_2$  stellt sich ein größerer Kontaktwinkel  $\Theta$  als bei hohen Anteilen von  $L_1$  ein.

Bei großen Kontaktwinkeln  $\Theta$  trocknet die Flüssigkeit in zwei Phasen. In der ersten Phase geht die Volumenabnahme ausschließlich mit einer Höhenabnahme einher. Wenn ein minimaler Kontaktwinkel  $\Theta$  erreicht ist, beginnt Phase 2 und die Drei-Phasen-Kontaktlinie fängt an sich zu verschieben.

Abhängig von der Geschwindigkeit der DCL entstehen unterschiedliche Trocknungsprofile. Eine Abstimmung des Mischverhältnisses kann somit genutzt werden, um eine gleichmäßige Schicht zu erzeugen.

**Die Messergebnisse zeigen, dass die Modelltinten abhängig von dem Lösemittelgemisch auf dem Substrat gleiten. Eine DCL kann somit nicht nur durch Kontaktwinkelhysterese erzeugt werden.** Die vorgestellte These sollte allerdings hinsichtlich des Kontaktwinkels  $\Theta$ , ab dem die erste Phase in die zweite Phase übergeht, validiert werden. Die optimale Kombination an Lösemitteln mit einem verhältnismäßig schnell verdunstenden Lösemittel mit relativ niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  und einem verhältnismäßig langsam verdunstenden Lösemittel mit relativ hoher Oberflächenspannung  $\sigma$  kann eingesetzt werden, um bewusst eine DCL hervorzurufen. **Durch die Mischverhältnisse lässt sich die Geschwindigkeit der CLD-Zunahme steuern. Eine Vergleichmäßigung der Schichtdicke kann so erreicht werden.**

# Kapitel 10

## Zusammenfassung

Im Allgemeinen ist das Ziel von Inkjet-Anwendungen im Bereich des Funktionalen Druckens eine möglichst gleichmäßige Schichtdicke der getrockneten Tinten zu erzielen. Der Stand der Forschung zeigt, dass viele Ansätze dieses Ziel zu erreichen nicht für den Inkjet-Druck praktikabel sind.

Inkjet Anwendungen setzen niedrig viskose Tinten voraus. Für Anwendungen des Funktionalen Druckens werden zudem Tinten mit hohen Anteilen von Lösemittel eingesetzt. Die Trocknung der Tinten erfolgt häufig vollständig oder teilweise durch Verdunstung der Lösemittel. Der Volumenanteil der Lösemittel in den eingesetzten Tinten liegt meist bei über 90%. Diese hohen Anteile führen zu relativ langen Trocknungszeiten im Bereich mehrerer Sekunden bis Minuten. Eine Beschleunigung der Verdunstung durch thermische Energie ist aufgrund von meist sehr temperatursensitiven Substraten kaum möglich. Aufgrund der niedrigen Viskosität  $\eta$  können konvektive Bewegungen in der Flüssigkeit entstehen, die dispergierte Partikel transportieren. Dabei sind häufig drei charakteristische räumliche Anlagerungen dieser Partikel zu beobachten. Diese lassen sich aufgrund der charakteristischen Querschnittsprofile als M-Profil, Berg-Profil und Dome-Profil klassifizieren. Der gewünschte Verlauf der Schichtdicke stellt eine gleichmäßige Partikelschicht über die komplette benetzte Fläche. Dies entspricht dem Dome-Profil. Beobachtungen zeigen jedoch häufig zwei unterschiedliche Trocknungsstrukturphänomene: Agglomerationen am Rand der getrockneten Schicht, das M-Profil, oder Agglomerationen im Zentrum der getrockneten Schicht, das Berg-Profil. Dabei wird in dieser Arbeit gezeigt,

dass sich während der Trocknung zwei unterschiedliche Trocknungsszenarien, nämlich eine Phase mit unbeweglicher Kontaktlinie genannt PCL (Pinned Contact Line) und eine Phase mit Bewegung der Kontaktlinie genannt DCL (Depinned Contact Line), unterscheiden lassen. Während einer PCL entstehen die Agglomerate vornehmlich am Rand durch eine höhere Verdunstungsrate  $J$  der Lösemittel an der Drei-Phasen-Kontaktlinie statt im Zentrum. Um das verdunstete Volumen zu kompensieren, kann eine Kapillarströmung von innen nach außen entstehen, die Feststoffe transportiert. Diese Feststoffe agglomerieren am Rand und führen dort zu Schichtdickenerhöhungen. Die so durch die Kapillarströmung entstehenden Trocknungsstrukturen werden in der Literatur auch Coffee-Stain-Effekt genannt. Abweichend davon können Agglomerate auch im Zentrum durch einen umgekehrten Fluidstrom durch Gradienten der Oberflächenspannung  $\sigma$  vom Rand in das Flüssigkeitsinnere eines Tropfens entstehen. Die durch die Gradienten ausgelösten Strömungen werden Marangoni Konvektion genannt. Eine weitere Möglichkeit für Feststoffagglomeration im Zentrum kann eine Verschiebung der Drei-Phasen-Kontaktlinie von außen nach innen (DCL) sein. Um ein besseres Verständnis für die Trocknungsvorgänge von langsam trocknenden und niederviskosen Fluiden zu erlangen, wurde eine neue Messmethode zur zeitaufgelösten Erfassung von Trocknungsstrukturen entwickelt. Die Basis bildet ein 3D-Laserscanning-Mikroskop, welches eine ausreichende Ortsauflösung zur Messung der Oberflächenstrukturen berührungslos ermöglicht. Erweitert wurde die Mikroskopmessung mit einer Makro-Skript-Software, so dass eine Reihenmessung automatisch erfolgen konnte. Die einzelnen Bilder wurden anschließend unterschiedlich hinsichtlich Profilmessung und Abstandsmessungen ausgewertet. Die Zusammenführung der Mikroskop-Bilder, 3D-Bilder oder der Profile zu einem Video geben neue visuelle Eindrücke der Trocknungsstrukturphänomene.

Zur Untersuchung der unterschiedlichen Trocknungsstrukturphänomene wurden drei unterschiedliche Modelltinten entwickelt. Eine Modelltinte auf Basis eines Lösemittels, eine Modelltinte auf Basis von zwei vergleichbaren Lösemitteln bezogen auf Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1 \text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) sowie eine Modelltinte auf Basis von zwei stark abweichenden Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 20 \text{ mN/m}$ )

und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$ ). Dabei enthält die letzte Modelltinte ein verhältnismäßig schnell verdunstendes Lösemittel mit relativ niedriger Oberflächenspannung  $\sigma$  und ein verhältnismäßig langsam verdunstendes Lösemittel mit relativ hoher Oberflächenspannung  $\sigma$ . Die unterschiedlichen Modelltinten wurden auf vier unterschiedlichen Substraten pipettiert, die unterschiedliche Benetzbarkeiten aufweisen. Die Substrate basieren auf Glas und Si-Wafer und besitzen eine verhältnismäßig glatte Oberfläche, so dass eine möglichst geringe Kontaktwinkelhysterese ausgebildet werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die beobachteten Trocknungsstrukturphänomene stark abhängig von der jeweiligen Lösemittelkombination sind. Während die Modelltinten auf Basis eines Lösemittels und auf Basis von zwei vergleichbaren Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 1\text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ ) einen Coffee-Stain-Effekt zeigen, zeigen die Modelltinten auf Basis von zwei stark abweichenden Lösemitteln hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  ( $\Delta\sigma \approx 20\text{ mN/m}$ ) und Siedetemperatur  $T$  ( $\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$ ) eine bewegliche Kontaktlinie, genannt DCL. Die DCL kann durch die neue Messmethode gut erfasst werden. Da die Drei-Phasen-Kontaktlinie während der Bewegung einen trockenen Film zurücklässt, ist der Rückschluss auf eine DCL im trockenen Zustand nicht möglich. Der Abstand zwischen der Drei-Phasen-Kontaktlinie zum Startzeitpunkt der Trocknung und zur Trocknungszeit wurde als neue Messgröße CLD (Contact-Line-Distance) eingeführt. Mittels der CLD kann beschrieben werden, wann die DCL einsetzt und die Geschwindigkeit der DCL bestimmt werden. Es können somit unterschiedliche Stadien der Trocknung dokumentiert werden.

Diese Arbeit verwendet als Grundmodelltinte eine Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte, die an einer käuflichen Kupfertinte angelehnt entwickelt wurde. Das charakteristische Höhenprofil der getrockneten Kupfertinte zeigt hohe Partikelagglomerationen im Zentrum der gedruckten Fläche. Die Auswertung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte mit unterschiedlichen Mischverhältnissen zeigt unterschiedliche Profilformen. Je größer der Anteil an Butanol ist, desto eher prägt sich ein Berg-Profil aus. Je mehr Anteile an Ethylenglycol in der Tinte ist, desto eher prägt sich ein M-Profil aus. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei der Ausprägung des M-Profils die Trocknung in zwei Phasen geschieht. In der ersten Phase existiert eine PCL. In dieser Zeit kann sich ein

Coffee-Stain-Effekt ausbilden. In der zweiten Phase existiert eine DCL. Bedingt durch die DCL stoppt die Kapillarströmung nach außen und der Coffee-Stain-Effekt fällt nicht so stark aus, wie bei reinen Coffee-Stain-Effekten ohne DCL. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass für die Berg-Struktur eine Marangoni Konvektion nicht das dominante Trocknungsstrukturphänomen ist. Je nachdem wie die Lösemittel für die Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte kombiniert werden, zeigen sich Unterschiede im Pinning, welches die Ursache für die unterschiedlichen Höhenprofile ist. Im Gegensatz zu dem bisherigen Stand der Forschung kann gezeigt werden, dass die Kontaktwinkelhysterese nicht der dominante Part des Pinnings und Depinnings ist. Diese Ergebnisse erweitern den Stand der Forschung und geben neue Erkenntnisse, wie durch die geeignete Wahl des Lösemittels die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke beeinflusst werden kann.

# Kapitel 11

## Ausblick

Die neue Messmethode kann eingesetzt werden, um Trocknungsstrukturen zu beobachten. Dabei besitzen die Messergebnisse eine hohe Ortsauflösung, so dass Abstände und Profile während der Trocknung sehr genau bestimmt werden können. Dies ergibt besonders neue Einsichten für die PCL. Das Pinning und Depinning von Lösemittelgemischen mit unterschiedlichen Eigenschaften hinsichtlich Oberflächenspannung  $\sigma$  und Verdunstungsrate  $J$  kann effektiv eingesetzt werden, um eine Schicht zu vergleichmäßigen. Grenzen zeigt die Messmethode bei der Messung von Kontaktwinkeln  $\Theta$ . Die Arbeitshypothese, dass der kritische Kontaktwinkel  $\Theta$  während der Trocknungszeit größer wird und somit ein Depinning der Drei-Phasen-Kontaktlinie entsteht, muss noch überprüft werden. Da die Messungen von trocknenden Strukturen sehr zeitaufwändig sind und die auszuwertenden Datenmengen sehr umfangreich sind, konnte die Theorie im Laufe dieser Arbeit nicht validiert werden. Da das kontrollierte Pinning und Depinning der Kontaktlinie jedoch eine Chance ist, eine Schicht gleichmäßig zu trocknen, sollte die Validierung erfolgen. Die Messung des Kontaktwinkels  $\Theta$  mittels 3D-Laserscanning-Mikroskopie ist möglich. Da jedoch kein Fitting der Tropfenform vorgenommen werden kann, wie beim Kontaktwinkelmessgerät, ist die genaue Bestimmung des Winkels aufgrund der Krümmung der Flüssigkeit kompliziert. Jedoch können die Profildaten der Flüssigkeit als csv-Datei exportiert werden. Über die Simulation der Tropfenkontur könnte der genaue Winkel bestimmt werden.

# Anhang A

## Abhängigkeit der Verdunstungsrate vom relativen Abstand zum Zentrum und zum Kontaktwinkel

In Tabelle A.1 ist die Abhängigkeit der Verdunstung zum relativen Abstand zum Zentrum aufgelistet.

r	Kontaktwinkel				
	0°	5°	10°	45°	90°
0,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0
0,2	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0
0,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0
0,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0
0,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0
0,6	1,6	1,5	1,3	1,1	1,0
0,7	1,8	1,7	1,4	1,2	1,0
0,8	2,2	2,0	1,6	1,3	1,0
0,9	3,1	2,6	2,0	1,4	1,0
0,99	9,9	6,9	4,1	1,9	1,0

*Tabelle A.1:  $(R - r)^{-\lambda}$  mit  $R=1$  für unterschiedliche Kontaktwinkel*

In Tabelle A.2 ist die Abhängigkeit der Verdunstung zum Kontaktwinkel am Rand der Fläche aufgelistet.

Kontaktwinkel [°]	$(R - r)^{-\lambda}$ mit $R=1$ und $r=0,99$
0	10,0
5	9,36297
10	8,73263
15	8,11037
20	7,49771
25	6,89628
30	6,3078
35	5,73415
40	5,17725
45	4,63918
50	4,12206
55	3,62809
60	3,15951
65	2,71853
70	2,30732
75	1,92794
80	1,58223
85	1,27175
90	0,99767

*Tabelle A.2:  $(R - r)^{-\lambda}$  mit  $R=1$  und  $r=0,99$  für unterschiedliche Kontaktwinkel*

# Anhang B

## Lösemittelübersicht

Übersichtstabelle der Oberflächenspannung  $\sigma$  über die Siedetemperatur unterschiedlicher Lösemittel (siehe Tabelle B.2).

Lösemittel	Oberflächenspannung [mN/m] $\sigma$	Siedetemperatur [°C]
Aceton	23,7	56,2
Acetonitril	29,04	81,6
Anilin	42,12	184
Anisol	35	155,4
Benzol	28,22	80,1
Benzonitril	38,79	190,7
Brombenzen	36	156
Butanol	24,93	117,6
Chinolin	45	238
Chloroform	27,1	61,7
Diethylenglycol	48,5	244,3
Diethylether	17,06	34,5
Dimethyl- acedamid	34	165

**Tabelle B.1:** Übersichtstabelle der Oberflächenspannung  $\sigma$  über die Siedetemperatur unterschiedlicher Lösemittel. Teil 1

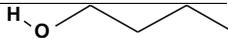
Lösemittel	Oberflächenspannung $\sigma$ [mN/m]	Siedetemperatur [°C]
Dimethyl-formamid	36,42	153
Dioxan	36,9	101
Essigsäure-anhydrid	31,93	139,5
Essigsäure-ethylester	24	77,06
Ethanol	21,97	78,3
Ethylendichlorid	32,2	83,5
Ethylenglycol	47,3	197
Ethylenglycol- dimethylether	24	84
Formamid	58,35	210,5
Hexan	17,89	68
Isophorone	32	215,32
Isopropanol	20,93	82,3
Methanol	22,07	64,7
1-Methoxy-2-propanol	27,7	120
3-Methyl-1-butanol	24,77	130,5
Methylenchlorid	28,2	40
Methylenethylketon	24,6	79,6
Nitrobenzol	46,34	210,8
Nitromethan	37,19	100,8
Propanol	23,75	97,2
Schwefelkohlenstoff	32,25	46,3
Sulfolan	35,5	285
Tetrachlorethen	31,74	121
Tetrachlorkohlenstoff	28	76,5
Tetrahydrofuran	26,4	66
Toluol	28,93	110,6
Trichlorethylen	29,3	87
Triethylamin	20,7	89,3
Xylol	28	138
Wasser	72,75	100

**Tabelle B.2:** Übersichtstabelle der Oberflächenspannung  $\sigma$  über die Siedetemperatur unterschiedlicher Lösemittel. Teil 2

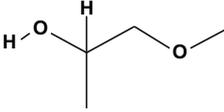
# Anhang C

## Parameter der Modelltinte

### C.1 Daten der Lösemittel

	Zeichen	Einheit	n-Butanol
Alternative Bezeichnung in der Arbeit			Butanol/B
CAS-Nummer			71-36-3
Summenformel			C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
Molekülaufbau			
Molare Masse		g/mol	74,12
Dichte	$\rho$	g/cm	0,81
Siedepunkt		°C	117,6
Schmelzpunkt		°C	-88,6
Flammpunkt		°C	29
Verdunstungsrate	E	Buthylacetat=1	0,5
Verdunstungszahl nach DIN 53170	VD	Ether=1	33
Viskosität (25°C)	$\eta$	mPas	2,54
Oberflächenspannung (25°C)	$\sigma$	mN/m	24,93
Funktionale Gruppe			Alkanol

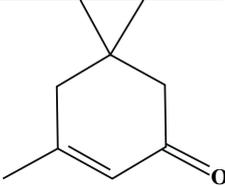
*Tabelle C.1: Stoffdaten von n-Butanol[2] [96]*

	Zeichen	Einheit	1-Methoxy-2-propanol
Alternative Bezeichnung in der Arbeit			MP
CAS-Nummer			107-98-2
Summenformel			C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
Molekülaufbau			
Molare Masse		g/mol	90,12
Dichte	$\rho$	g/cm	0,92
Siedepunkt		°C	120
Schmelzpunkt		°C	-97
Flammpunkt		°C	31
Verdunstungsrate	E	Buthylacetat=1	1
Verdunstungszahl nach DIN 53170	VD	Ether=1	
Viskosität (20°C)	$\eta$	mPas	1,8
Oberflächenspannung (25°C)	$\sigma$	mN/m	27,7
Funktionale Gruppe			
Notizen			Lösemittel wird in Farben und Tinten eingesetzt, sowie in der Textilbranche und für Malfarben

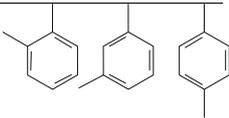
*Tabelle C.2: Stoffdaten von 1-Methoxy-2-propanol [97]*

	Zeichen	Einheit	Ethylenglycol
Alternative Bezeichnung in der Arbeit			EG
CAS-Nummer			107-21-1
Summenformel			C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Molekülaufbau			
Molare Masse		g/mol	62,07
Dichte	$\rho$	g/cm	1,11
Siedepunkt		°C	197,4
Schmelzpunkt		°C	-13
Flammpunkt		°C	111
Verdunstungsrate	E	Buthylacetat=1	0,01
Verdunstungszahl nach DIN 53170	VD	Ether=1	
Viskosität (25°C)	$\eta$	mPas	21
Oberflächenspannung (25°C)	$\sigma$	mN/m	47,3
Funktionale Gruppe			Alkohol (Diol) und Ether
Notizen			Lösemittel in Inkjettinten, Druckfarben, Stempelfarben, in Stiften und in der Kunststoffindustrie,

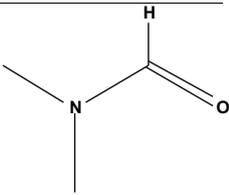
*Tabelle C.3: Stoffdaten von Ethylenglycol [98] [3]*

	Zeichen	Einheit	Isophorone
Alternative Bezeichnung in der Arbeit			I
CAS-Nummer			78-59-1
Summenformel			C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O
Molekülaufbau			
Molare Masse		g/mol	138,21
Dichte	$\rho$	g/cm	0,93
Siedepunkt		°C	215,32
Schmelzpunkt		°C	-8,1
Flammpunkt		°C	84
Verdunstungsrate	E	Buthylacetat=1	
Verdunstungszahl nach DIN 53170	VD	Ether=1	230
Viskosität (25°C)	$\eta$	mPas	2,62
Oberflächenspannung (25°C)	$\sigma$	mN/m	32
Funktionale Gruppe			Keton (Enon)
Notizen			Lösemittel für Lacke, Farben und Klebstoffen

*Tabelle C.4: Stoffdaten von Isophorone[4][18]*

	Zeichen	Einheit	Xylol (Isomergemisch)
Alternative Bezeichnung in der Arbeit			Xylol/X
CAS-Nummer			1330-20-7
Summenformel			C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
Molekülaufbau			
Molare Masse		g/mol	106,2
Dichte	$\rho$	g/cm	0,87
Siedepunkt		°C	138 - 144
Schmelzpunkt		°C	<-25
Flammpunkt		°C	24 - 30
Verdunstungsrate	E	Buthylacetat=1	
Verdunstungszahl nach DIN 53170	VD	Ether=1	o=9,2; m9,2; p=9,9; Xlol=17
Viskosität (25°C)	$\eta$	mPas	0,61
Oberflächenspannung (25°C)	$\sigma$	mN/m	28-29,7
Funktionale Gruppe			Phenylen
Notizen			Eines der wichtigsten Lösemittel für Lacke

*Tabelle C.5: Stoffdaten von Xylol[7] [9] [5][100]*

	Zeichen	Einheit	N,N-Dimethylformamid
Alternative Bezeichnung in der Arbeit			Dimethylformamid, DMF
CAS-Nummer			68-12-2
Summenformel			C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO
Molekülaufbau			
Molare Masse		g/mol	73,09
Dichte	$\rho$	g/cm	0,95
Siedepunkt		°C	153
Schmelzpunkt		°C	-61
Flammpunkt		°C	57,5
Verdunstungsrate	E	Buthylacetat=1	
Verdunstungszahl nach DIN 53170	VD	Ether=1	
Viskosität (25°C)	$\eta$	mPas	0,85
Oberflächenspannung (25°C)	$\sigma$	mN/m	36.42
Funktionale Gruppe			Alkohol (Diol) und Ether
Notizen			Oberflächenbeschichtung

*Tabelle C.6: Stoffdaten von Dimethylformamid[6][100]*

## C.2 Oberflächenspannung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte

Die Oberflächenspannung wurde mit dem Handmessgerät pro line t15 von SI-TA Messtechnik GmbH gemessen. Zu Beginn wurde eine Testmessung mit destilliertem Wasser vorgenommen. Bei einer Temperatur von 22°C wurde

eine Oberflächenspannung von 72,7 mN/m gemessen, welcher vom Soll-Wert 72,44 mN/m nur minimal abweicht und einem Fehler von 0,36% entspricht. Die Messungen wurden bei einer Temperatur zwischen 22 °C und 24,2 °C durchgeführt.

	Oberflächenspannung [ $mN/m$ ]				
	0% B in EG	25% B in EG	50% B in EG	75% B in EG	100% B in EG
1	49,4	29,3	27,1	25,7	24
2	49,4	29,5	27,1	25,7	24
3	49,4	29,5	27,1	25,6	24,2
4	49,4	29,4	27,1	25,6	24,2
5	49,4	29,5	27,1	25,5	24
6	49,4	29,4	27,1	25,6	24
7	49,2	29,4	27,1	25,5	24,2
8	49,4	29,3	27,1	25,5	24
9	49,2	29,3	27	25,5	24
10	49,4	29,3	27,1	25,5	24
MW	49,36	29,39	27,09	25,57	24,06
Stabw	0,08	0,083066239	0,03	0,078102497	0,091651514

**Tabelle C.7:** Oberflächenspannung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten. Gemessen mit pro line t15 von SITA

### C.3 Viskosität der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte

Die Viskosität der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte wurde mit dem Tensiometer MCR 101 von Anton Paar vermessen. Da die Probe unter dem Kegel nicht getrimmt werden kann, wurden für jede Messung 1 ml Flüssigkeit auf die Platte pipettiert. 1 ml entspricht einem etwas größeren Volumen, als das Kegel-Platten-Volumen entspricht. Da die Probe jedoch leicht auf der Platte spreitet und eine komplette Füllung des Messspalts gewährleistet sein muss, ist das Probenvolumen etwas größer. Messungen zeigen, dass bei niederviskosen Systemen größere Probenvolumen zu keinem signifikanten Messfehler führen. Für jede Messung wurde eine Scherrate von 0,1-100 1/s aufgetragen. Dabei

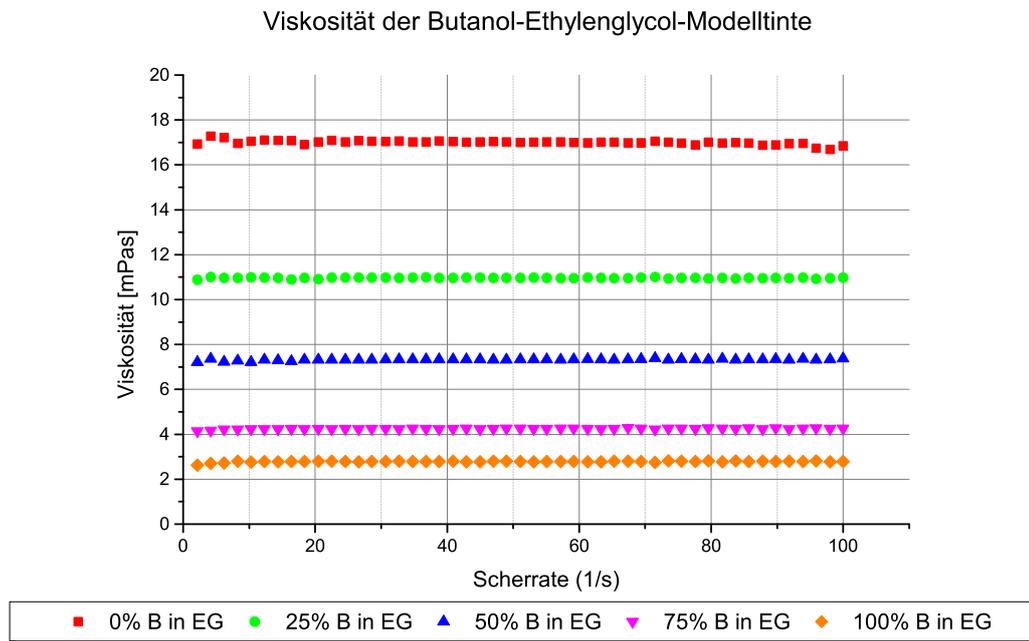
zeigt die Viskosität bei geringen Scherraten einen stark abweichenden Wert zur newtonschen Viskosität. Dass es sich hierbei um einen Messfehler handelt, zeigen zum einen die nicht wiederholbaren Werte bei niedrigen Scherraten, sowie die Probemessung von Wasser, welches ebenfalls große Abweichungen bei niedrigen Messwerten zeigt. Daher werden für die Mittelwertberechnungen nur die Viskositäten von Scherraten zwischen 10-100  $1/s$  verwendet. Jede Messung wurde drei Mal wiederholt.

Scher- rate [1/s]	Viskosität [ <i>mPas</i> ]				
	0% B in EG	25% B in EG	50% B in EG	75% B in EG	100% B in EG
0,1	48,3	9,3	7,1	-0,5	3,2
2,14	18,2	10,9	7,2	4,1	2,6
4,18	17,5	11,0	7,4	4,2	2,7
6,22	17,1	11,0	7,2	4,2	2,7
8,26	16,8	11,0	7,3	4,2	2,8
10,3	17,0	11,0	7,2	4,2	2,8
12,3	17,1	11,0	7,3	4,2	2,8
14,4	16,9	11,0	7,3	4,2	2,8
16,4	17,0	10,9	7,2	4,2	2,8
18,4	17,1	11,0	7,3	4,2	2,8
20,5	17,0	10,9	7,3	4,2	2,8
22,5	17,0	11,0	7,3	4,2	2,8
24,6	17,0	11,0	7,3	4,2	2,8
26,6	17,0	11,0	7,3	4,2	2,8
28,6	17,0	11,0	7,3	4,2	2,8
30,7	16,9	11,0	7,3	4,2	2,8
32,7	17,0	11,0	7,3	4,2	2,8
34,8	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
36,8	16,9	11,0	7,3	4,2	2,8
38,8	17,0	11,0	7,3	4,2	2,8
40,9	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
42,9	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
45	16,9	11,0	7,3	4,2	2,8
47	16,9	11,0	7,3	4,2	2,8
49	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
51,1	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8

**Tabelle C.8:** Viskosität der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten. Gemessen mit MCR 101 von Anton Paar (Teil 1)

Scher- rate [1/s]	Viskosität [ <i>mPas</i> ]				
	0% B in EG	25% B in EG	50% B in EG	75% B in EG	100% B in EG
53,1	16,9	11,0	7,3	4,2	2,8
55,1	16,9	11,0	7,3	4,2	2,8
57,2	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
59,2	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
61,3	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
63,3	16,9	11,0	7,3	4,2	2,8
65,3	16,9	10,9	7,3	4,2	2,8
67,4	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
69,4	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
71,5	16,8	11,0	7,4	4,2	2,8
73,5	16,9	10,9	7,3	4,3	2,8
75,5	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
77,6	16,9	11,0	7,3	4,2	2,8
79,6	16,9	10,9	7,3	4,3	2,8
81,7	16,9	11,0	7,4	4,3	2,8
83,7	16,9	10,9	7,3	4,2	2,8
85,7	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
87,8	16,7	10,9	7,3	4,2	2,8
89,8	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
91,8	16,9	11,0	7,3	4,2	2,8
93,9	16,9	11,0	7,4	4,3	2,8
95,9	16,8	10,9	7,3	4,3	2,8
98	16,3	11,0	7,3	4,2	2,8
100	16,4	11,0	7,4	4,3	2,8
MW	16,9	11,0	7,3	4,3	2,8
Stabw	4,4	0,2	0,0	0,7	0,1

**Tabelle C.9:** Viskosität der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten. Gemessen mit MCR 101 von Anton Paar (Teil 1)



*Abbildung C.1:* Unter Berücksichtigung, dass die Viskositätswerte bei sehr niedrigen Scherraten nicht messbar sind, zeigen die Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten ein newtonsches Verhalten. Die Probemessung von Wasser zeigt, dass die Viskosität  $\eta$  bei geringen Scherraten fehlerhaft ist.

## C.4 Oberflächenspannung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte

Die Oberflächenspannung wurde mit dem Handmessgerät pro line t15 von SI-TA Messtechnik GmbH gemessen. Zu Beginn wurde eine Testmessung mit destilliertem Wasser vorgenommen. Bei einer Temperatur von  $21,5^\circ\text{C}$  wurde eine Oberflächenspannung von  $72,8\text{ mN/m}$  gemessen, welcher vom Soll-Wert  $72,5\text{ mN/m}$  nur minimal abweicht und einem Fehler von  $0,41\%$  entspricht. Die Messungen wurden bei einer Temperatur zwischen  $19,7^\circ\text{C}$  und  $21,9^\circ\text{C}$  durchgeführt.

	Oberflächenspannung [ $mN/m$ ]				
	0% B in MP	25% B in MP	50% B in MP	75% B in MP	100% B in MP
1	26,7	26,0	25,1	24,5	24,0
2	26,7	26,0	25,1	24,5	24,0
3	26,7	26,0	25,0	24,5	24,2
4	26,7	26,0	25,0	24,4	24,2
5	26,7	26,0	25,0	24,4	24,0
6	26,7	26,0	25,0	24,4	24,0
7	26,7	26,0	25,0	24,4	24,2
8	26,7	26,0	25,0	24,4	24,0
9	26,7	26,0	25,0	24,4	24,0
10	26,7	26,0	25,0	24,4	24,0
MW	26,7	26,0	25,0	24,4	24,1
Stabw	0,000	0,000	0,04	0,05	0,09

**Tabelle C.10:** Oberflächenspannung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinten. Gemessen mit pro line t15 von SITA

# Anhang D

## Substratparameter

### D.1 Rauigkeit der Substrate

Weitere Parameter die mittels des MultiFileAnalyzer von Keyence nach der 3D-Laserscanning-Messung für die Oberflächenrauheit auswertbar sind

- der Str-Wert (seitenverhältnis Textur), der die Anisotropie einer Textur beschreibt. Ein Wert Nahe 0 bedeutet, dass es eine Ausrichtung der Rauheit gibt, die Textur somit anisotrop ist. Ein Wert Nahe 1 bedeutet, dass keine Ausrichtung vorhanden ist. Die Textur ist isotrop.
- der Sdr-Wert (entwickeltes Grenzflächenverhältnis), welcher die zusätzliche Fläche aufgrund der Rauigkeit im Verhältnis zur glatten Grundfläche prozentual setzt.
- der Svk-Wert (reduzierte Riefentiefe), welcher das arithmetische Mittel der Tiefe darstellt.

Da die eingesetzten Substrate keine Ausrichtung zeigen, noch der Oberflächenzuwachs oder die Riefentiefe relevant sind, wird nur der Sa-Wert gemessen.

	Rauigkeit [ $\mu m$ ]			
	Glas	Glas + 90 nm Au	Wafer	Wafer + 90 nm Au
1	0,197	0,139	0,166	0,144
2	0,198	0,144	0,168	0,140
3	0,207	0,142	0,170	0,147
4	0,204	0,146	0,165	0,149
5	0,205	0,145	0,168	0,146
6	0,203	0,157	0,167	0,144
7	0,207	0,143	0,166	0,145
8	0,200	0,146	0,166	0,144
9	0,212	0,143	0,168	0,145
10	0,205	0,139	0,165	0,146
MW	0,204	0,144	0,167	0,145
Stabw	0,004375713	0,004924959	0,001429773	0,002259184

**Tabelle D.1:** Rauigkeitswerte der unterschiedlichen Substrate Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au

## D.2 Wasser-Kontaktwinkel der Substrate

Wasser	Kontaktwinkel Wasser [°]			
	Glas	Glas + 90 nm Au	Wafer	Wafer + 90 nm Au
1	32,6	65,8	36,1	90,9
2	31,9	63,5	34	88,6
3	34,7	56,4	31	86,9
4	33,2	62,4	36,7	87,2
5	27,2	64,3	34,4	86,5
6	33,9	65,0	34,3	87,4
7	31,3	50,6	35	87,7
8	36,657,4	35,6	87,5	
9	27,1	60,3	34,5	87,9
10	26,2	46,4	33,3	87,6

**Tabelle D.2:** Kontaktwinkel von Wasser auf den unterschiedlichen Substraten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au

	Kontaktwinkel "0% B in EG"(Ethylenglycol) [°]			
	Glas	Glas + 90 nm Au	Wafer	Wafer + 90 nm Au
1	29,8	51,9	25,2	58
2	31,5	57	25,5	61,6
3	31,7	52,8	23,5	61,4
4	31,5	53,7	20,8	61
5	31,3	51,2	20,6	58,9
6	29,3	57,6	27,1	61,3
7	29,1	59,2	23,7	60,8
8	31,8	56,1	24,7	60,8
9	29,4	56,9	23,5	60
10	29,9	55,2	23,2	59,7

**Tabelle D.3:** Kontaktwinkel von "0% B in EG"(Ethylenglycol) auf den unterschiedlichen Substraten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au

	Kontaktwinkel "25% B in EG"[°]			
	Glas	Glas + 90 nm Au	Wafer	Wafer + 90 nm Au
1	23,4	31,1	19,4	26,4
2	22,4	25,4	17,9	25,7
3	22,3	26	18,8	26,2
4	20	24,3	18,8	29,1
5	21,3	22,8	17	25,1
6	21,4	26,8	18,4	26,9
7	23	26,7	21,9	25,8
8	22,8	22,4	17,9	27,2
9	21,9	29,2	17,4	24,1
10	22,5	28,6	18,3	26,5

**Tabelle D.4:** Kontaktwinkel von "25% B in EG" auf den unterschiedlichen Substraten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au

	Kontaktwinkel "50% B in EG" [°]			
	Glas	Glas + 90 nm Au	Wafer	Wafer + 90 nm Au
1	17,7	21,1	13,9	29,3
2	17,4	25,9	14	30,5
3	18,2	22,9	14,4	30,7
4	16,4	29	11,2	30,9
5	18,7	26,8	17,7	22,1
6	15,6	24,7	7,3	28,6
7	18	28	11,9	31,2
8	19,5	26,9	9,1	36
9	19,3	27,1	9,9	27,3
10	20,6	28,3	11,8	31,3

**Tabelle D.5:** Kontaktwinkel von "50% B in EG" auf den unterschiedlichen Substraten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au

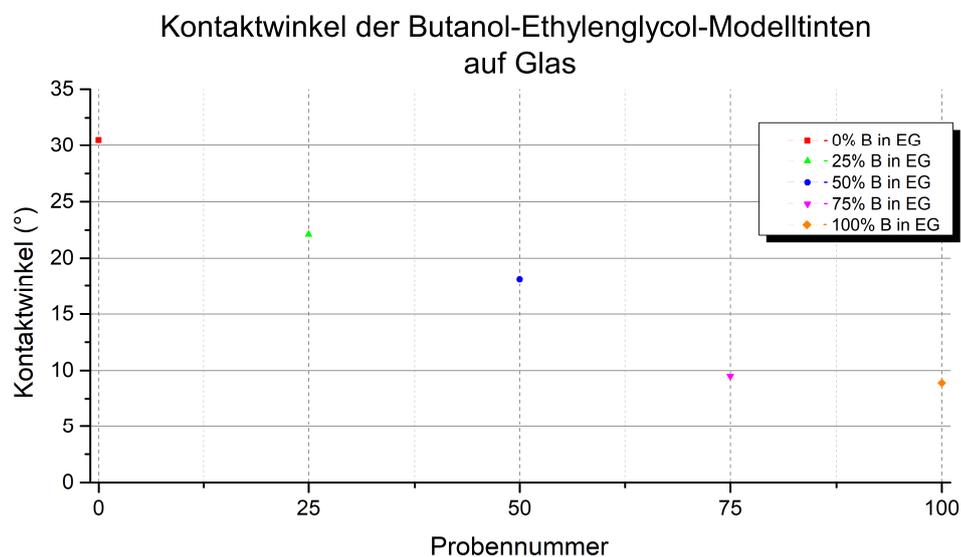
	Kontaktwinkel "75% B in EG" [°]			
	Glas	Glas + 90 nm Au	Wafer	Wafer + 90 nm Au
1	8,6	15,3	16,7	
2	12,3	14,7	5,9	16
3	13,6	14,3	3,6	12,9
4	8,5	14,5	15,2	
5	8,4	13,6	3,1	14,6
6	9	16	3,6	14,9
7	13,1	14,8v4,5	16,4	
8	5,9	13,2	6,2	17,5
9	8,6	15,4	5,9	17,6
10	6,9	16,5	6,6	18,1

**Tabelle D.6:** Kontaktwinkel von "75% B in EG" auf den unterschiedlichen Substraten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au

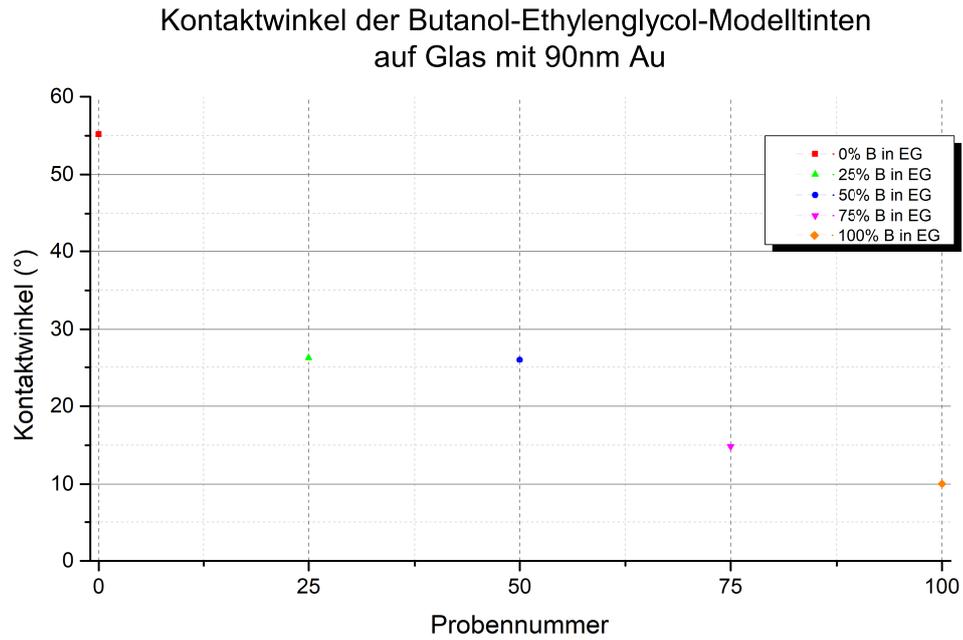
	Kontaktwinkel "100% B in EG"(Butanol) [°]			
	Glas	Glas + 90 nm Au	Wafer	Wafer + 90 nm Au
1	11,3	11,6	4,5	12,81
2	8,3	11,8	4,2	11,3
3	9,5	11,9	4,9	11,5
4	7,6	8,2	8	
5	8,9	9,7	6,2	11,7
6	9	10	5,3	11
7	8	9,6	6,3	10,3
8	8,6	8,6	6,6	9,9
9	9,4	9,7	10,9	
10	8,4	9,3	7,6	10,9

**Tabelle D.7:** Kontaktwinkel von "100% B in EG"(Butanol) auf den unterschiedlichen Substraten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au

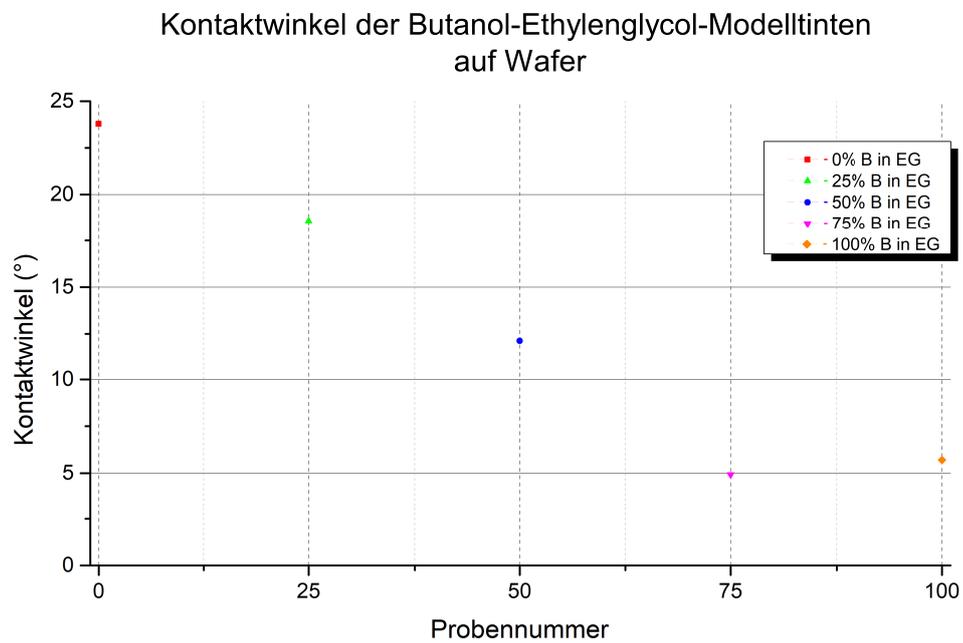
In den folgenden Grafiken ist der Kontaktwinkel der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf den unterschiedlichen Substraten dargestellt.



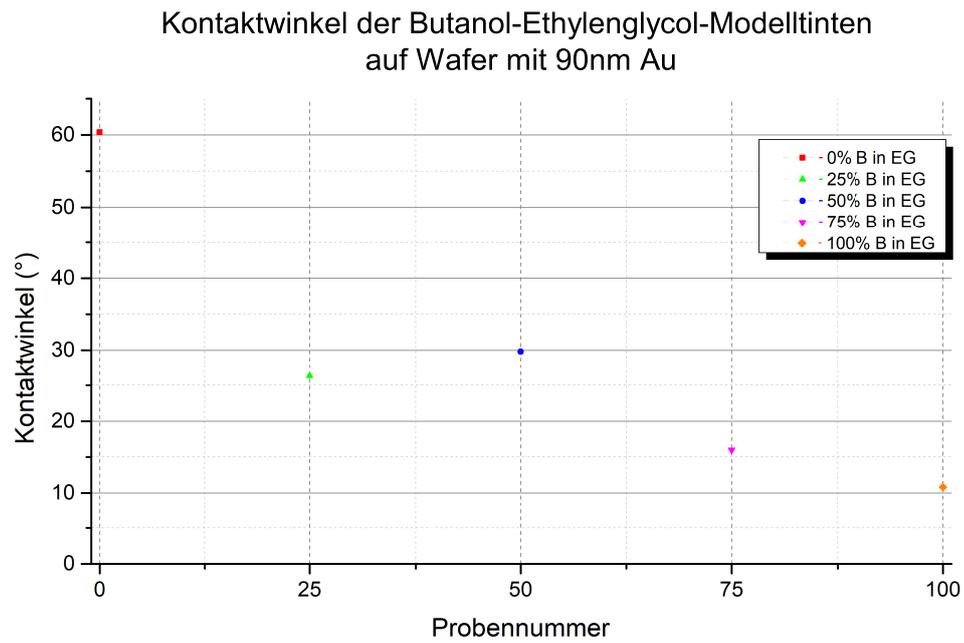
**Abbildung D.1:** Kontaktwinkel der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf Glas.



*Abbildung D.2: Kontaktwinkel der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf Glas mit 90 nm Goldschicht.*



*Abbildung D.3: Kontaktwinkel der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf Wafer.*



*Abbildung D.4: Kontaktwinkel der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf Wafer mit 90 nm Goldschicht.*

# Anhang E

## Probengenauigkeit

In Tabelle E.1 sind die Gewichtsmessungen der Tropfen, die mittels einer Spritze aufgebracht werden, dargestellt.

	Gewichtsmessung [g]				
	"0% B in EG"	"25% B in EG"	"50% B in EG"	"75% B in EG"	"100% B in EG"
1	0,0005	0,0005	0,0003	0,0005	0,0004
2	0,0004	0,0005	0,0002	0,0006	0,0004
3	0,0005	0,0005	0,0003	0,0003	0,0004
4	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0005
5	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0005
6	0,0005	0,0005	0,0002	0,0003	0,0003
7	0,0004	0,0006	0,0002	0,0003	0,0006
8	0,0003	0,0004	0,0004	0,0003	0,0005
9	0,0004	0,0006	0,0003	0,0003	0,0005
10	0,0006	0,0006	0,0002	0,0002	0,0003
MW	0,00044	0,0005	0,00027	0,00034	0,00044
Stabw	0,00008	7,74597E-05	6,40312E-05	0,000111355	9,16515E-05
Vk	0,181818182	0,154919334	0,23715275	0,327515551	0,208298895

*Tabelle E.1: Gewicht der pipettierten Tropfen mittels einer Spritze*

In Tabelle E.2 sind die Tropfendurchmesser der unterschiedlichen Butanol-

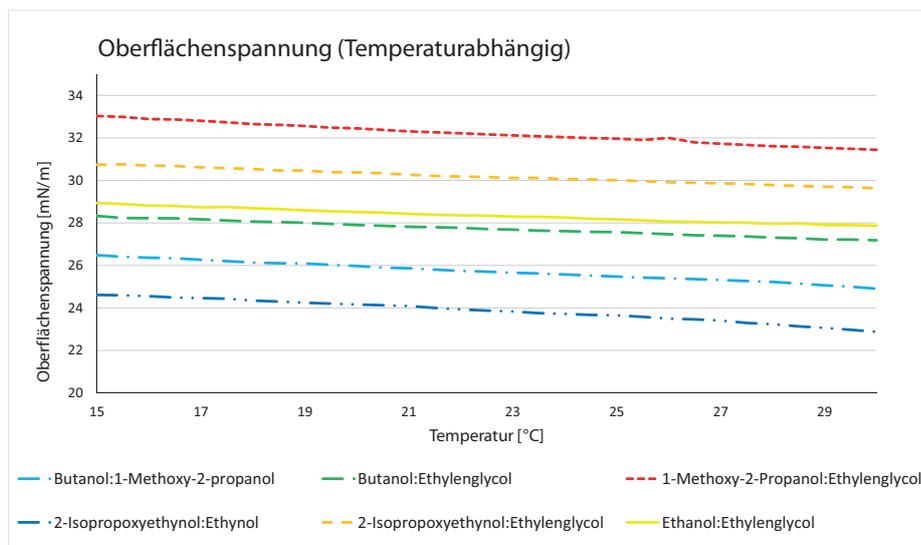
Ethylenglycol-Modelltinten auf unterschiedlichen Substraten, die mittels einer Spritze aufgebracht wurden und getrocknet vermessen wurden, dargestellt.

	Tropfendurchmesser [ $\mu\text{l}$ ]			
	Glas	Glas + 90 nm Au	Wafer	Wafer + 90 nm Au
100% B in EG	2621	1843		1713
	1824	1812		1877
		1704		1802
EG% B in EG	3194	3406	3336	2347
	3076	2588	2549	2584
		2283	2116	2566
EG% B in EG	2621	1843		1713
	1824	1812		1877
		1704		1802
EG% B in EG	3186	1888	2806	1670
	1719	1524	1941	1785
	2865	2180		2337
EG% B in EG	3828	2104	2938	2934
	3028	2216	2320	2240
		1959		2401
EG% B in EG	2528	3246		2739
	3244	3181		2276
	2918	2850		2497

**Tabelle E.2:** Tropfendurchmesser der pipettierten Tropfen mittels einer Spritze auf unterschiedlichen Substraten

# Anhang F

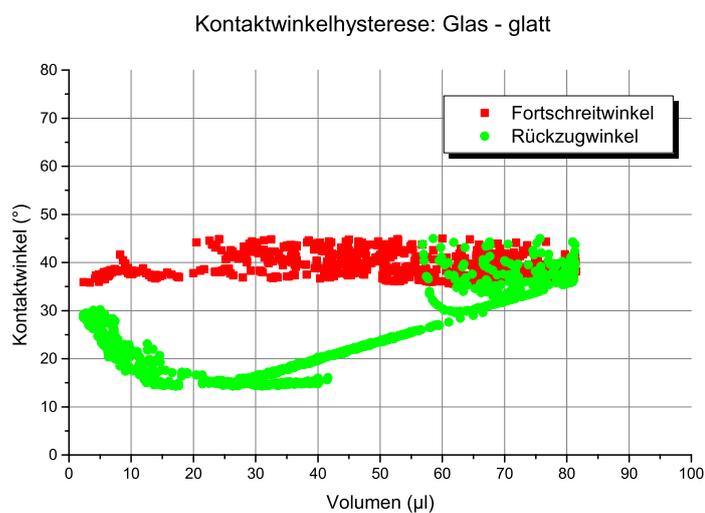
## Temperaturgradienten anderer Modelltinten



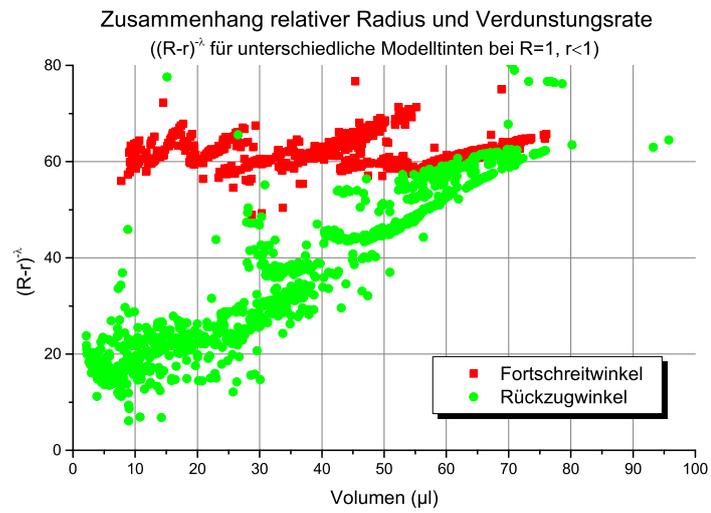
*Abbildung F.1: Sechs unterschiedliche Modelltinten und ihre Temperaturgradienten. Alle Strukturausprägungen besitzen den gleichen Temperaturgradienten.*

# Anhang G

## Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf glattem und rauhem Glassubstrat



*Abbildung G.1: Die Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf einem glatten Glassubstrat mit einer Rauigkeit  $S_a$  von  $0,2\ \mu\text{m}$  liegt bei etwa  $25^\circ$ .*

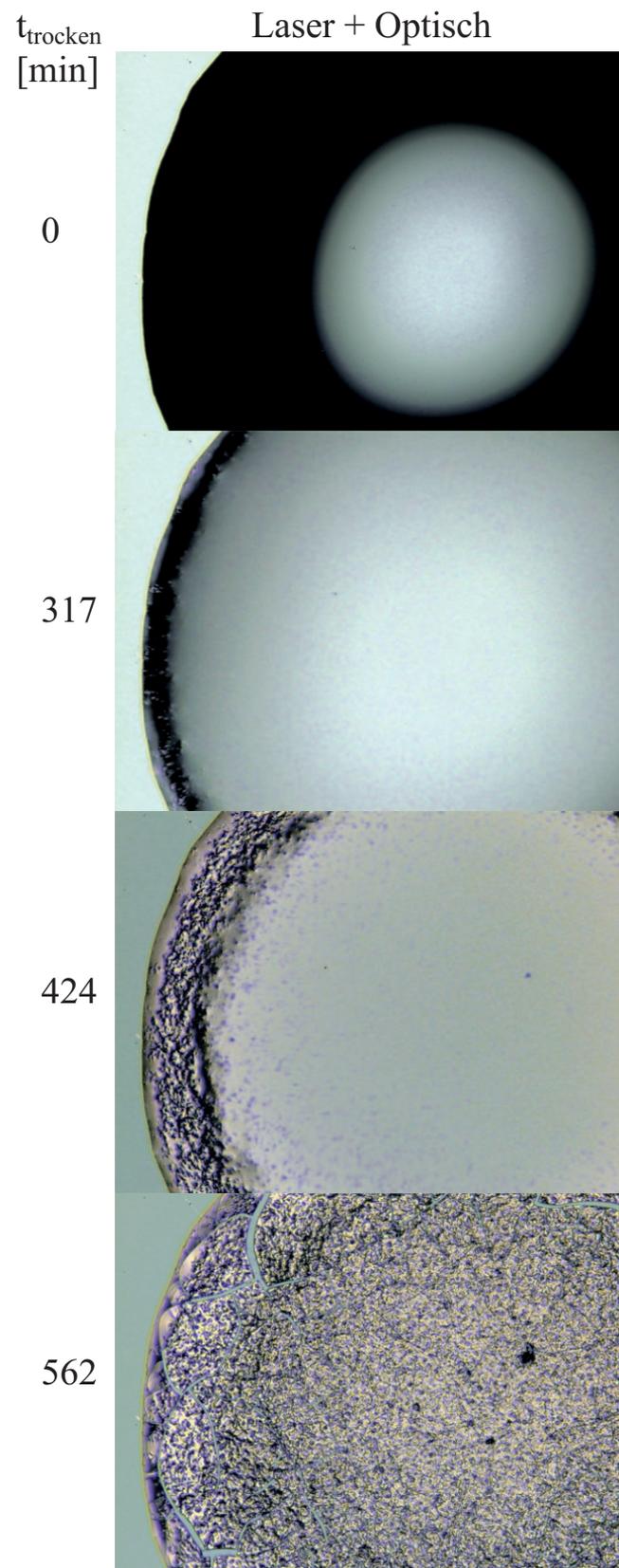


*Abbildung G.2: Die Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf einem rauen Glassubstrat mit einer Rauigkeit  $S_a$  von  $8,9\mu\text{m}$  liegt bei etwa  $60^\circ$ .*

# Anhang H

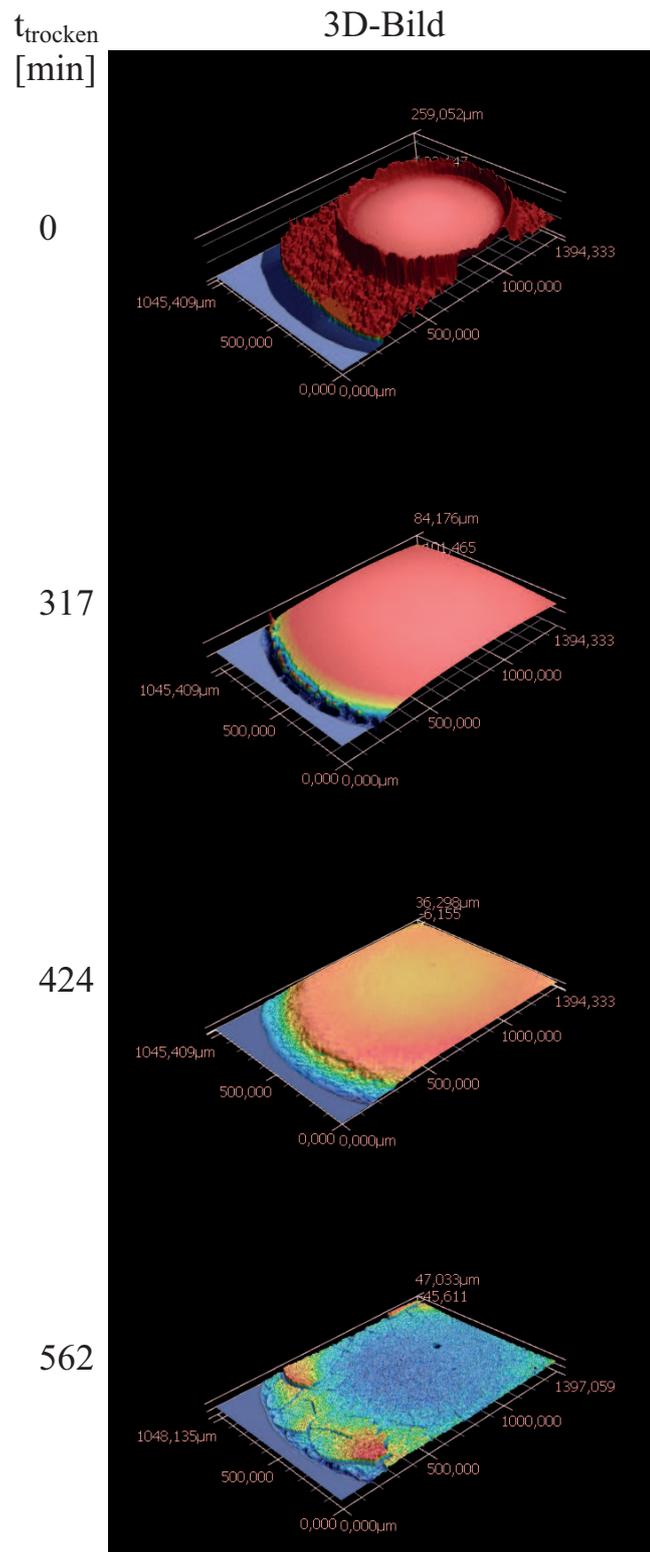
## Vergrößerte Grafiken der zeitaufgelösten Messungen

In diesem Kapitel sind die Messungen der Grafiken aus Kapitel 8 vergrößert dargestellt.



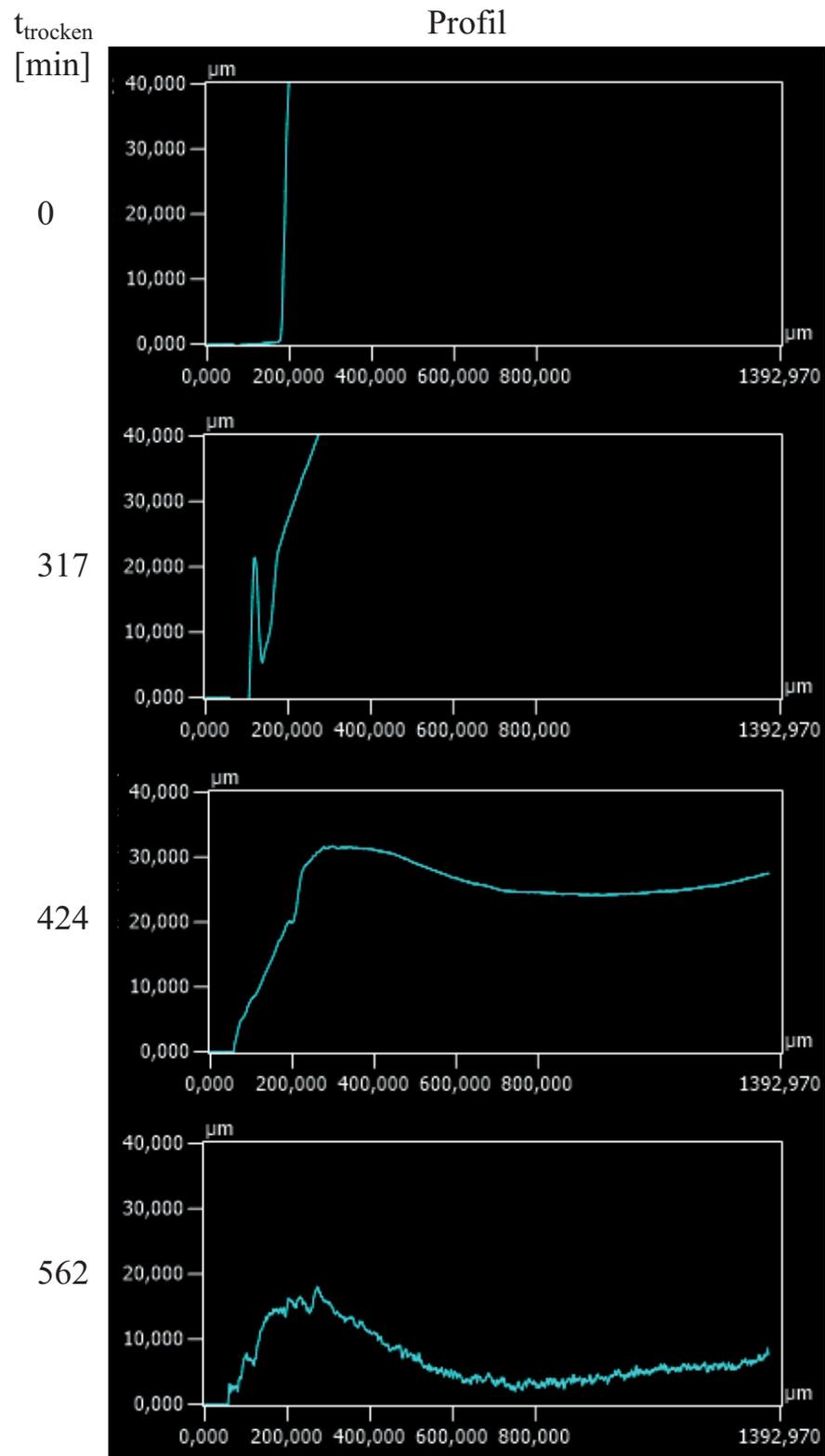
*Abbildung H.1: Zeitaufgelöste Messung von Ethylenglycol. Die Trocknungszeit beträgt 562 Minuten.*

*Video: Laser + Optisch*



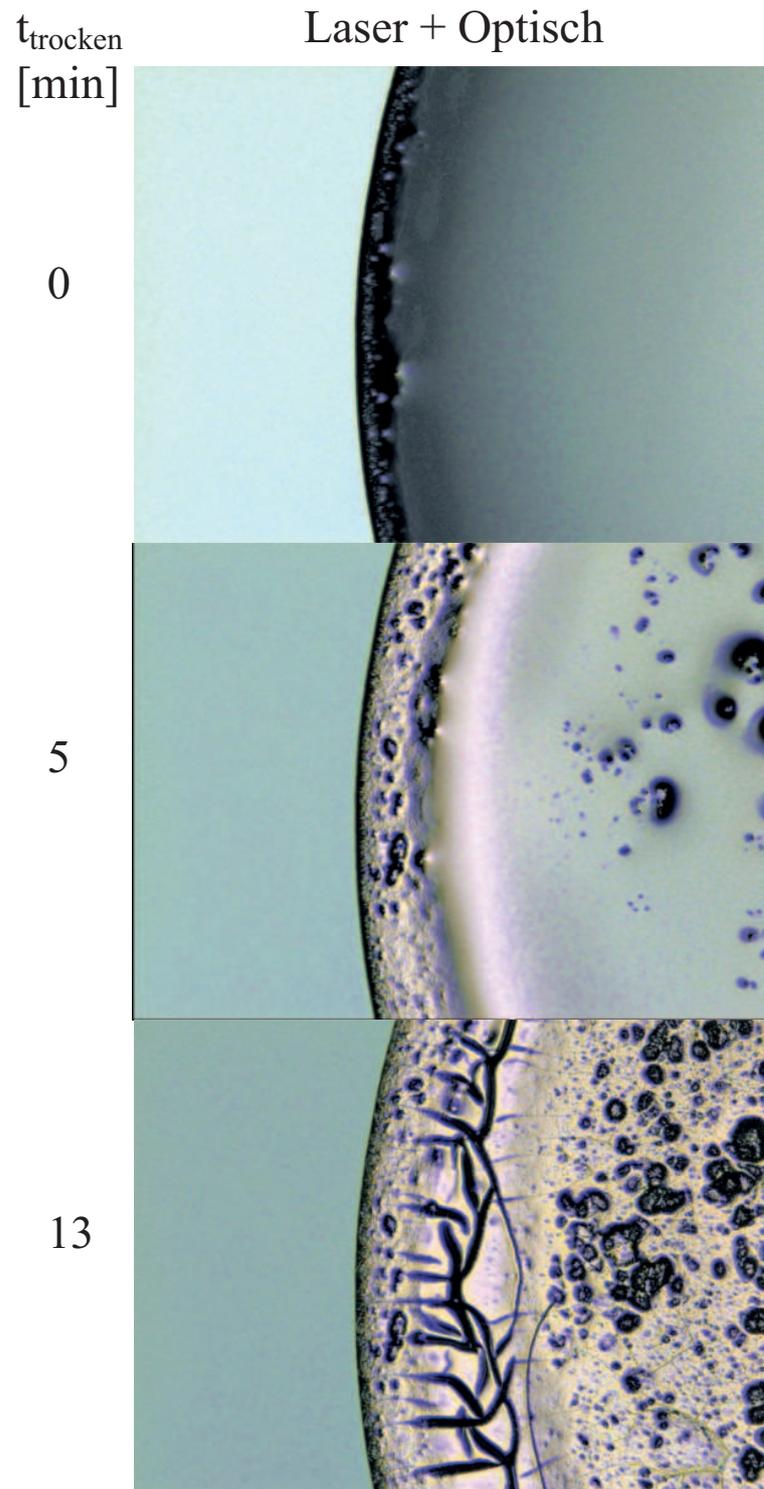
*Abbildung H.2: Zeitaufgelöste Messung von Ethylenglycol. Die Trocknungszeit beträgt 562 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich nach 424 Minuten aus. (Profil: z-Achse 0-40  $\mu\text{m}$ )*

*Video: [3D-Bild](#)*



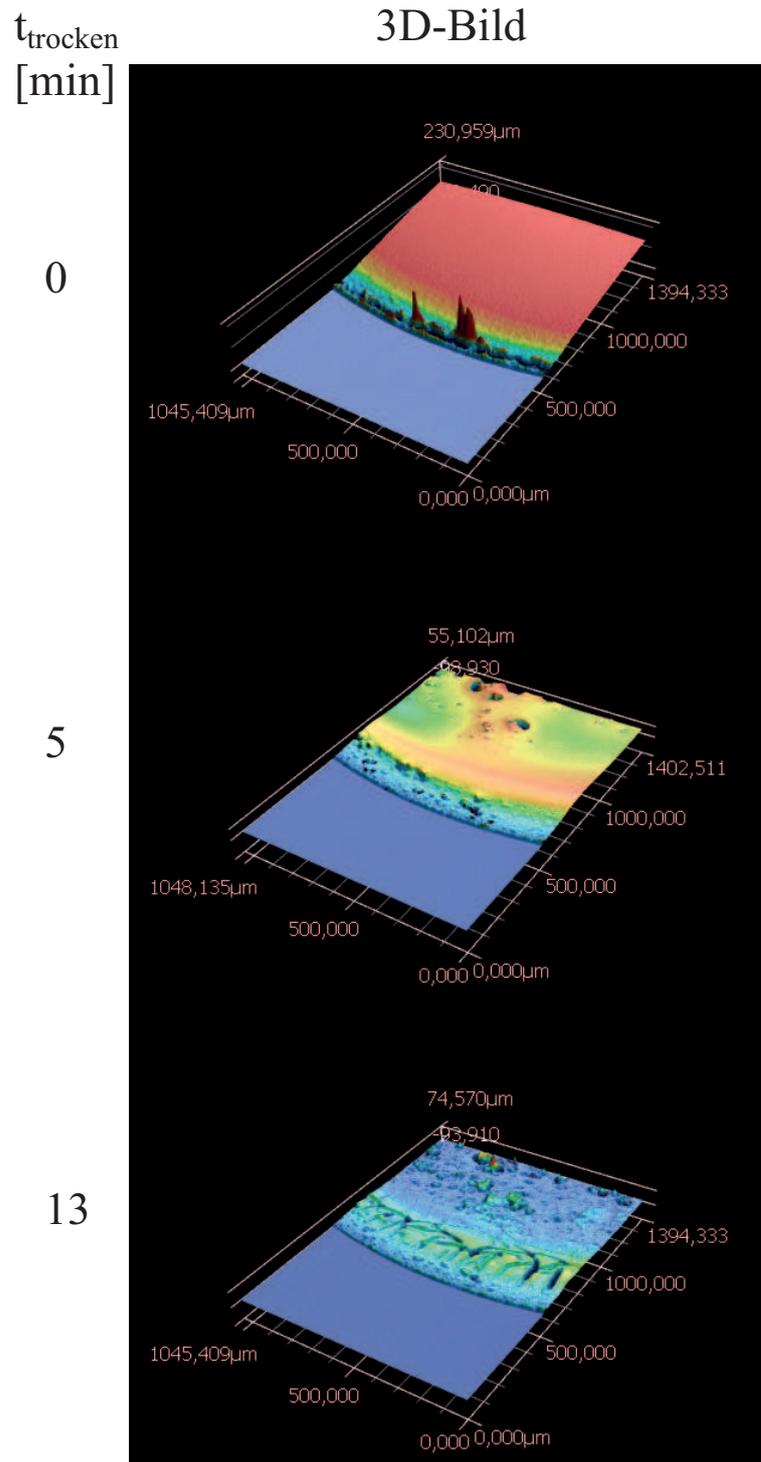
*Abbildung H.3: Zeitaufgelöste Messung von Ethylenglycol. Die Trocknungszeit beträgt 562 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich nach 424 Minuten aus. (Profil: z-Achse 0-40  $\mu\text{m}$ )*

 [Video: Profil](#)



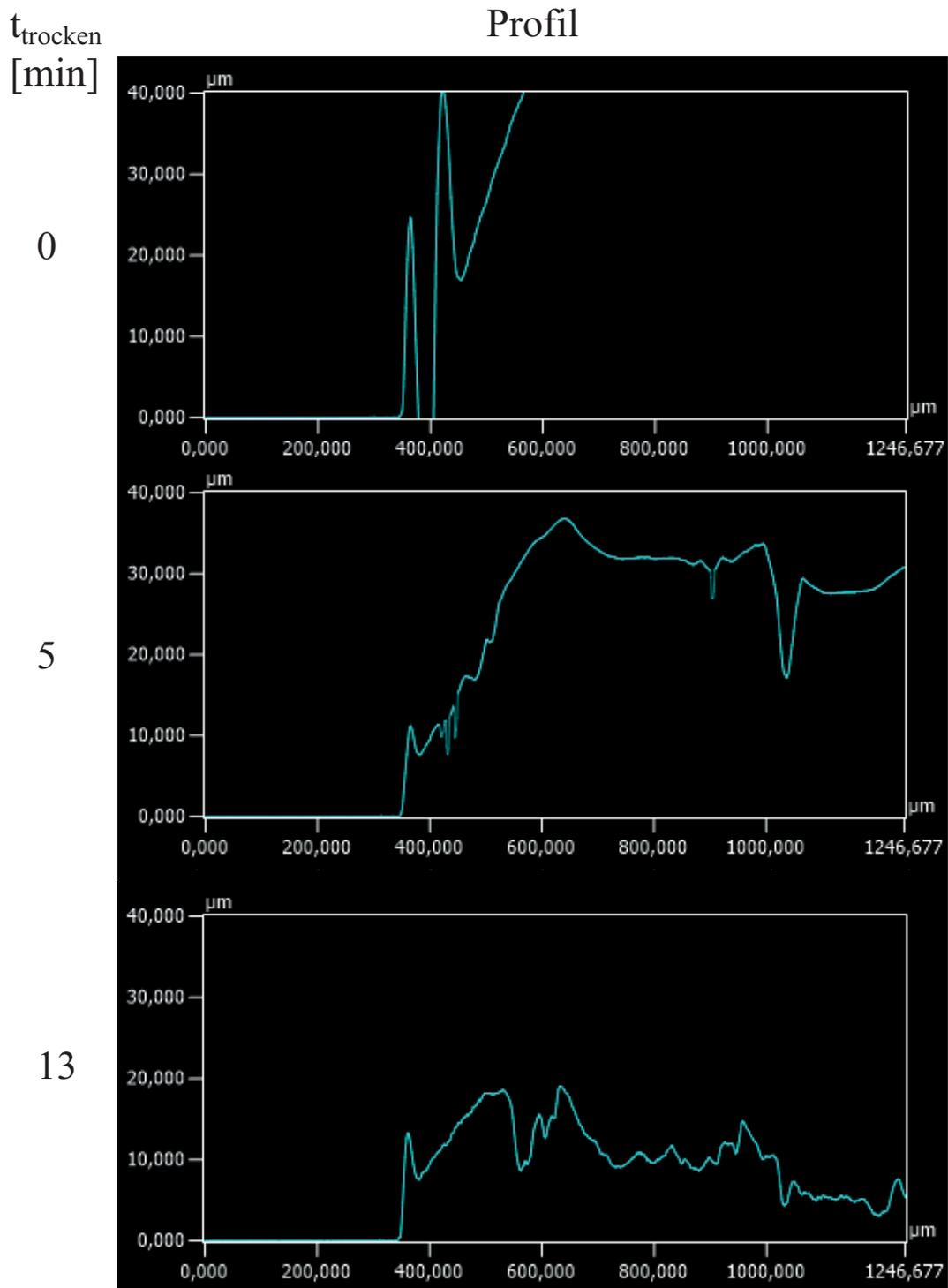
*Abbildung H.4: Zeitaufgelöste Messung von Butanol. Die Trocknungszeit beträgt 13 Minuten.*

*Video: Laser + Optisch*



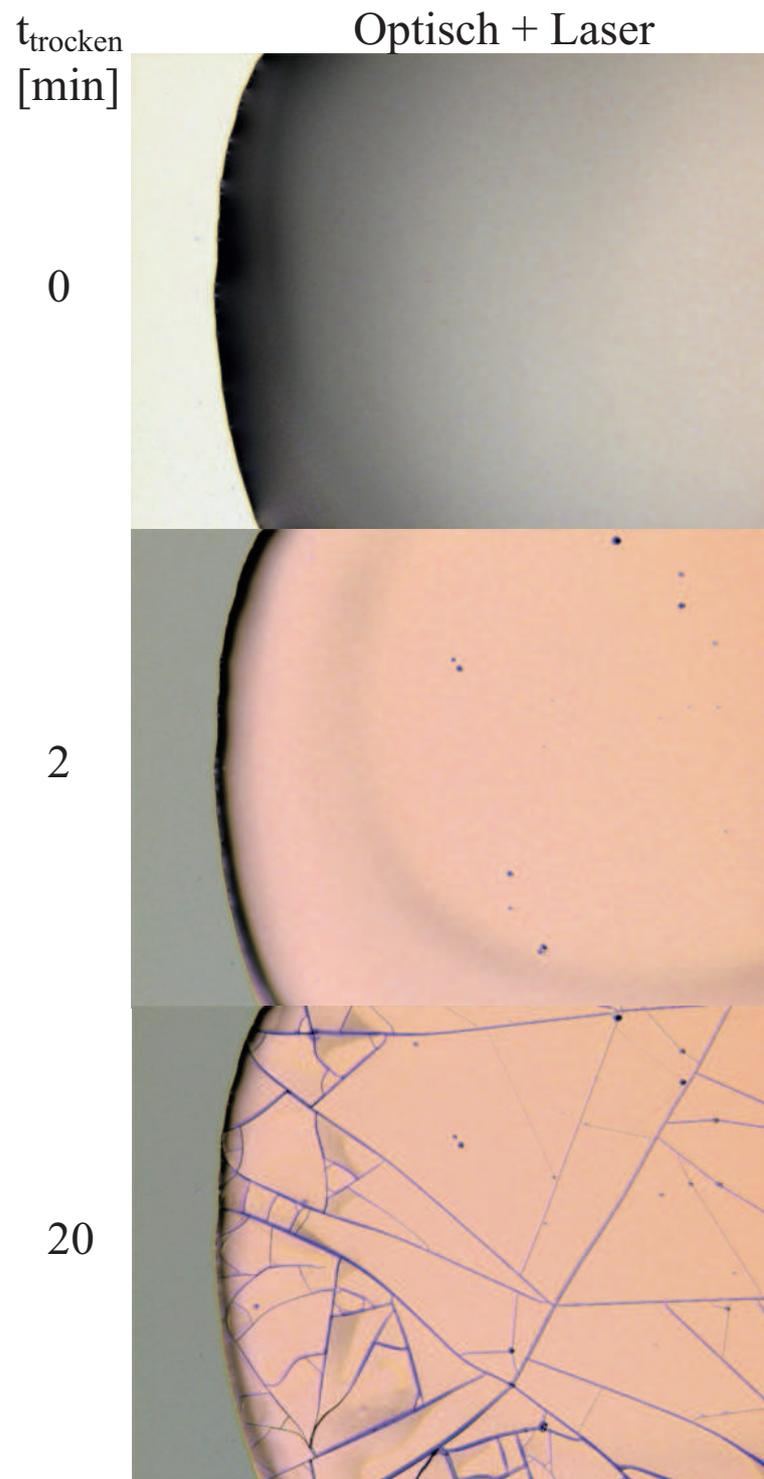
**Abbildung H.5:** Zeitaufgelöste Messung von Butanol. Die Trocknungszeit beträgt 13 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  bewegt sich nicht.

📺 3 Videos: 3D-Bild



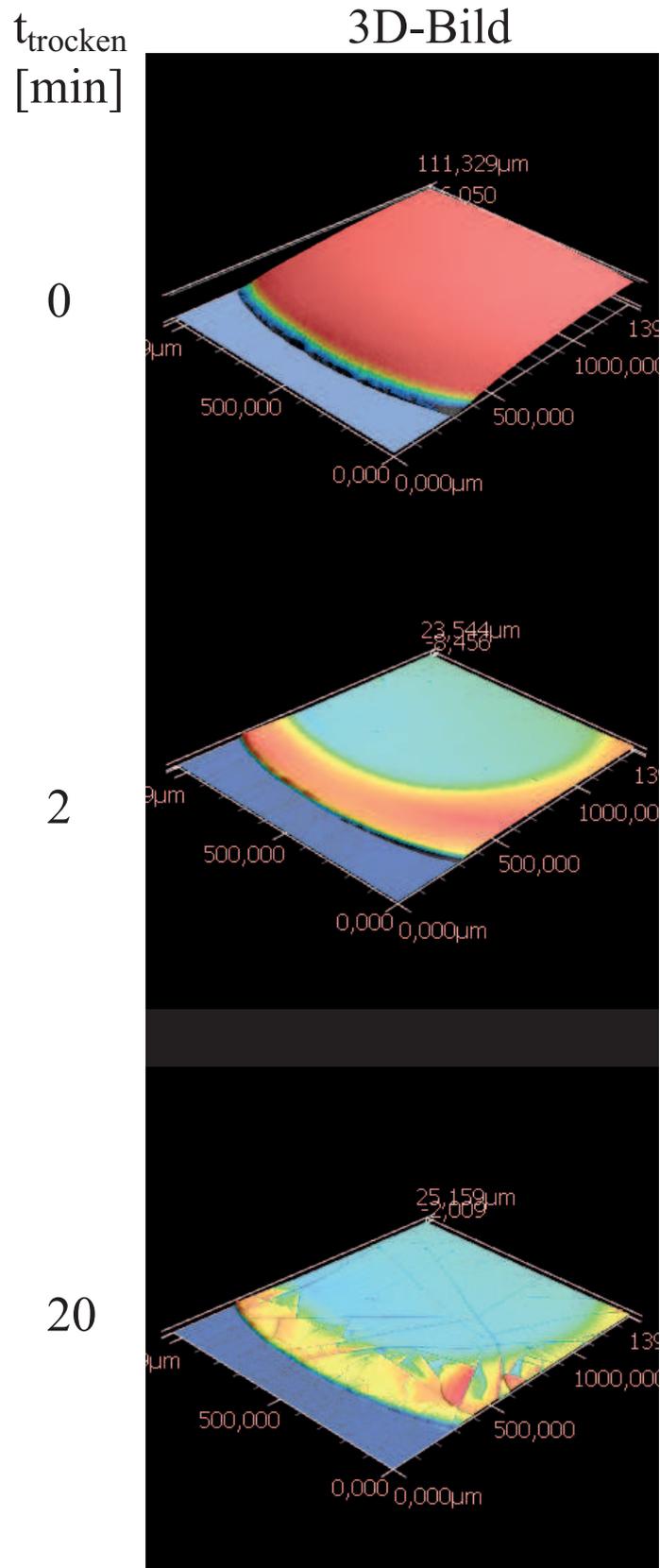
*Abbildung H.6: Zeitaufgelöste Messung von Butanol. Die Trocknungszeit beträgt 13 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  bewegt sich nicht.*

📺 Video: [Profil](#)



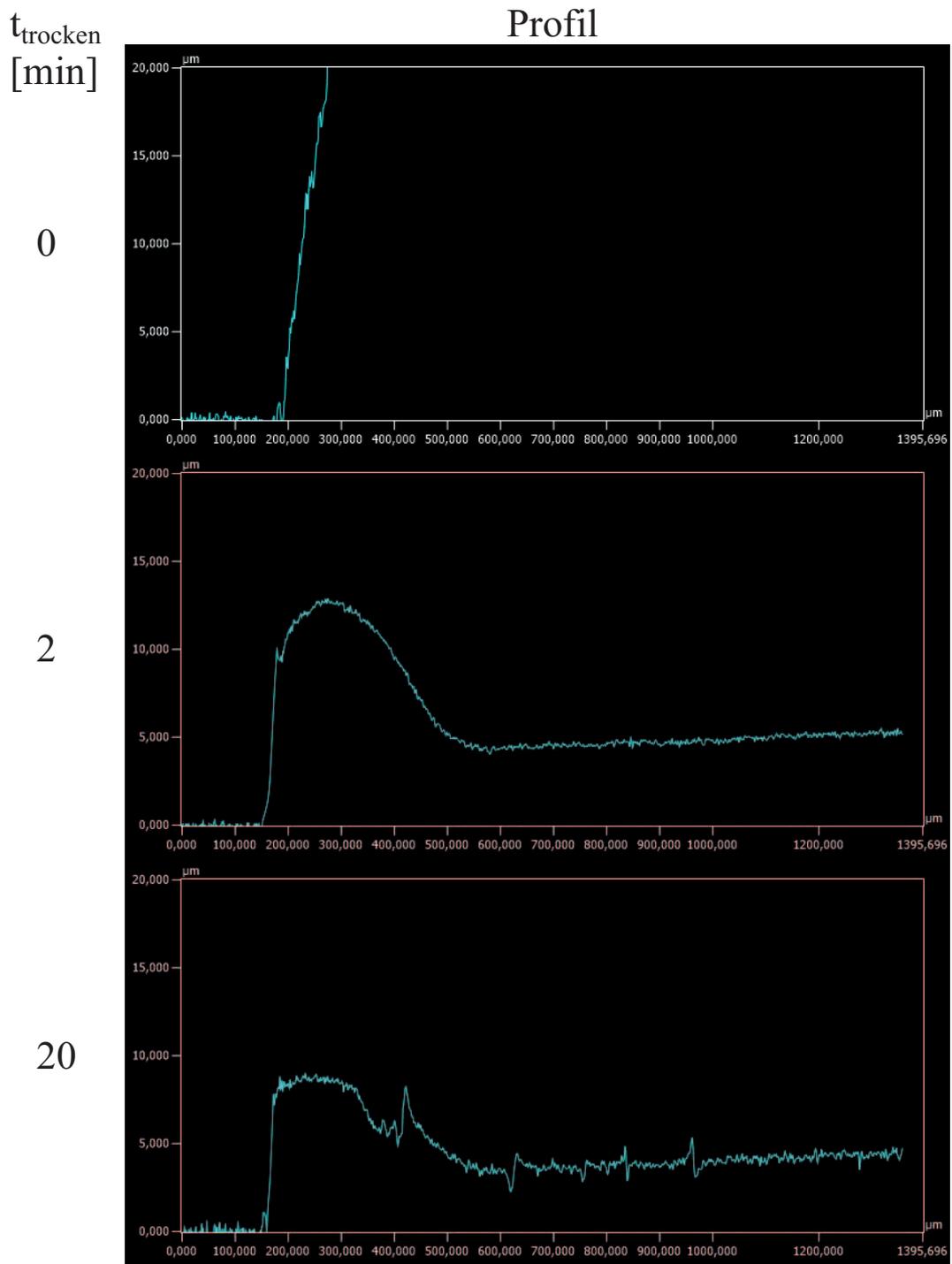
*Abbildung H.7: Zeitaufgelöste Messung von 1-Methoxy-2-propanol. Die Trocknungszeit beträgt 20 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus.*

*Video: Laser + Optisch*



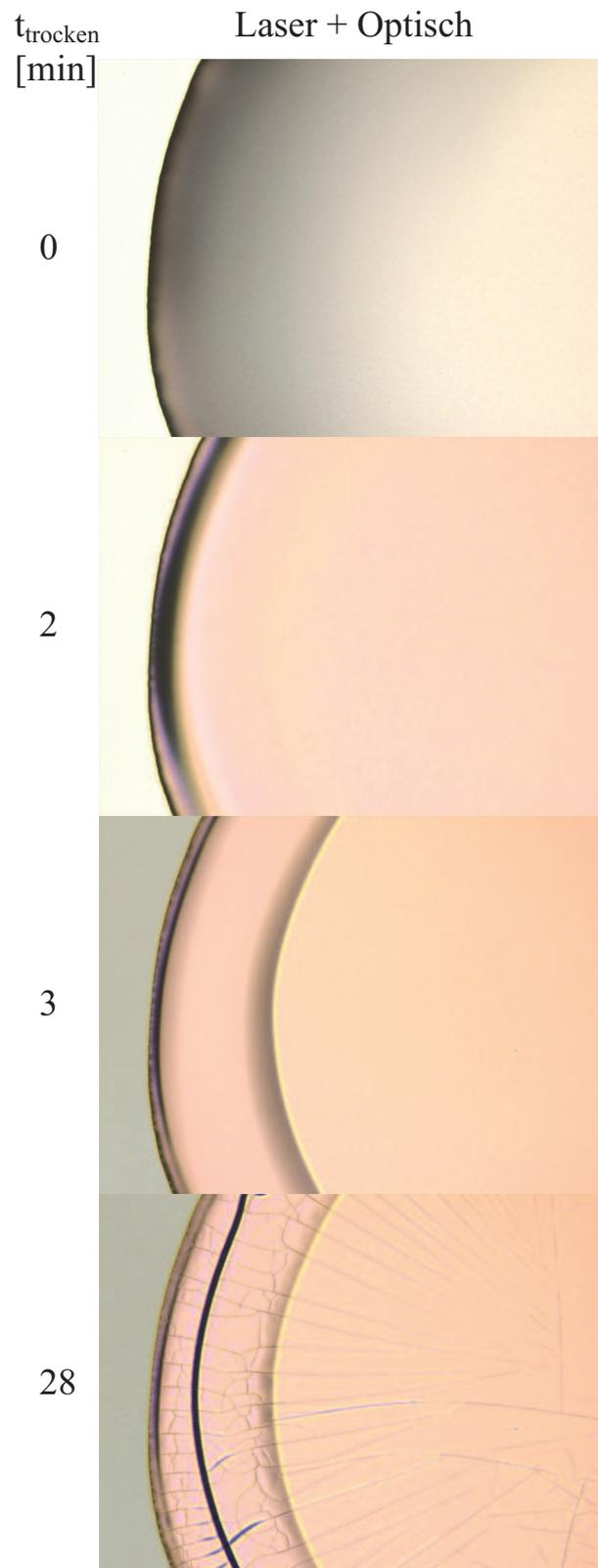
*Abbildung H.8: Zeitaufgelöste Messung von 1-Methoxy-2-propanol. Die Trocknungszeit beträgt 20 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus.*

📺 Videos: [3D-Bild](#)



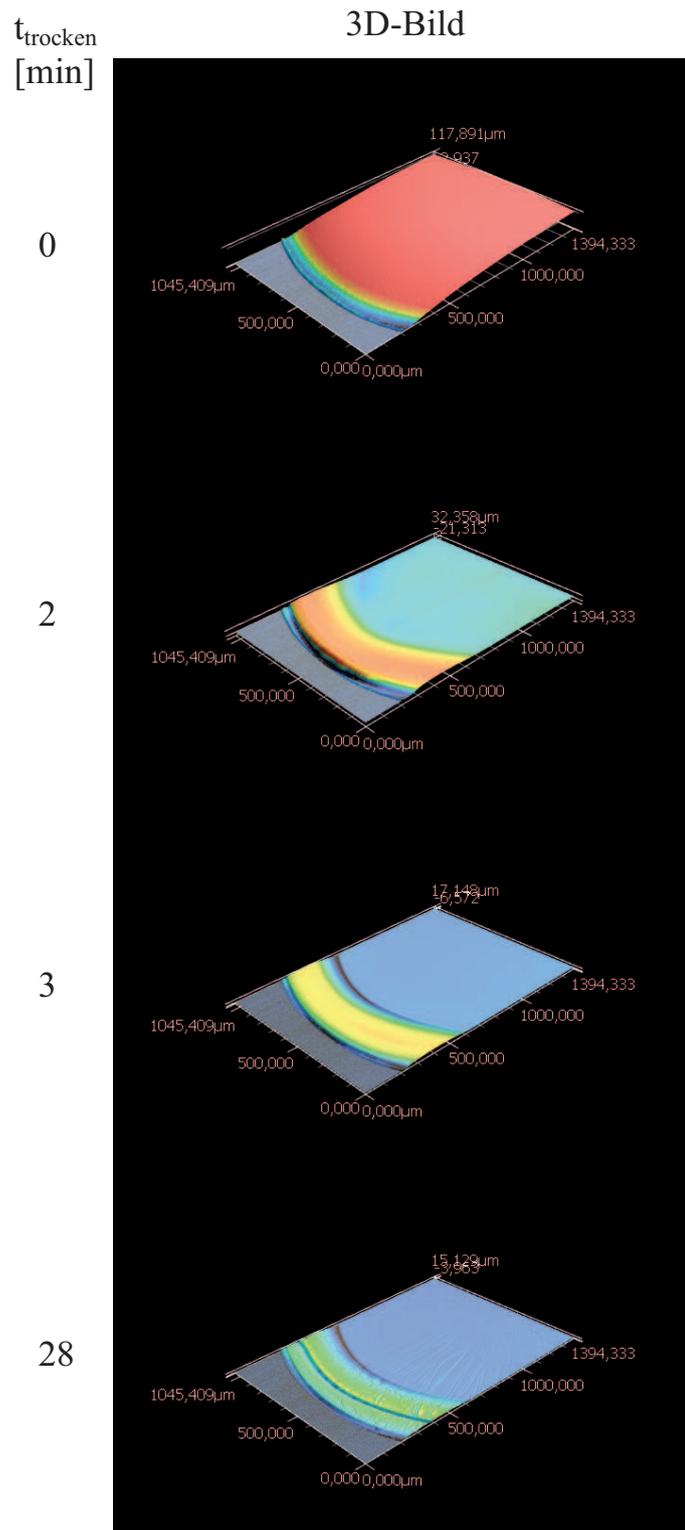
*Abbildung H.9: Zeitaufgelöste Messung von 1-Methoxy-2-propanol. Die Trocknungszeit beträgt 20 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus.*

 Video: [Profil](#)



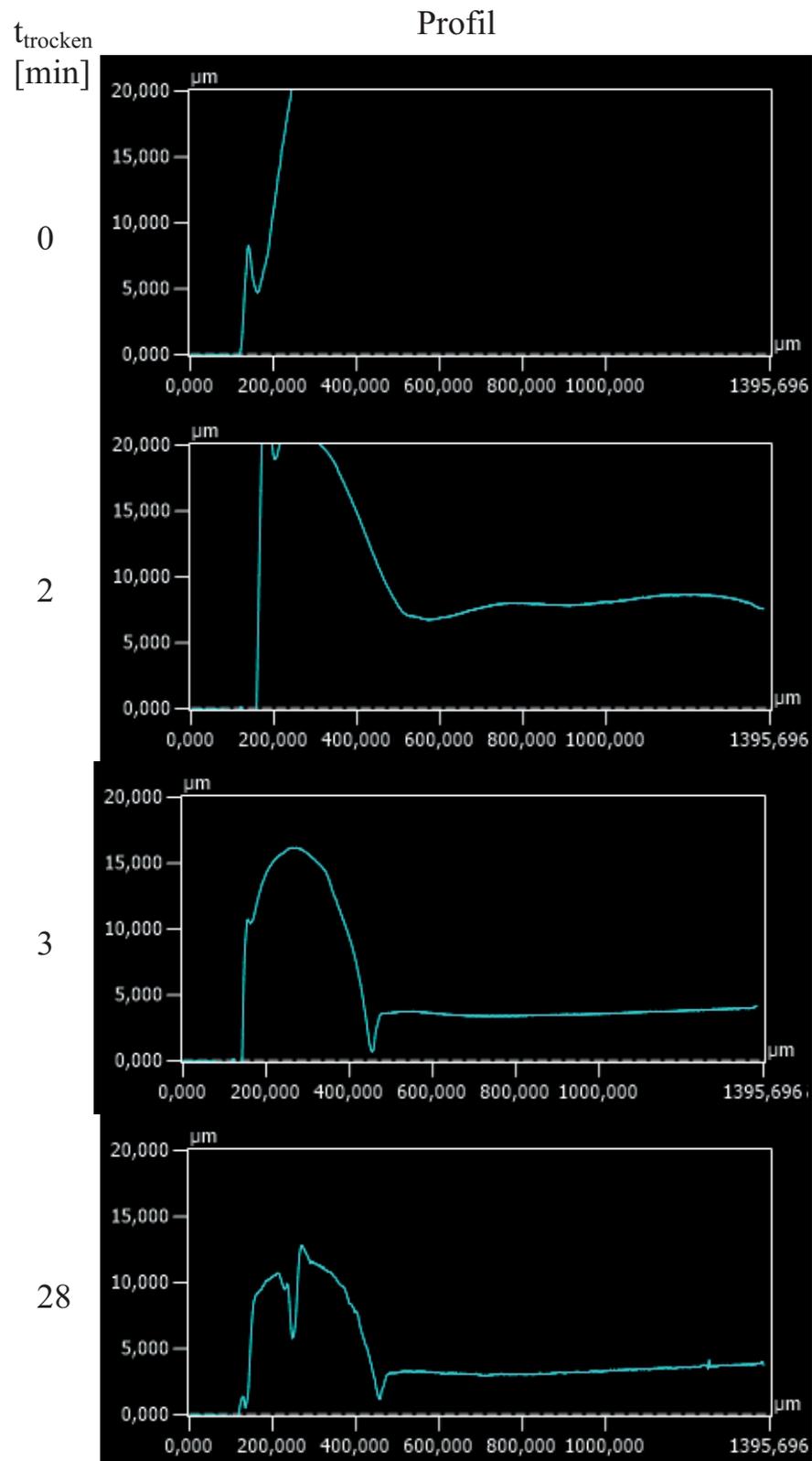
**Abbildung H.10:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.10, H.11 und H.12.

📺 Video: [Laser + Optisch](#)



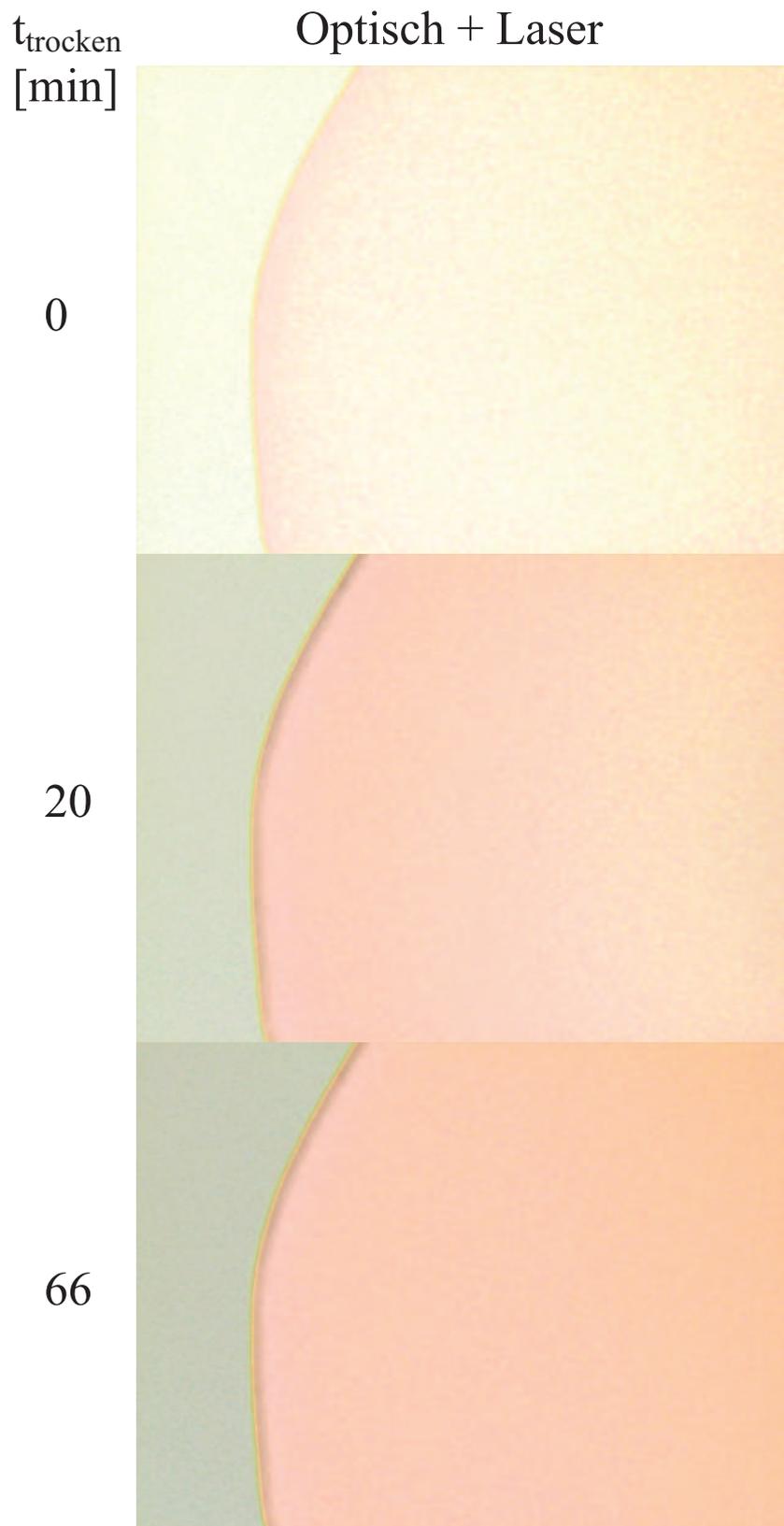
**Abbildung H.11:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten.

3 Videos: 3D-Bild



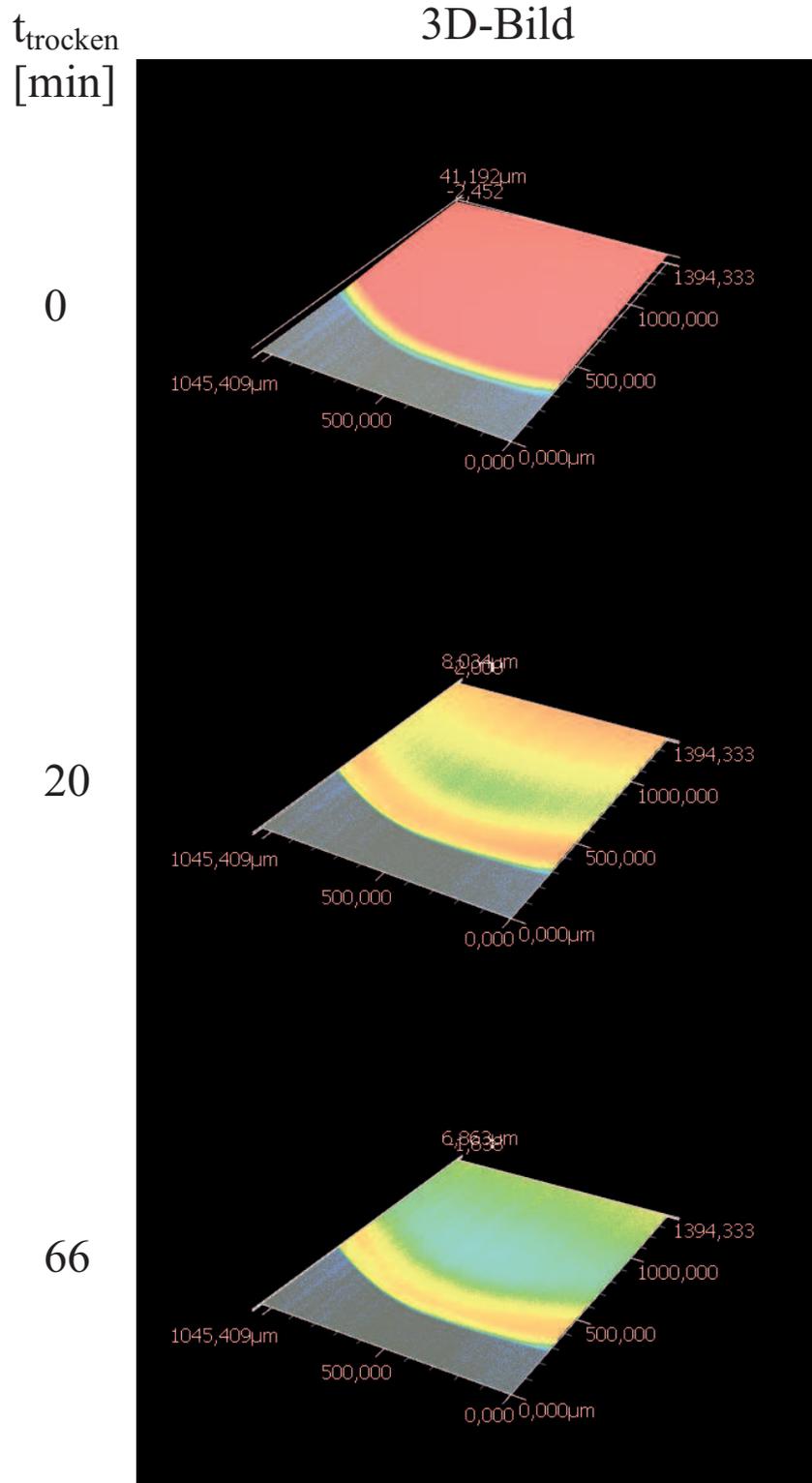
**Abbildung H.12:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten.

📺 3 Videos: [Profil](#)



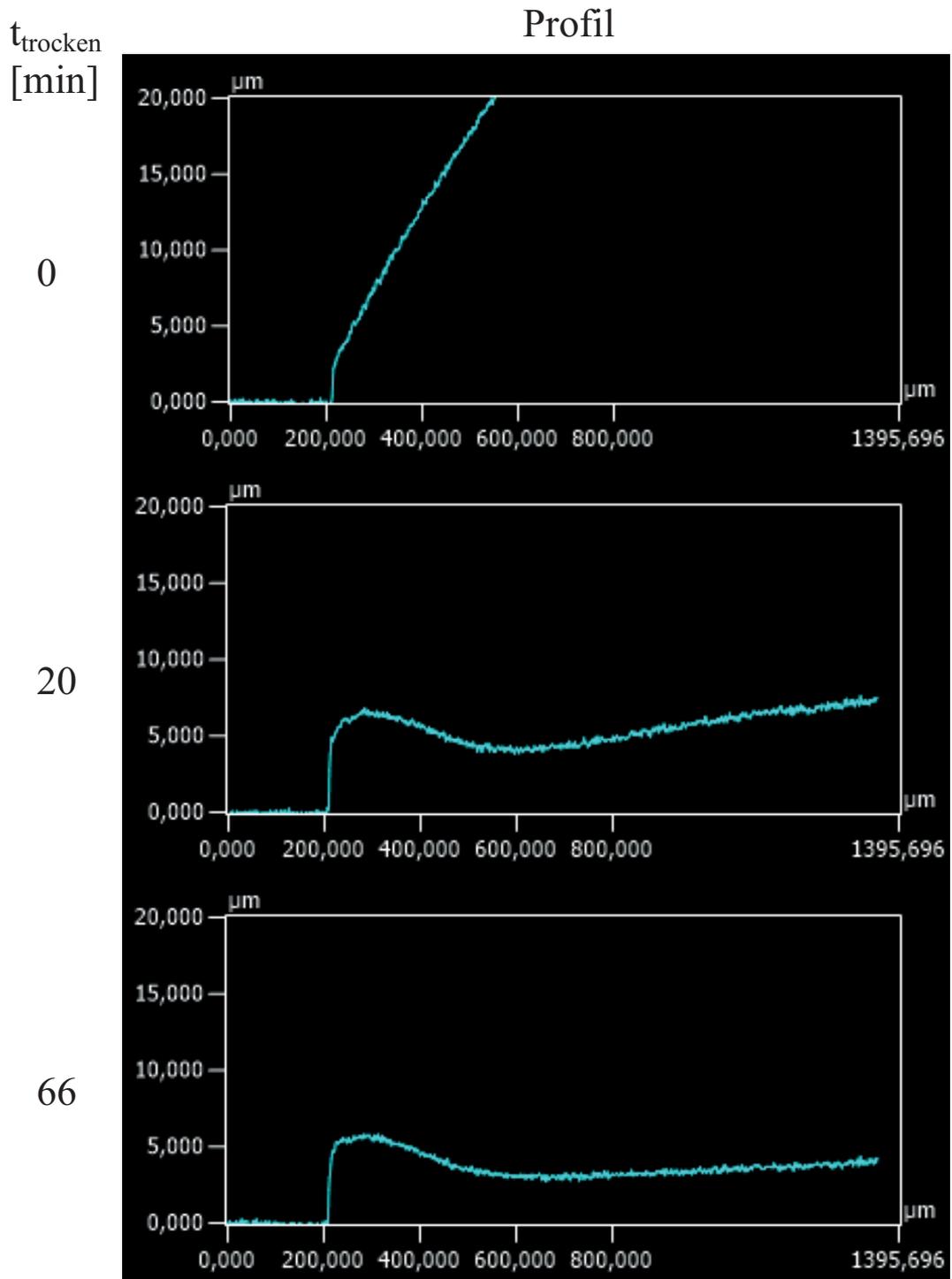
*Abbildung H.13: Zeitaufgelöste Messung von "50% I in X". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten.*

*📺 Video: Laser + Optisch*



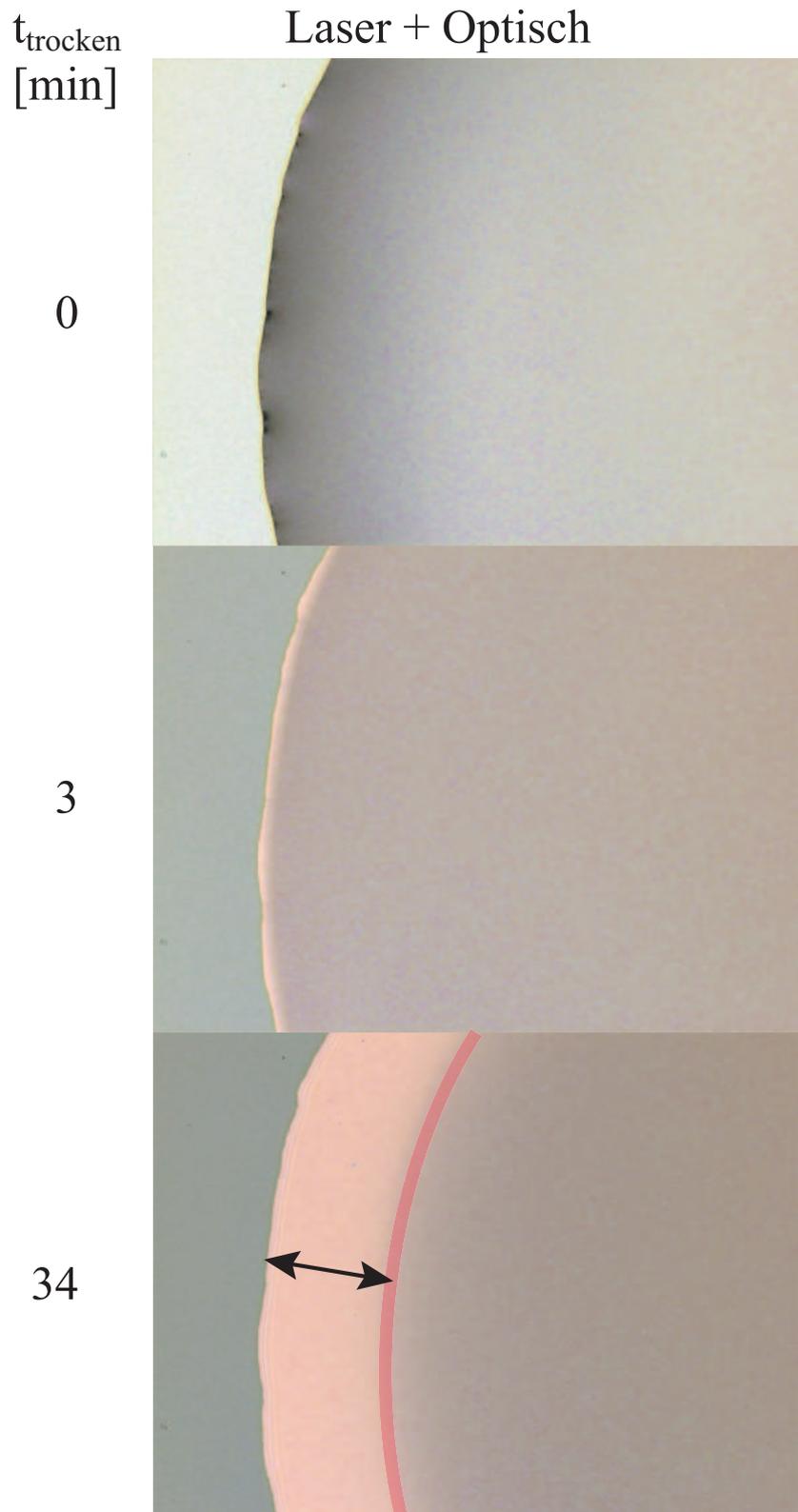
**Abbildung H.14:** Zeitaufgelöste Messung von "50% I in X". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten.

📺 Video: [3D-Bild](#)



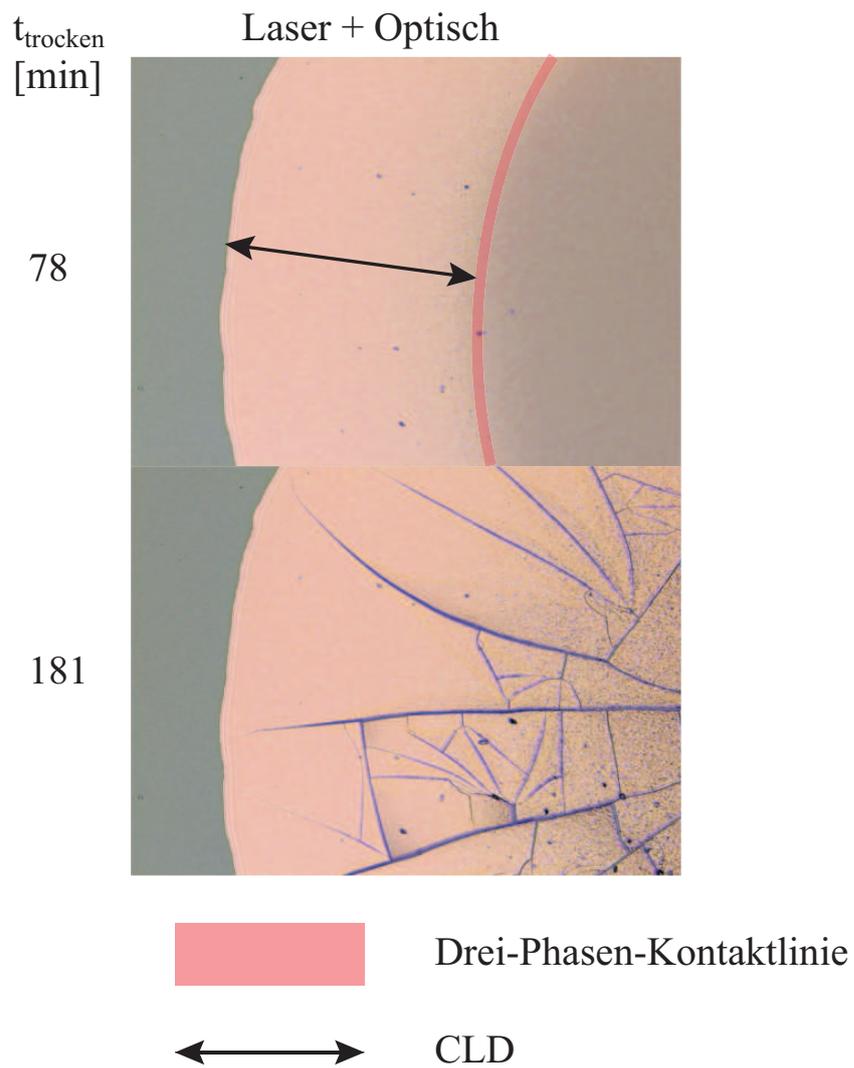
*Abbildung H.15: Zeitaufgelöste Messung von "50% I in X". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten.*

 Video: [Profil](#)



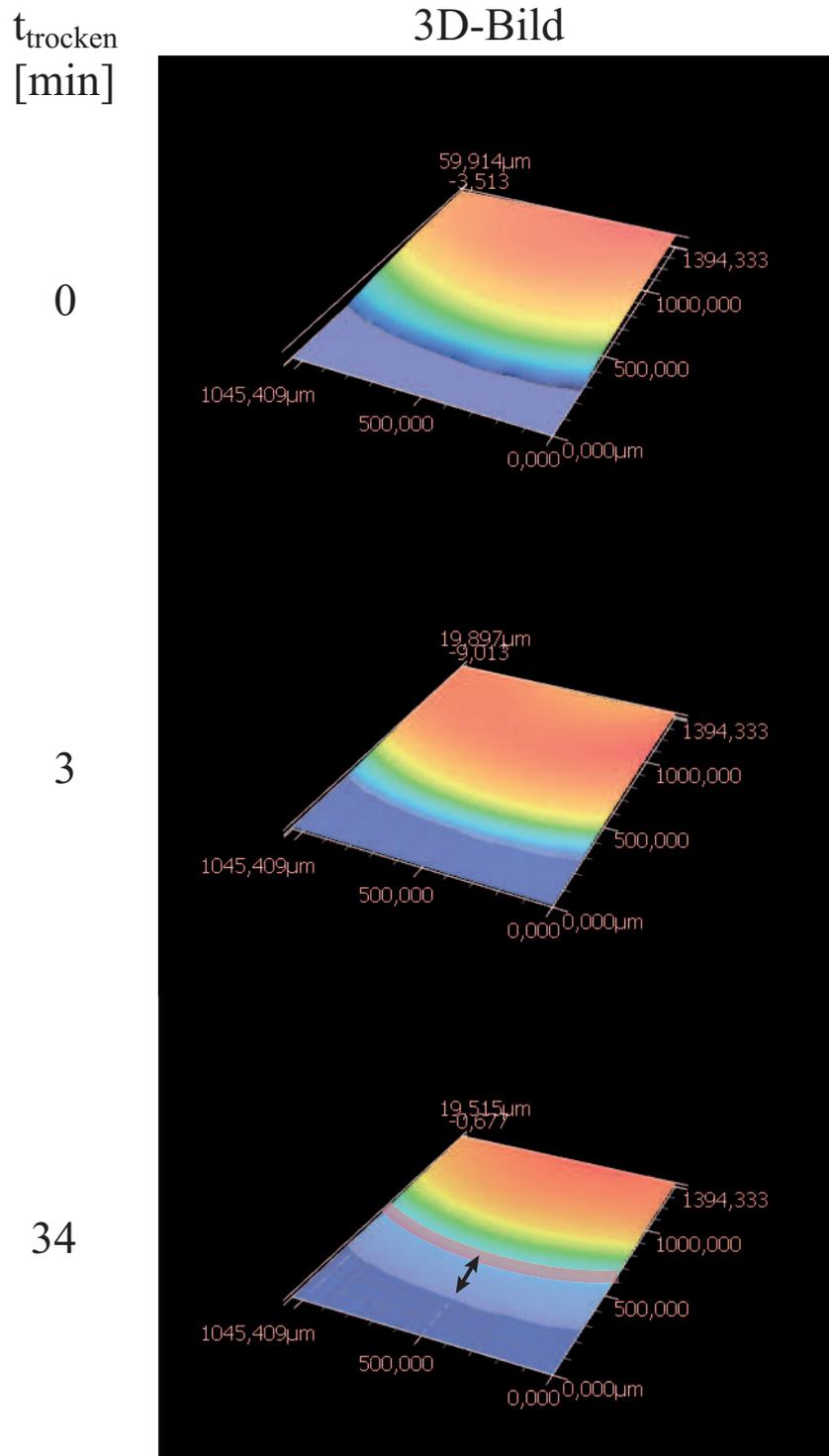
**Abbildung H.16:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 1)

📺 Video: Laser+Optisch



*Abbildung H.17: Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2)*

*Video: Laser+Optisch*



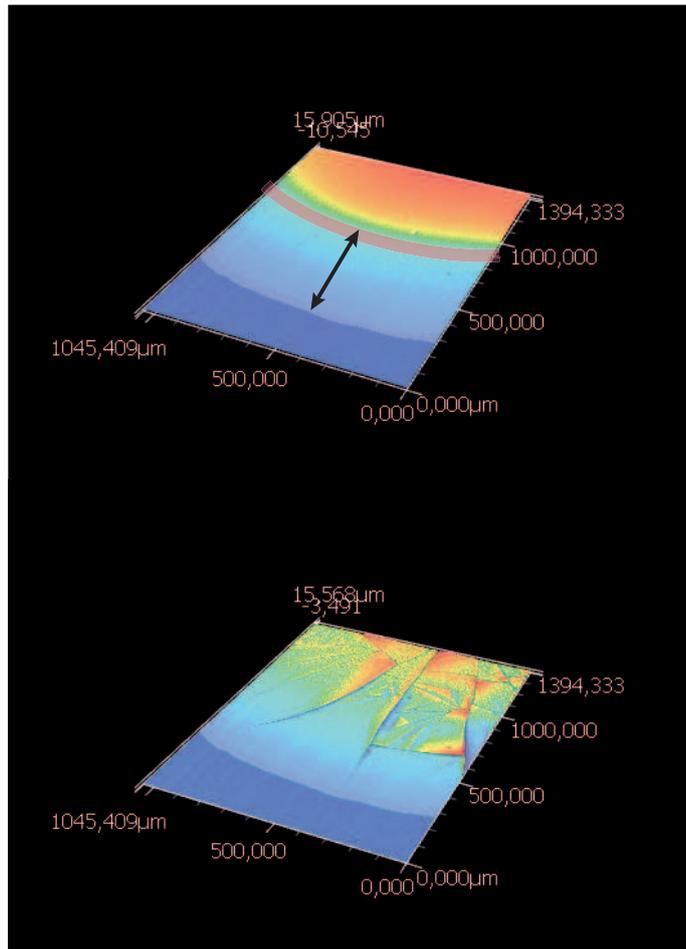
**Abbildung H.18:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 1)

Video: [3D-Bild](#)

$t_{\text{trocken}}$   
 [min]

3D-Bild

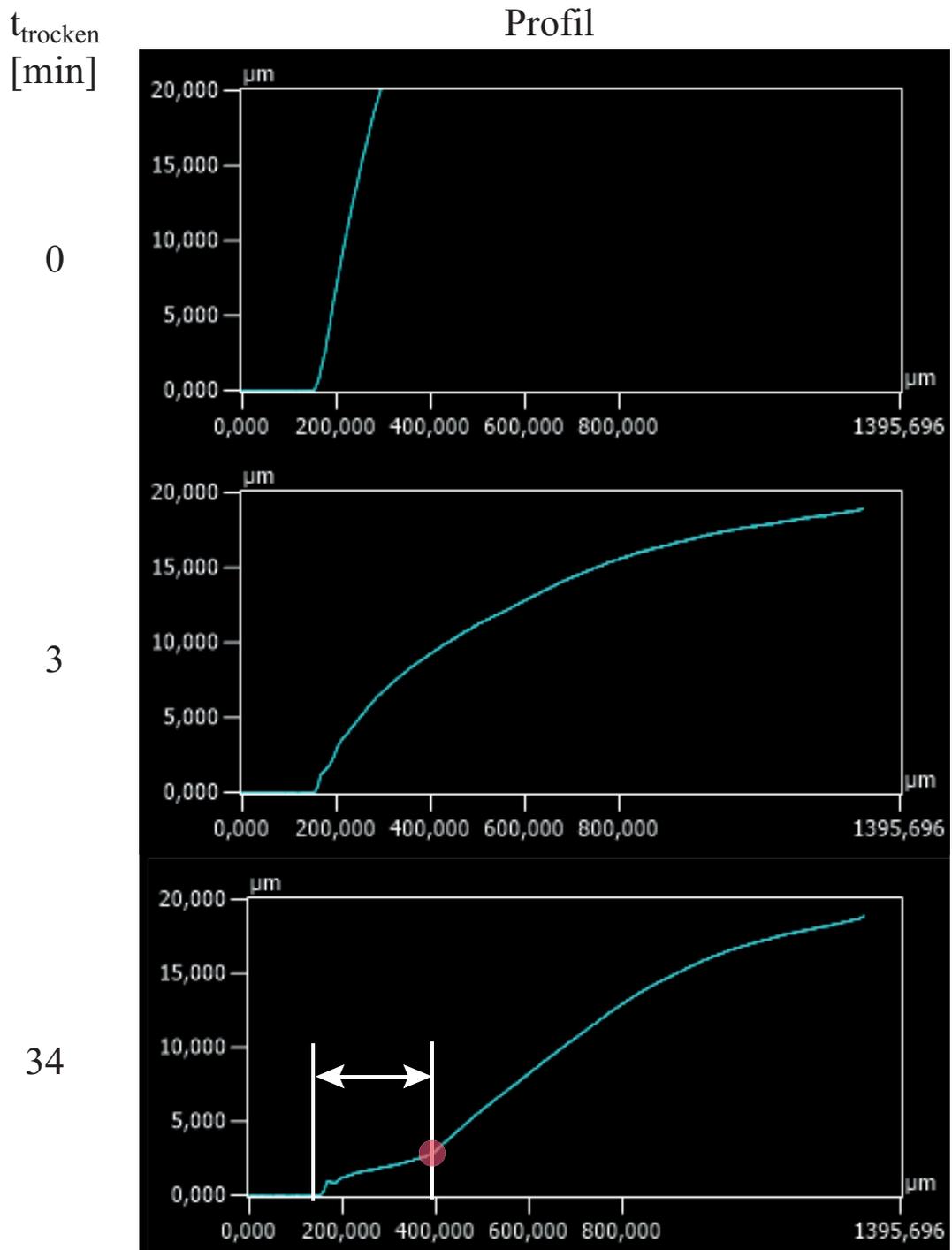
78



181

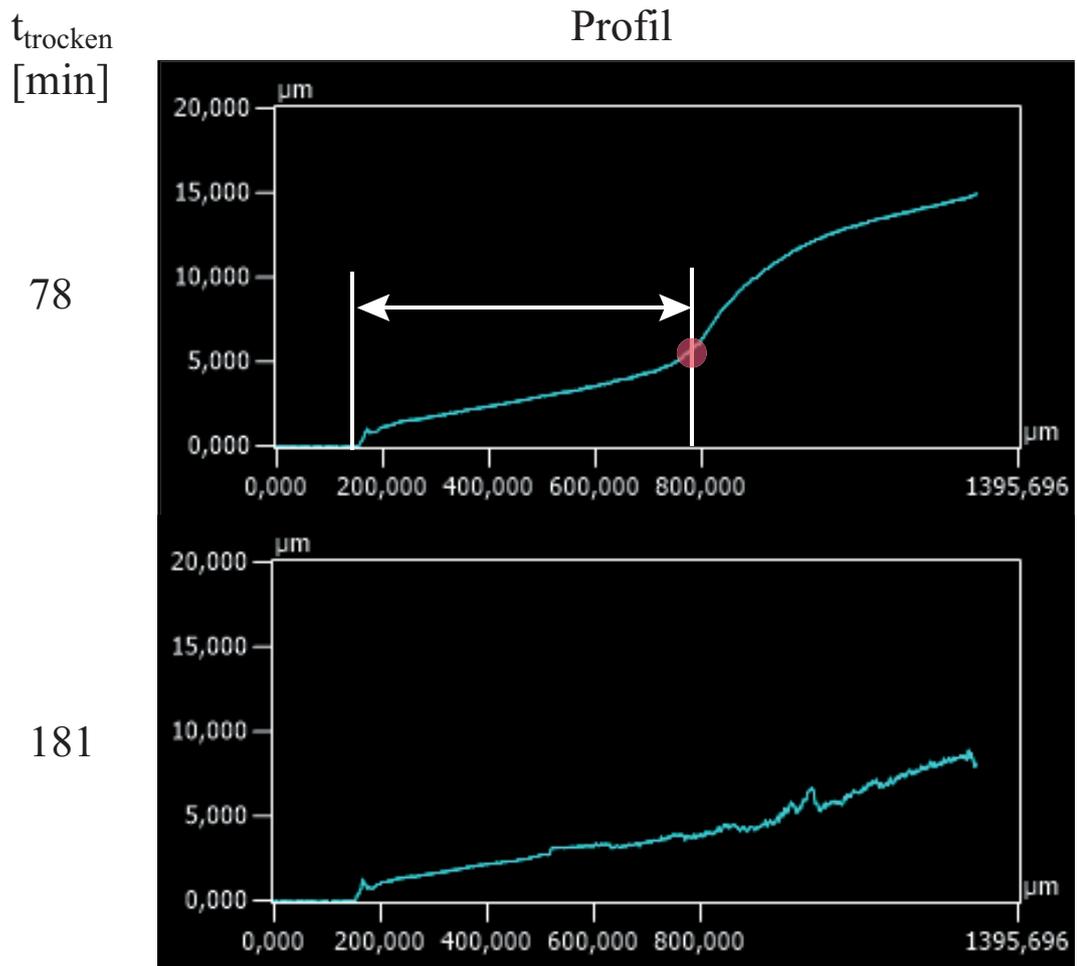
**Abbildung H.19:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2)

📺 Video: 3D-Bild



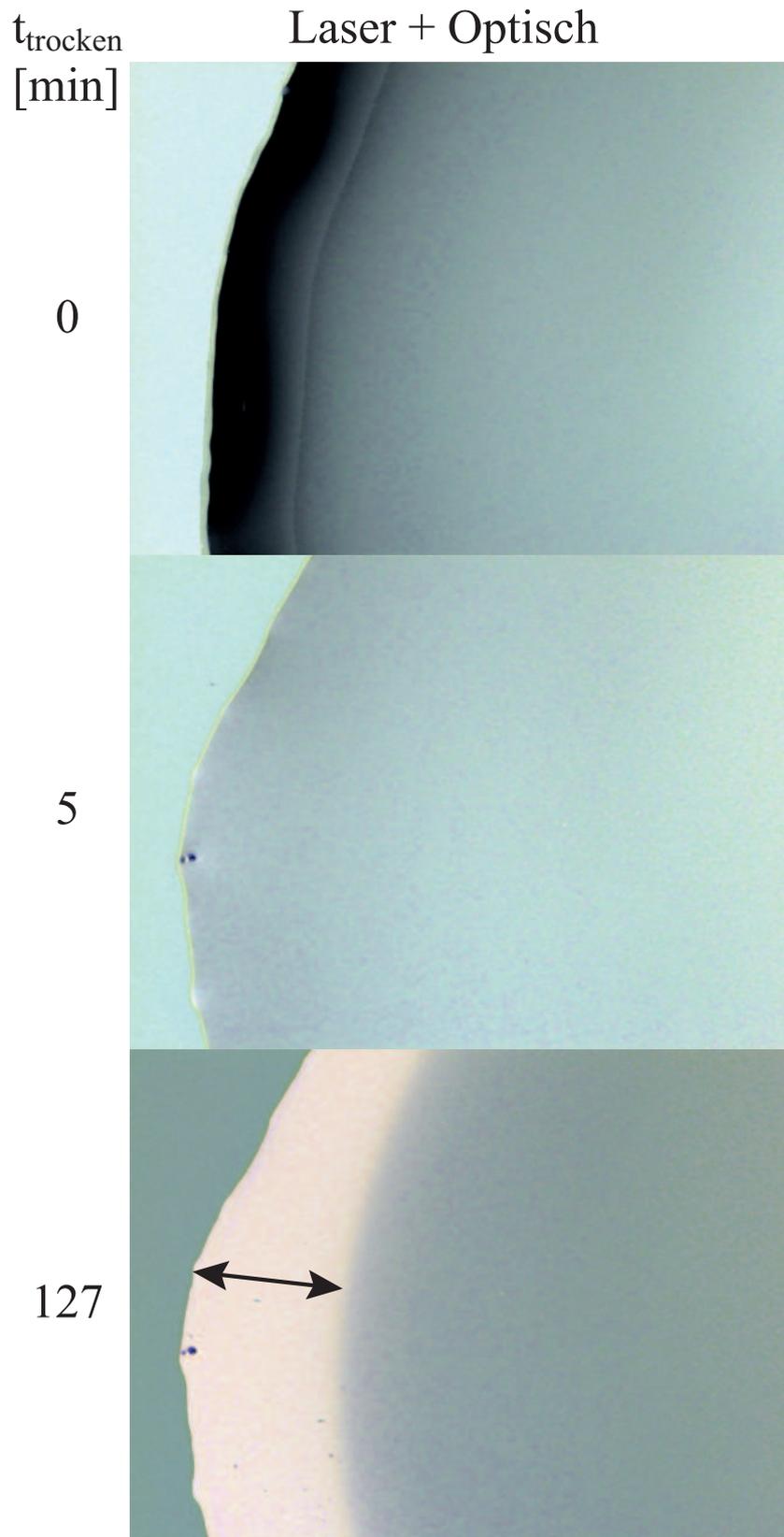
*Abbildung H.20: Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 1)*

3 Videos: [Profil](#)



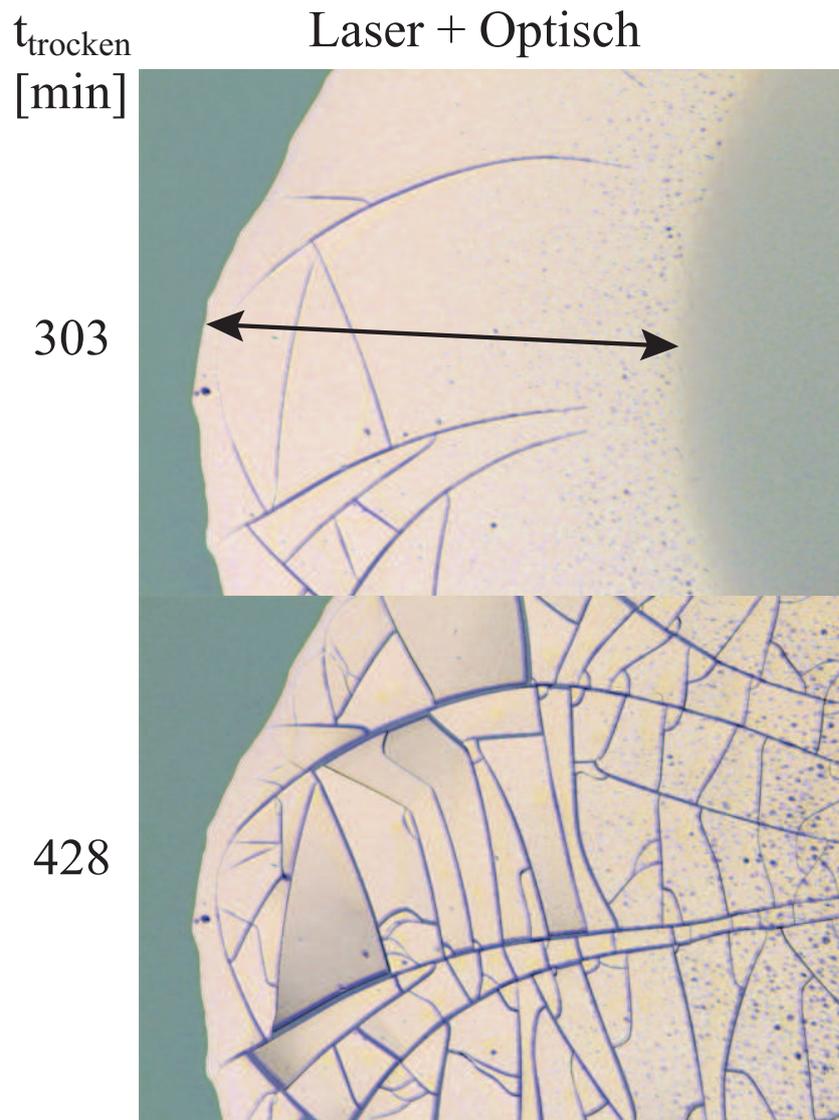
**Abbildung H.21:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2)

3 Videos: [Profil](#)



*Abbildung H.22: Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. (Teil 1)*

*Video: Laser + Optisch*



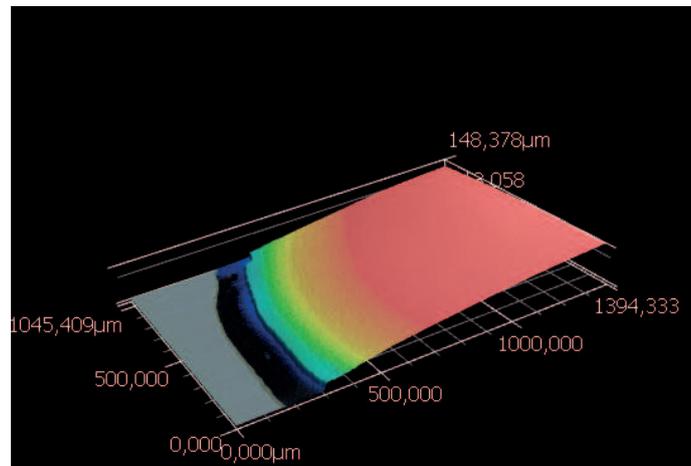
*Abbildung H.23: Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. (Teil 2)*

*📺 Video: Laser + Optisch*

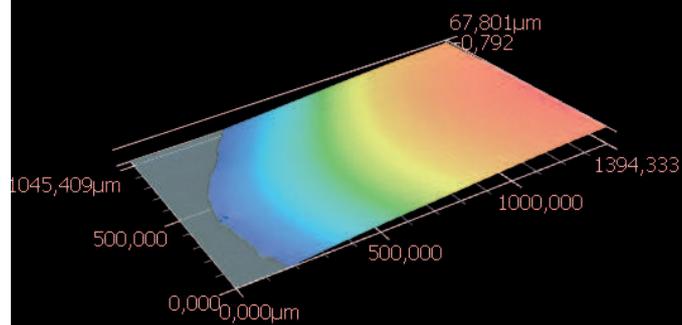
$t_{\text{trocken}}$   
[min]

3D-Bild

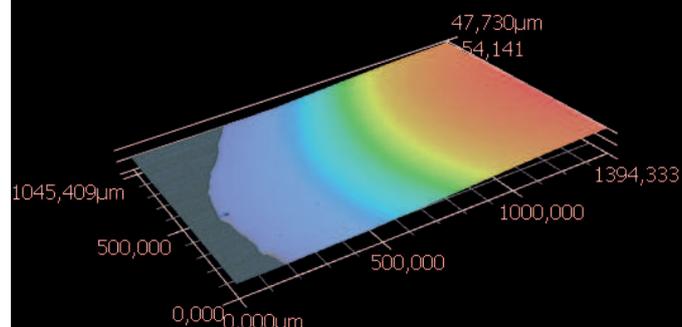
0



5

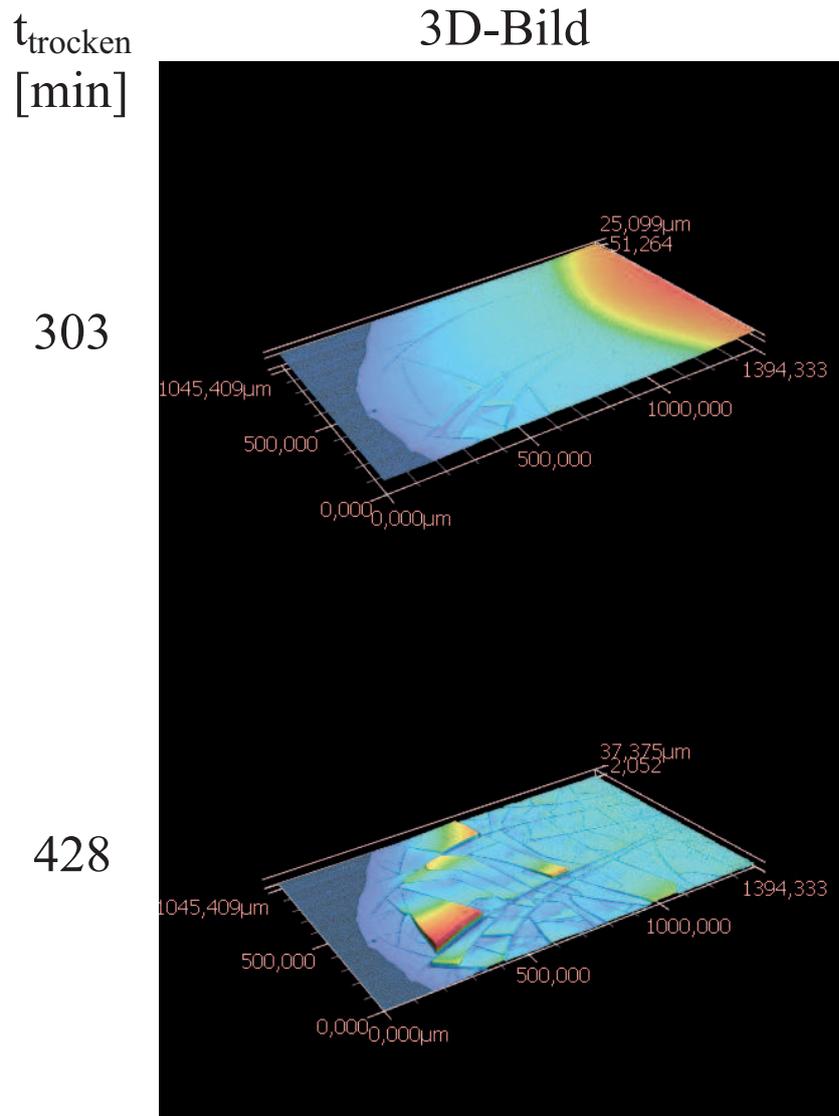


127



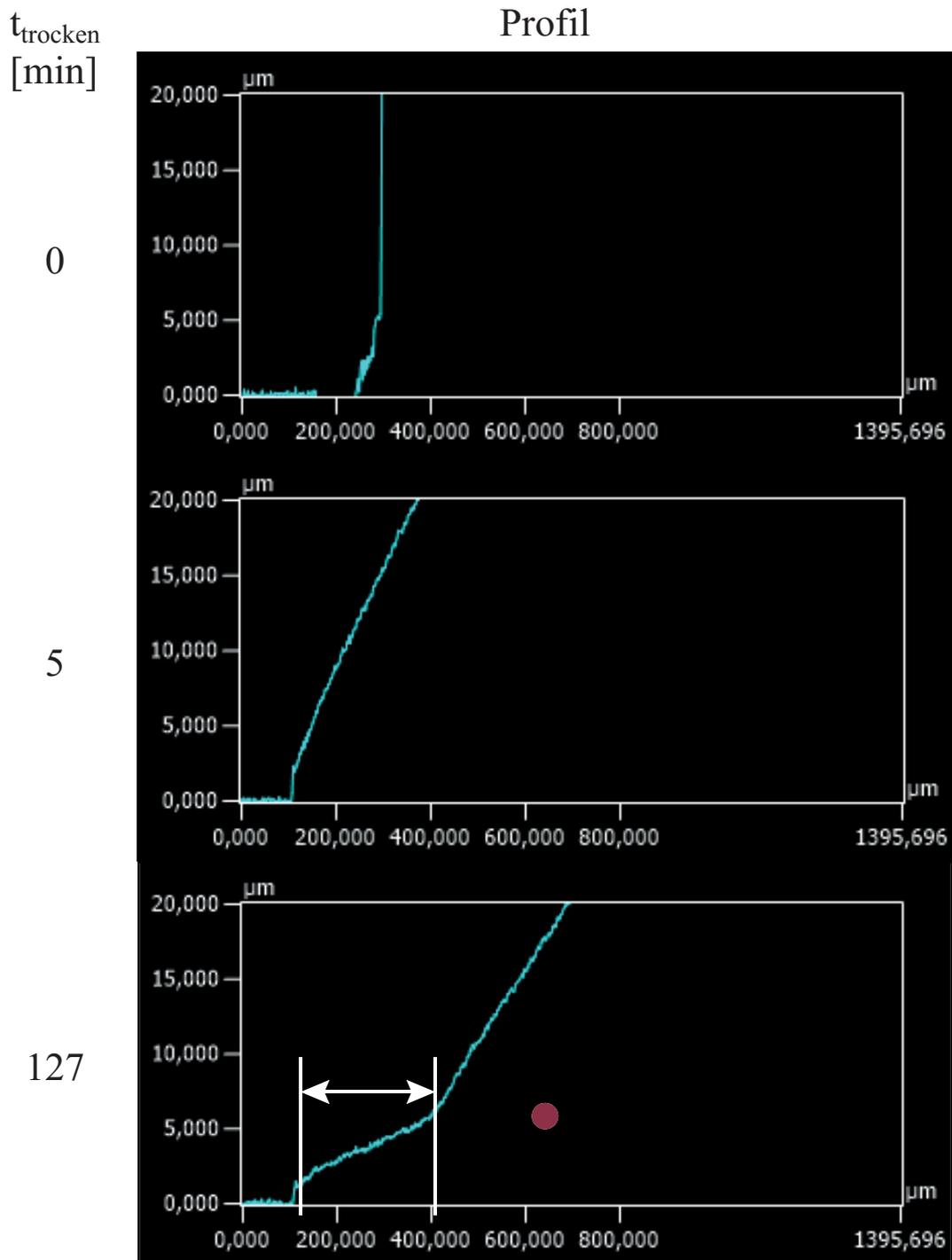
**Abbildung H.24:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 128 Minuten. (Teil 1)

📺 Video: [3D-Bild](#)



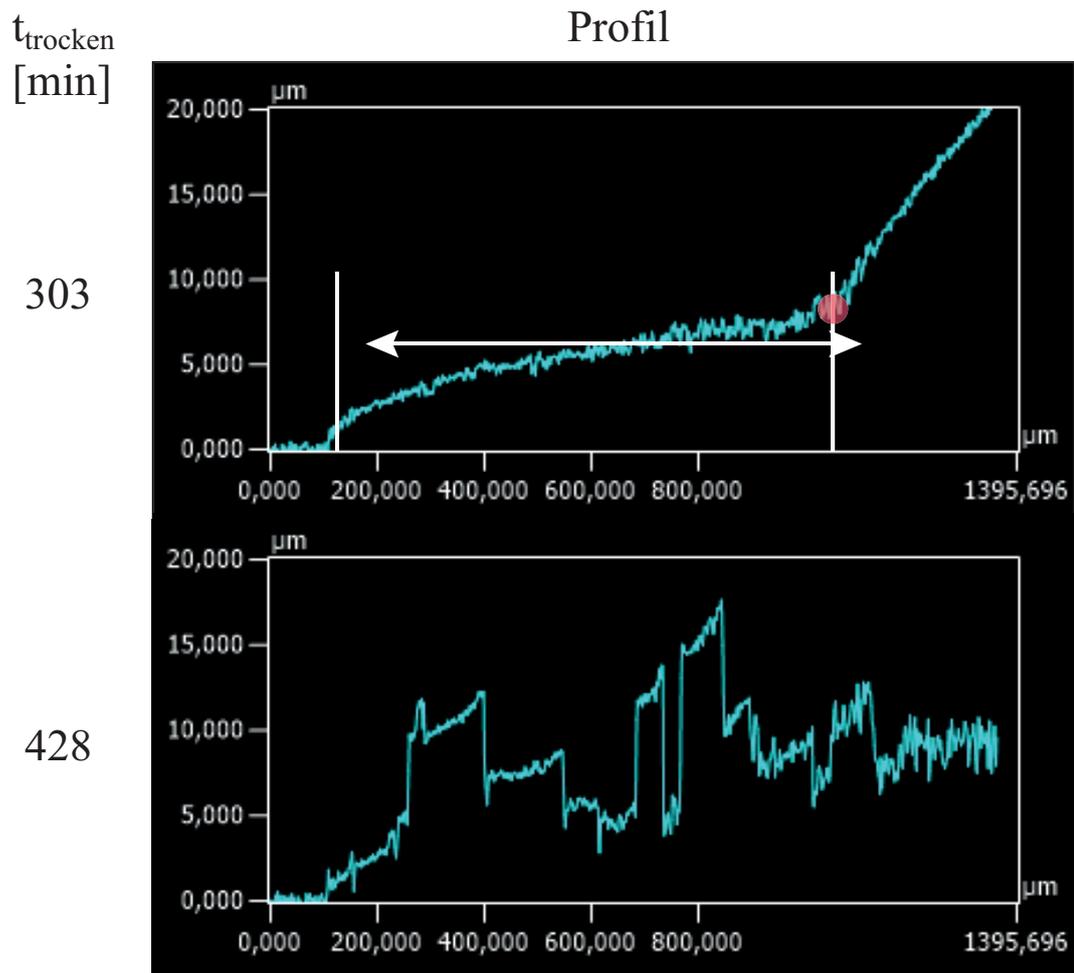
**Abbildung H.25:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. (Teil 2)

📺 Video: [3D-Bild](#)



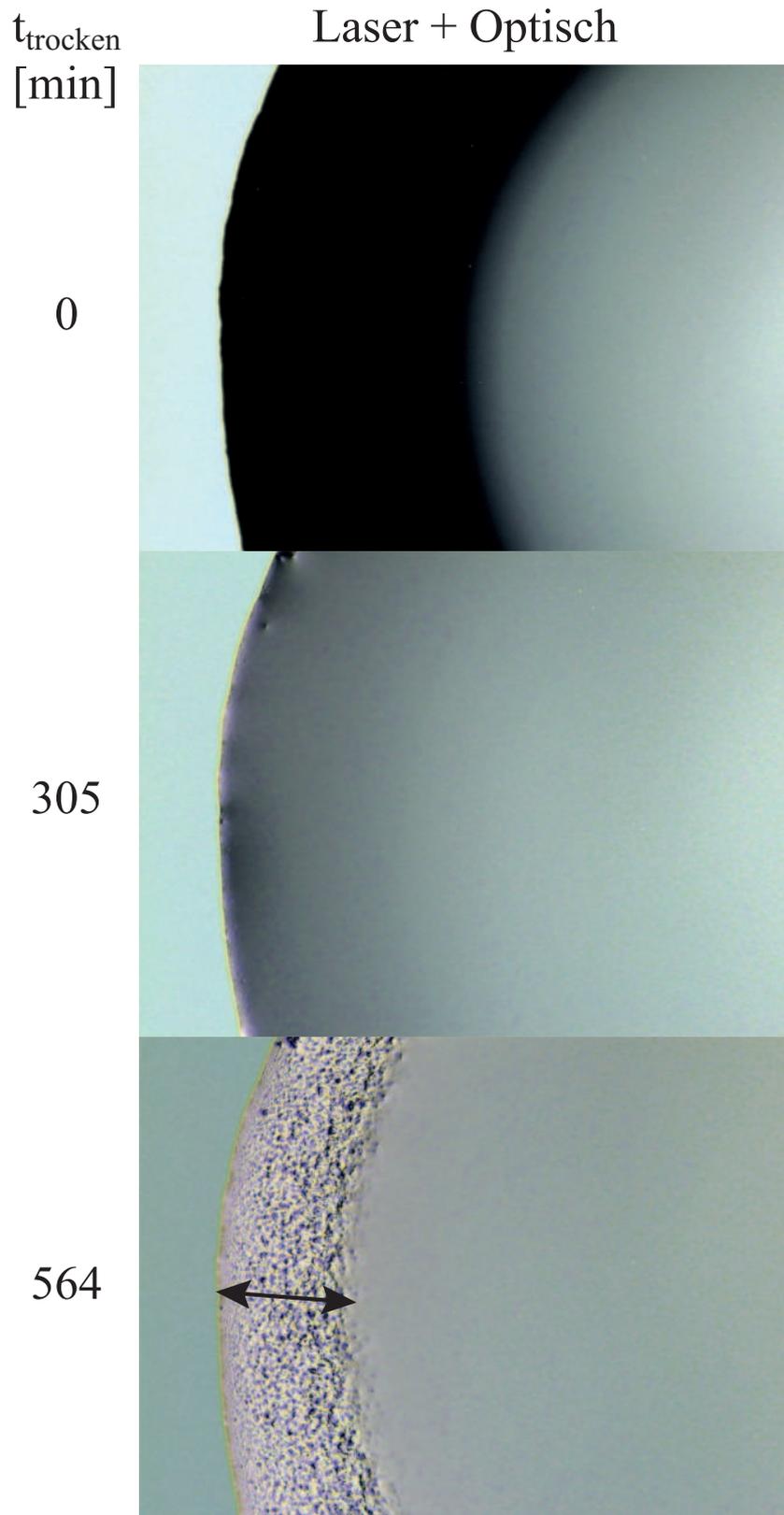
*Abbildung H.26: Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 128 Minuten. (Teil 1)*

📺 Video: Profil



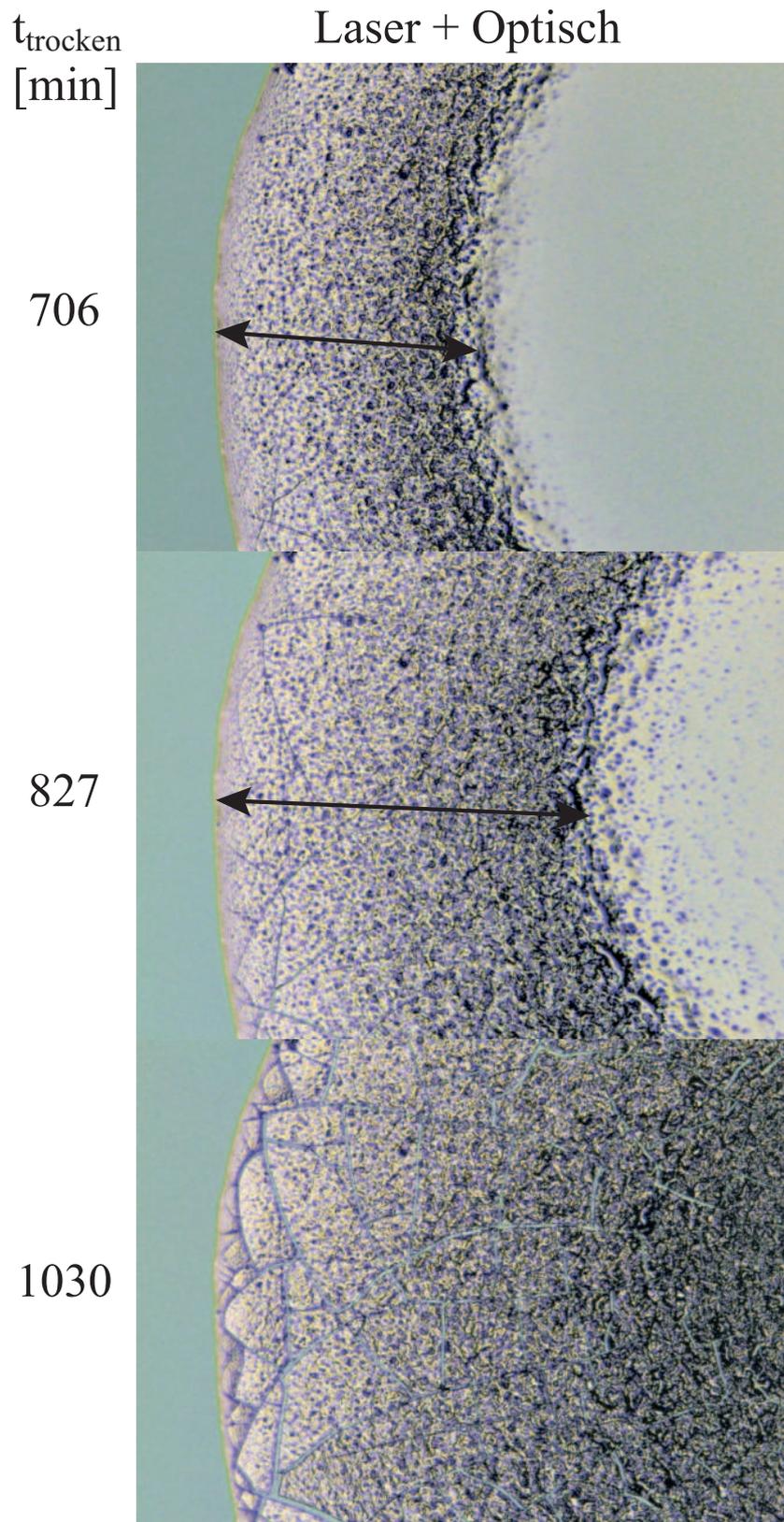
*Abbildung H.27: Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. (Teil 2)*

📺 Video: [Profil](#)



**Abbildung H.28:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 1)

📺 Video: [Laser + Optisch](#)



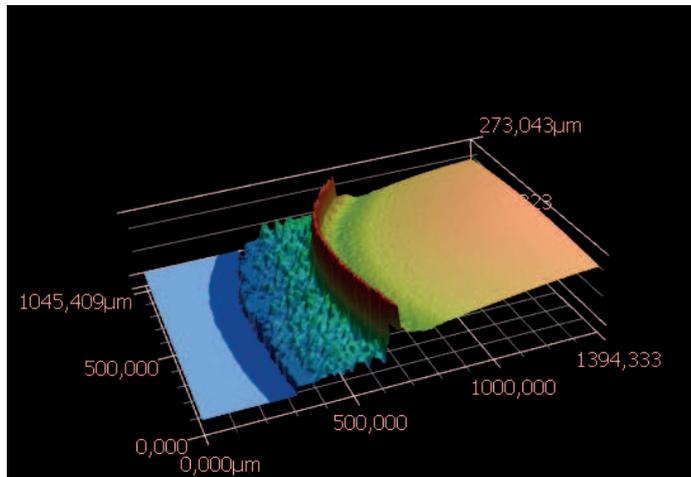
**Abbildung H.29:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2)

📺 Video: Laser + Optisch

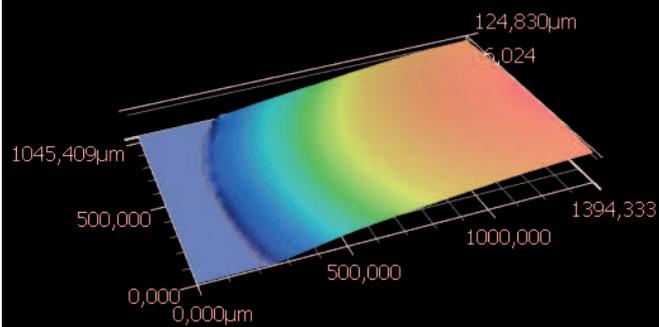
$t_{\text{trocken}}$   
[min]

### 3D-Bild

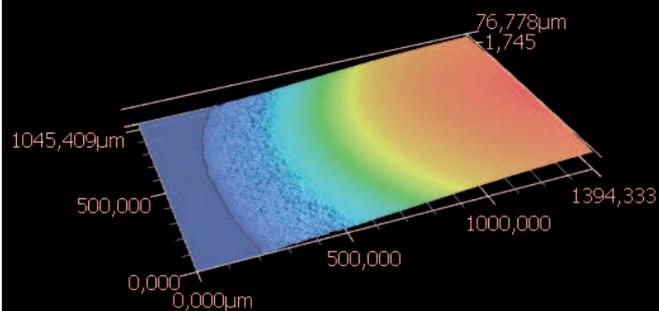
0



305



564



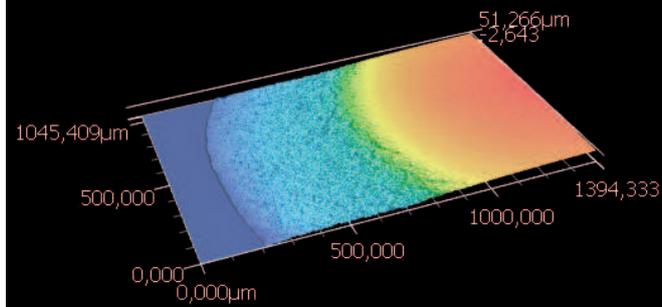
*Abbildung H.30: Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktklinie. (Teil 1)*

 Videos [3D-Bild](#)

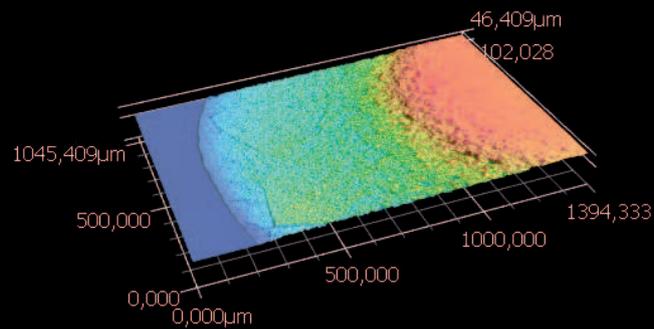
$t_{\text{trocken}}$   
[min]

### 3D-Bild

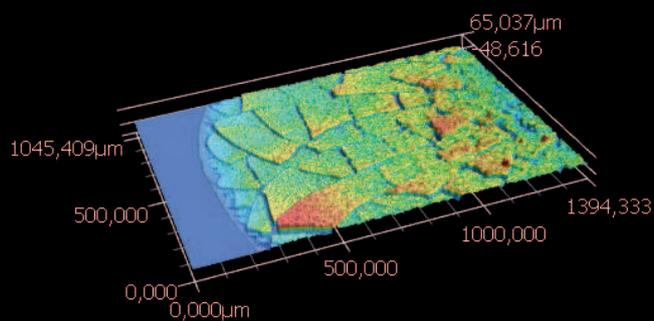
706



827

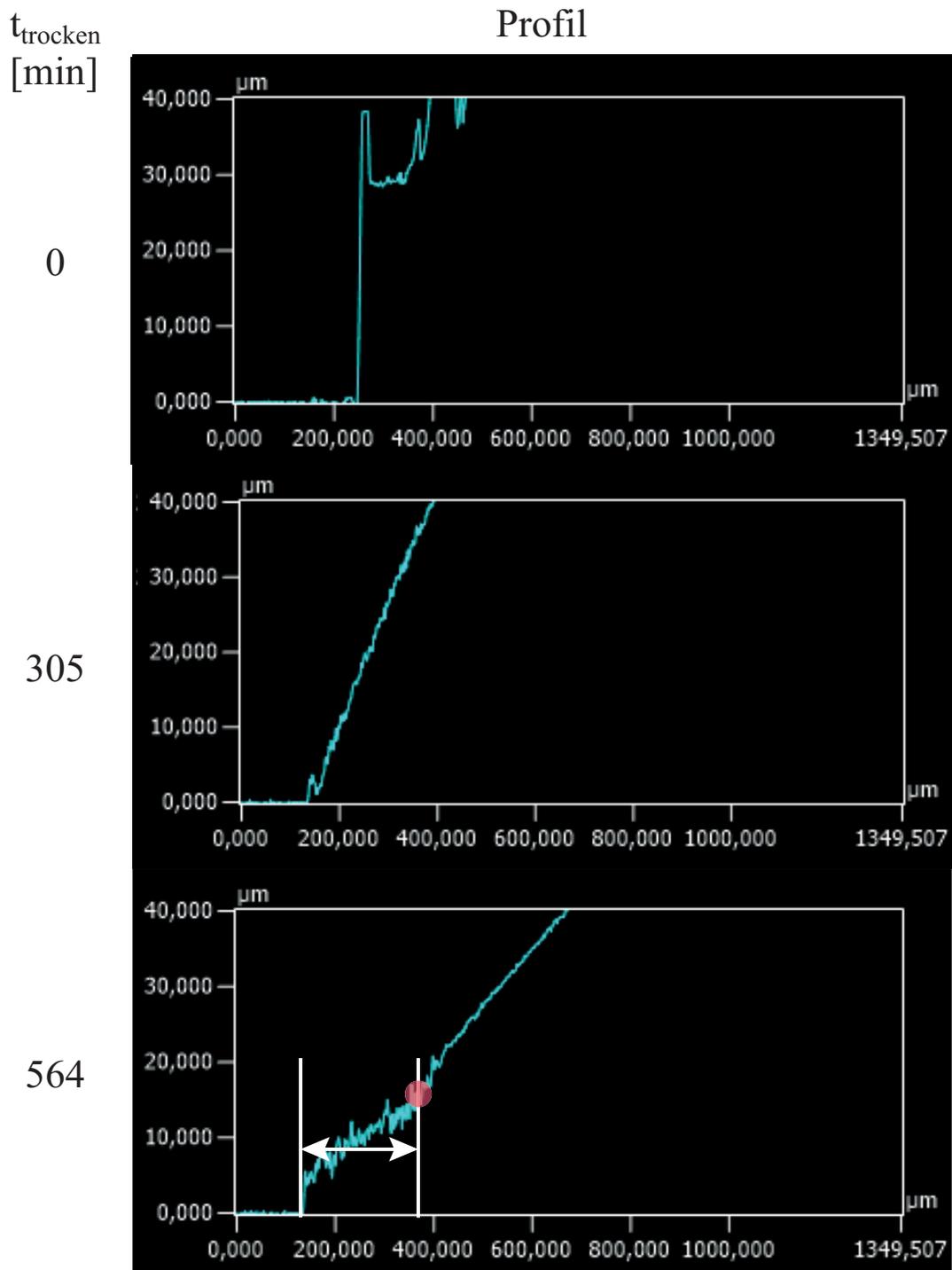


1030



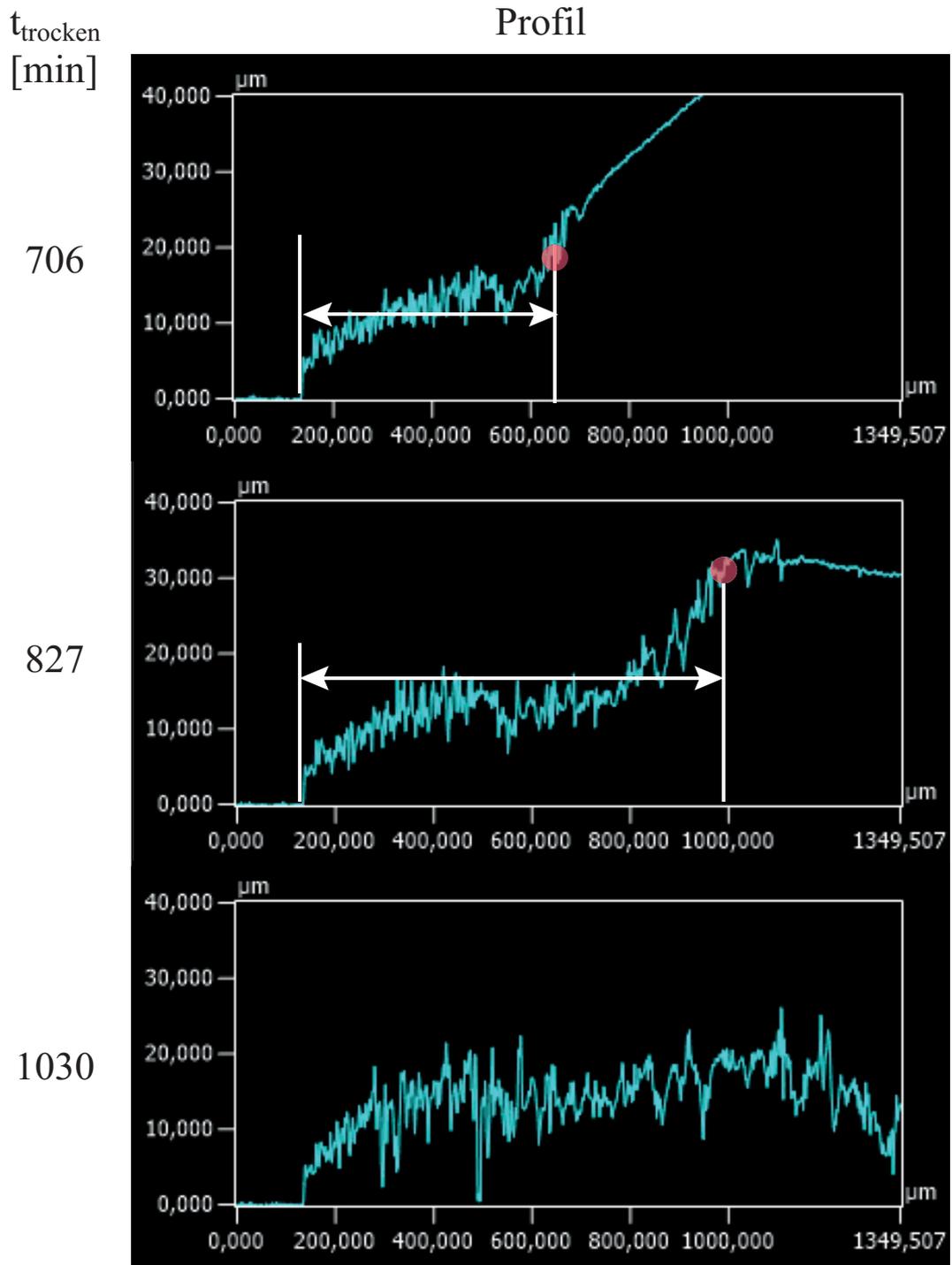
**Abbildung H.31:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2)

📺 Videos [3D-Bild](#)



*Abbildung H.32: Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 1)*

*Video: [Profil](#)*



**Abbildung H.33:** Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2)

📺 Video: [Profil](#)

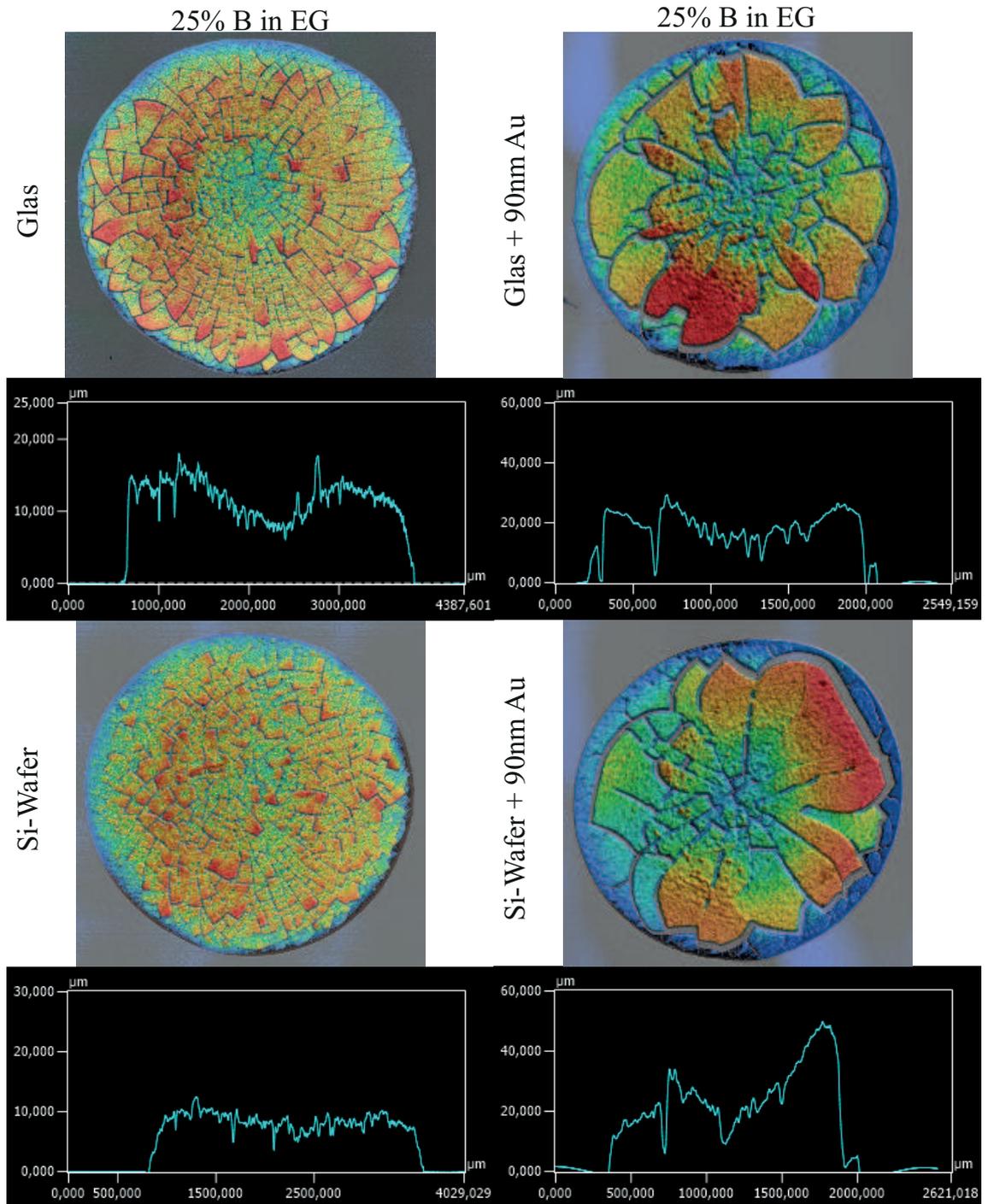


Abbildung H.34: Übersicht der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten "25% B auf EG auf unterschiedlichen Substraten.

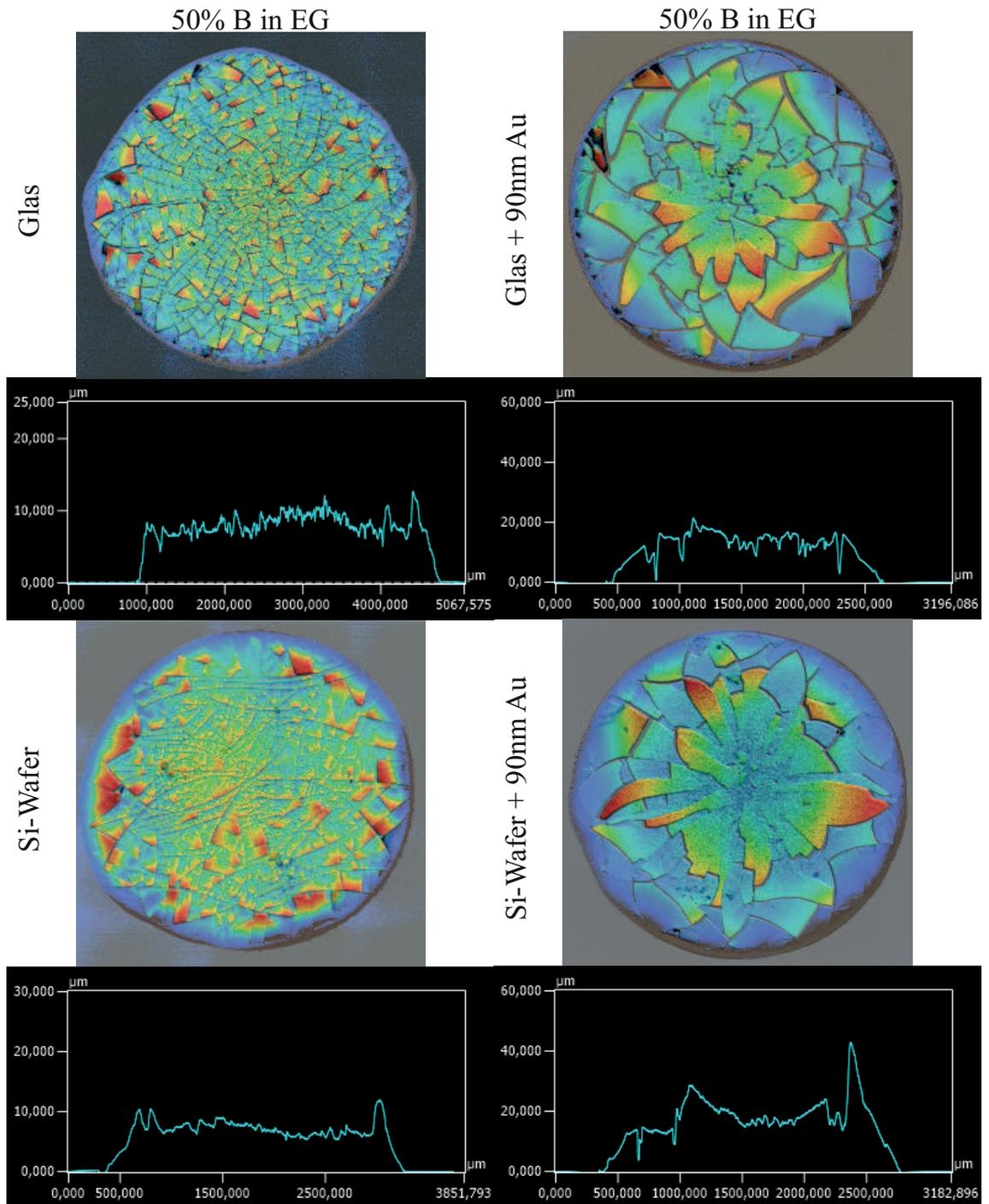


Abbildung H.35: Übersicht der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten "50% B auf EG auf unterschiedlichen Substraten.

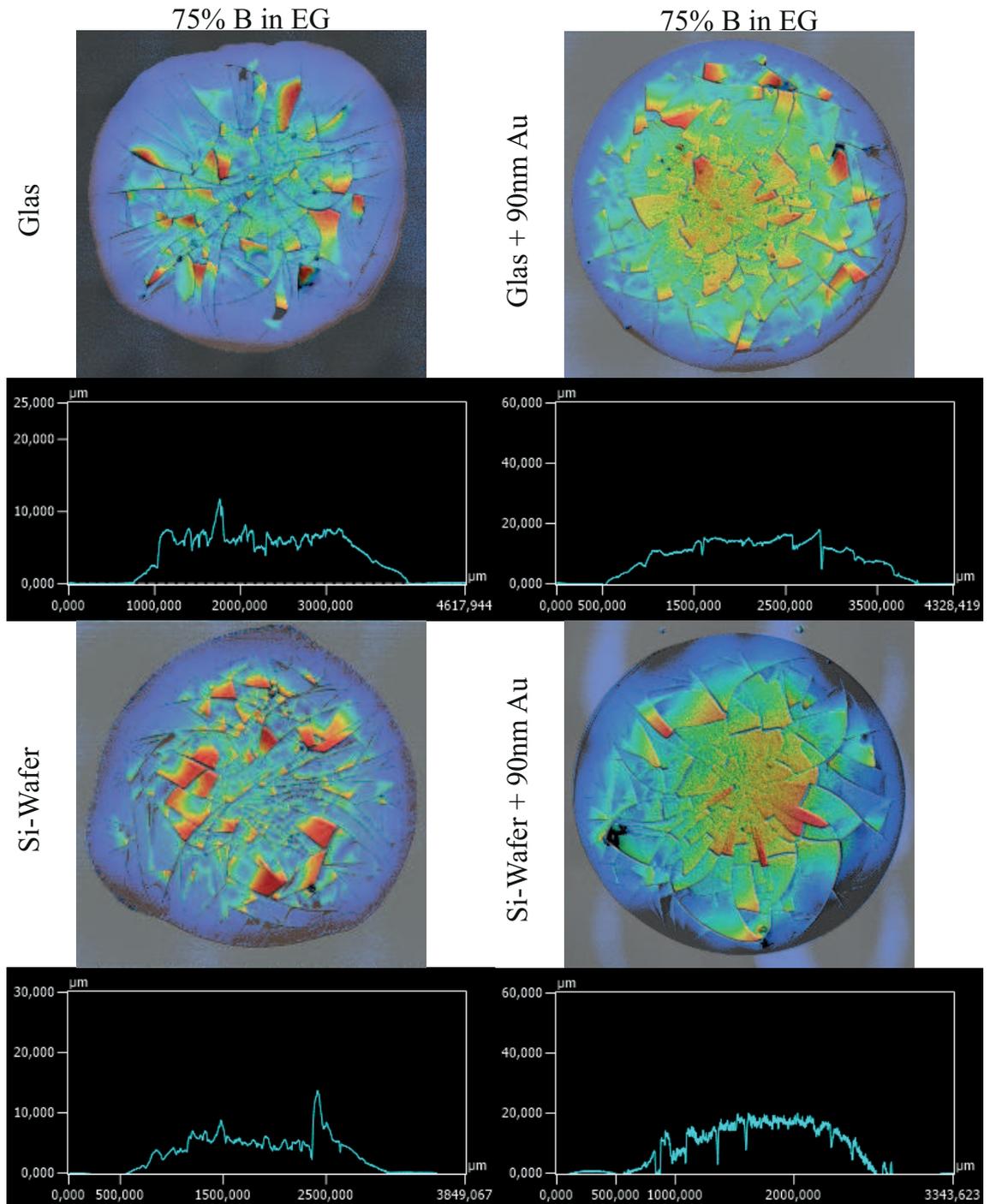


Abbildung H.36: Übersicht der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten "75% B auf EG auf unterschiedlichen Substraten.

# Abkürzungsverzeichnis

Zeichen	Definition	Einheit	Seite
ITO	Indium-Zinn-Oxid		Seite 1
MAM	Verbindung aus Molybdän-Niob und Aluminium-Nyob		Seite 1
OLED	Organische Leuchtdiode		Seite 1
BMBF	Bundeministerium für Bildung und Forschung		Seite 1
CLD	Contact-Line-Distance	[m]	Seite 8
$\sigma$	Oberflächenspannung	[mN/m]	Seite 8
$\eta$	Viskosität	[mPas]	Seite 8
$Sa$	Rauigkeit (arithmetische Mittelhöhe)	[m]	Seite 10
Si	Silizium		Seite 10
$Re$	Reynoldszahl		Seite 13
$E_{kinetic}$	Trägheitskraft	[N]	Seite 13
$E_{viscous}$	Zähigkeitskraft	[N]	Seite 13
$\rho$	Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	Seite 13
$l$	charakteristische Länge	[cm]	Seite 13
$We$	Weber-Zahl		Seite 13
$Oh$	Ohnesorge-Zahl		Seite 14
$W$	Arbeit	[J]=[Nm]	Seite 18

**Tabelle H.1:** *Verwendete Notationen nach Auftreten.*

Zeichen	Definition	Einheit	Seite
$A$	Fläche	$[m^2]$	Seite 18
$\Theta$	Kontaktwinkel	$[^\circ]$	Seite 20
$\dot{\gamma}$	Scherrate	$[1/s]$	Seite 23
DCL	Depinned Contact Line		Seite 30
PCL	Pinned Contact Line		Seite 30
$J$	Verdunstungsrate		Seite 34
$r$	Radius	$[m]$	Seite 34
$t$	Zeit	$[min]$	Seite 34
$\bar{v}$	Kapillarstrom		Seite 36
$C$	Alkoholkonzentration		Seite 37
$z$	Abstand zum Weinreservoir	$[m]$	Seite 37
$T$	Siedetemperatur	$[^\circ C]$	Seite 38
CNT	Carbon Nanotube		Seite 44
$\tau$	Schubspannung	$[Pa]$	Seite 47
$C_R$	dimensionslose Kennzahl		Seite 47
$\tau$	Verdunstungszeit	$[min]$	Seite 47
$Pe$	Péclet-Zahl		Seite 50
$D$	Diffusionskoeffizient	$[m^2/s]$	Seite 50
$k$	thermische Leitfähigkeit		Seite 52
$t_{life}$	Lebensdauer	$[s]$	Seite 60
$p$	Druckdifferenz	$[Pa]$	Seite 60
$Ra$	arithmetischer Mittenrauwert	$[m]$	Seite 91
CLM	Contact-Line-Movement		Seite 107

**Tabelle H.2:** Verwendete Notationen nach Auftreten. 2

# Abbildungsverzeichnis

1.1 Vereinfachte Darstellung und Vergleich notwendiger Prozessschritte beim Aufdampfen und Drucken einer funktionalen Schicht. . . . .	4
1.2 Unterschiedliche Schichtdickenverteilungen. Links: Partikelagglomerate am Rand der gedruckten Schicht. Rechts: Partikelagglomerate im Zentrum der gedruckten Schicht. Diese beiden Schichtdickenverteilungen sind häufig in Inkjet gedruckten, getrockneten Strukturen zu beobachten. Mitte: Die ideale Schichtdickenverteilung ist homogen über die gesamte bedruckte Fläche. Da eine niederviskose Flüssigkeit auf einem Substrat einen Kontaktwinkel $\Theta$ ausbildet, ist die optimale Schichtdickenverteilung eine Kuppel. . . . .	6
1.3 Beispiel einer zu stark und damit ungleichmäßig gesinterten Schicht. Durch das Lasersintern einer ungleichmäßigen Schicht wird die Energie unterschiedlich stark absorbiert. Dies hat zur Folge, dass Flächen entweder zu stark oder zu schwach gesintert werden. In dieser Abbildung wird die mittlere Schicht zu stark gesintert. Die Kupfertinte platzt ab und die Leitfähigkeit der Schicht kann nicht gewährleistet werden. . . . .	7
1.4 Unterschiedliche Materialien in einem Stack. Links: Die untere Schicht ist gleichmäßig getrocknet. Eine dünnere zweite Schicht benetzt die erste Schicht vollständig. Rechts: Die erste Schicht besitzt eine unterschiedliche Dickenverteilung. Die zweite Schicht benetzt die erste Schicht unvollständig. Es entstehen freie und unbeschichtete Flächen . . . . .	7

- 1.5 Schematische Darstellung der Schichtdickenerfassung während des Trocknungsvorgangs: Damit eine gleichmäßige Schichtdicke erzeugt werden kann, müssen die Trocknungsstrukturphänomene besser verstanden werden. Hierfür ist eine zeitaufgelöste Messmethodik notwendig. Unterschiedliche Messungen können genutzt werden, um ein erweitertes Verständnis der Trocknungsstrukturphänomene zu erhalten. . . . . 9
- 1.6 Übersicht der Kapitelstruktur: Die Messmethodik (gelb) wird in Kapitel 7 beschrieben. Auf einem Glassubstrat (rot/Kapitel 6.3) werden drei unterschiedliche Modelltinten (schwarz/Kapitel 6) aufgebracht und untersucht (Kapitel 8). Die bestehenden Theorien (grün) werden in Kapitel 3 beschrieben und in Kapitel 9 untersucht. . . . . 10
- 2.1 Eine kontinuierliche Erzeugung von Tropfen stellt eine Herausforderung an den Inkjetdruck dar. Damit ein Tropfen entsteht, müssen die Tinten sehr niederviskos formuliert sein. Der Großteil der Tinte besteht daher aus Lösemittel, welches verdunsten muss, damit die Tinte trocknet [103]. Durch die Verdunstung der Lösemittel können Partikelströme entstehen, die zu einer ungleichmäßigen Schichtdicke führen. . . . . 12
- 2.2 Graphische Darstellung für den Druckbereich im direkten Tintenstrahl-druck nach Derby [35] . . . . . 15
- 2.3 Je nach Oberflächenspannung  $\sigma$  der Tinte und freier Oberflächenenergie des Substrats benetzt eine Flüssigkeit das Substrat unterschiedlich. Eine optimale Benetzung ist kantenscharf, spreitet nicht und entnetzt nicht (Mitte). Eine Flüssigkeit spreitet, wenn die Flüssigkeit über die Begrenzungen der bedruckenden Fläche hinausläuft (links). Bei der Entnetzung bildet sich kein geschlossener Tintenfilm (rechts). [55] . . . . . 19

- 2.4 An dem Punkt, an dem sich die drei Phasen: Flüssigkeit, Feststoff und Gas treffen, befindet sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. An dieser Stelle besitzt die Flüssigkeit einen Kontaktwinkel  $\Theta$ . Einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung  $\sigma_l$ , der freien Oberflächenenergie  $\sigma_s$ , der Grenzflächenspannung  $\sigma_{sl}$  und dem Kontaktwinkel  $\Theta$  stellt die Young'sche Gleichung. [25] 20
- 2.5 Auf einem Substrat kann eine Flüssigkeit unterschiedliche Kontaktwinkel  $\Theta$  annehmen. Der Fortschrittswinkel wird bei Volumenzugabe gemessen. . . . . 21
- 2.6 Auf einem Substrat kann eine Flüssigkeit unterschiedliche Kontaktwinkel  $\Theta$  annehmen. Der Rückzugswinkel wird bei Volumenzugabe gemessen. . . . . 21
- 2.7 Auf einem Substrat kann eine Flüssigkeit unterschiedliche Kontaktwinkel  $\Theta$  annehmen. Der Fortschrittswinkel wird bei Volumenzugabe gemessen. Der Rückzugswinkel bei Volumenzugabe gemessen. Der Rückzugswinkel bei Volumenzugabe gemessen. Randwinkelhysterese bezeichnet den Bereich der stabilen Randwinkel, sie ergibt sich aus der Differenz zwischen maximalem Kontaktwinkel  $\Theta_{a3}$  und minimalem Kontaktwinkel  $\Theta_{r3}$  . . . . . 22
- 3.1 Unterschiedliche Schichtdickenverteilungen. Links: M-Profil - Partikelagglomerate am Rand der gedruckten Schicht. Rechts: Berg-Profil - Partikelagglomerate im Zentrum der gedruckten Schicht. Diese beiden Schichtdickenverteilungen sind häufig in Inkjet gedruckten, getrockneten Strukturen zu sehen. Mitte, Oben: Die ideale Schichtdickenverteilung über die ganze Fläche ist homogen. Mitte, Unten: Dome-Profil - Eine niederviskose Flüssigkeit besitzt immer einen Randwinkel und innen ein höheres Volumen als außen. Daher entspricht die optimale Schichtdickenverteilung einer Kuppel. . . . . 27
- 3.2 M-Profil mit hohen Partikel-Agglomeraten am Rand. Unten: gedruckte Linie im Querschnitt . . . . . 28
- 3.3 Berg-Profil mit hoher Schichtdicke im Zentrum. Unten: gedruckte Linie im Querschnitt. . . . . 29

- 3.4 Idealisiertes Dome-Profil mit relativ gleichmäßiger Schichtdickenverteilung bedingt durch die Krümmung der Oberfläche einer Flüssigkeit auf dem Substrat. . . . . 30
- 3.5 Bei einer Pinned Contact Line (PCL) ist der Radius konstant und der Kontaktwinkel  $\Theta$  variabel. Die Drei-Phasen-Kontaktlinie bewegt sich nicht. Bei einer Depinned Contact Line (DCL) ist der Kontaktwinkel  $\Theta$  konstant und der Radius variabel. Die Drei-Phasen-Kontaktlinie bewegt sich. . . . . 31
- 3.6 Messung eines getrockneten Tropfens mittels 3D-Laserscanningmikroskop (Tropfendurchmesser  $\approx 2800$   $\mu\text{m}$ , Tropfenhöhe  $\approx 12$   $\mu\text{m}$ ). Die roten Flächen stellen hohe Schichtdicken, die blauen niedrige Schichtdicken dar. Der rote Rand ist charakteristisch für den Coffee-Stain-Effekt. Im Querschnittsprofil ist das M-Profil erkennbar. . . . . 32
- 3.7 Der Coffee-Stain-Effekt beschreibt, dass durch einen höheren Volumenverlust außen als innen durch die höhere Verdunstungsrate  $J$  von Lösemitteln einer Flüssigkeit am Rand mit pinned Kontaktlinie (PCL) ein nach außen gerichteter Flüssigkeitsstrom entsteht. Dieser Flüssigkeitsstrom wird Kapillarstrom  $\bar{v}$  genannt, da die Flussrichtung von hohen Volumina zu kleinen Volumina gerichtet ist. Der Flüssigkeitsstrom transportiert den Feststoff von innen nach außen. Dort agglomeriert der Feststoff. Die getrocknete Fläche besitzt somit außen höhere Schichtdicken als innen und entspricht dem M-Profil. . . . . 33
- 3.8  $(R-r)^{-\lambda}$  mit  $R=1$  und  $r=0,99$ . Je größer der Kontaktwinkel  $\Theta$ , desto geringer ist die Verdunstungsrate  $J$ . . . . . 34
- 3.9  $(R-r)^{-\lambda}$  mit  $R=1$  ist am größten, wenn  $r$  gegen  $R$  geht. In der Fläche ist die Verdunstungsrate sehr gering. . . . . 35

- 3.10 Ein Rotweinglas wird geschwenkt, dabei bleibt ein dünner Rotweinfilm am Glasrand. Der Wein verdunstet am Rand des Glases schneller als in der Mitte. Die Verdunstungsrate  $J$  ist am Rand somit höher als in der Mitte. Da Alkohol schneller verdunstet als Wasser, entsteht ein Konzentrationsgefälle vom Rand zur Mitte. Da Wasser eine höhere Oberflächenspannung als der Alkohol besitzt, ist die Oberflächenspannung am Rand höher als in der Mitte. Das Fluid fließt von niedriger Oberflächenspannung zu hoher Oberflächenspannung und kriecht somit den Rand hoch. Mit der Zeit ist so viel Volumen den Rand hoch gekrochen, dass ein Tropfen aufgrund von Gravitationskräften am Glasrand herunterfließt. Der Prozess beginnt von vorne. . . . . 37
- 3.11 Übersicht der Oberflächenspannung  $\sigma$  und der Siedetemperatur  $T$  unterschiedlicher Lösemittel. Lösemittel mit niedriger Siedetemperatur  $T$  besitzen in der Regel eine niedrige Oberflächenspannung  $\sigma$  sowie Lösemittel mit hoher Siedetemperatur  $T$  eine hohe Oberflächenspannung  $\sigma$ . . . . . 38
- 3.12 Entstehung eines Berg-Profiles während der Trocknung aufgrund von Konzentrationsgradienten in dem Flüssigkeitsgemisch. . . . 39
- 4.1 Ausschnitt aus Yunkers Paper *Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions* [128]. Links: kugelförmige Partikel lagern sich am Rand an. Rechts: Ellipsoide Partikel führen zu einer gleichmäßigeren Agglomeration über die benetzte Fläche. . . . . 45
- 4.2 Ausschnitt aus Wongs Paper *Nanochromatography Driven by the Coffee Ring Effect* [125]. Schematische Darstellung und Ergebnisse der Entstehung unterschiedlicher Ringformationen während der Trocknung durch unterschiedliche Partikelgrößen . . . . 46
- 4.3 Ausschnitt aus van den Bergs Paper *Geometric control of inkjet printed features using a gelating polymer* [19]. Das Diagramm zeigt den raschen Anstieg der Viskosität  $\eta$  ab einer Temperatur von 35°C. Unterschiedliche Substrattemperaturen können somit genutzt werden, um unterschiedliche Ausprägungen der Partikelagglomeration zu erzeugen. . . . . 47

- 4.4 Ausschnitt aus Dugyalas Paper *Control over Coffee-Ring Formation in Evaporating Liquid Drops Containing Ellipsoids* [36]. Unterschiedliche Zeta-Potentiale führen zu unterschiedlich stark ausgeprägten Partikelagglomerationen während der Trocknung. . . . . 48
- 4.5 Ausschnitt aus Fukudas Paper *Profile Control of Inkjet Printed Silver Electrodes and Their Application to Organic Transistors* [43]. Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit kann in einem wässrigen System die Verdunstungsrate  $J$  am Rand beeinflusst werden. Dadurch kann eine gleichmäßigere Schichtdicke erzeugt werden. . . . . 49
- 4.6 Ausschnitt aus Soltmans Paper *Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect* [115]. Mit zunehmender Substrattemperatur steigt die Verdunstungsrate am Rand und die Partikel fließen verstärkt nach außen. . . . . 51
- 4.7 Ausschnitt aus Davids Paper *Experimental investigation of the effect of thermal properties of the substrate in the wetting and evaporation of sessile drops* [30]. Temperatur eines Wassertropfens über die Zeit. In der ersten Phase hängt der Tropfen an der Dosiernadel. Nach der Benetzung auf dem Substrat erwärmt sich der Tropfen auf Substrattemperatur und kühlt mit der Zeit ab. . . . . 51
- 4.8 Ausschnitt aus Hus Paper *Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions* [60]. a: Messung eines Octantropfens zeigt Marangoni Konvektionen. b: Simulation von Marangoni Konvektionen bedingt durch thermische Gradienten. . . . . 53
- 4.9 Ausschnitt aus Harris Paper *Marangoni Effects on Evaporative Lithographic Patterning of Colloidal Films* [60]. Schematische Darstellung der Entstehung von Marangoni Konvektionen durch Masken. . . . . 54
- 4.10 Ausschnitt aus Parks Paper *Control of Colloidal Particle Deposit Patterns within Picoliter Droplets Ejected by Ink-Jet Printing* [91]. Getrocknete Strukturen. a: getrockneter Wassertropfen mit Silica-Partikeln. b: getrockneter Wassertropfen mit 4,5 Vol% DEG und Silica-Partikel, c: getrockneter Wassertropfen mit 4,5 Vol% Formamid und Silica-Partikeln. . . . . 56

5.1	Handmessgerät pro line t15 von SITA Messtechnik GmbH zur Messung der Oberflächenspannung mittels Blasendruck. . . . .	61
5.2	Softwareoberfläche eines Kontaktwinkelmessgeräts. Der Kontaktwinkel $\Theta$ kann mittels Tropfenkonturanalyse bestimmt werden. . . . .	62
5.3	OCA 20 von DataPhysics zur Kontaktwinkelmessung . . . . .	63
5.4	Kontaktwinkelmessung von Wasser auf Glas mittels ACRA-Messmodul zur Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese. Die Dosiernadel wird kurz vor der Probe positioniert. Durch Zugabe und Rücknahme von Flüssigkeitsvolumen auf der Probe können ein Fortschrittswinkel und ein Rückzugswinkel an der Drei-Phasen-Kontaktlinie gemessen werden. . . . .	64
5.5	Die gemessenen Fortschritt- und Rückzugswinkel können über das Volumen aufgetragen werden und können zur Einschätzung der Stärke der Kontaktwinkelhysterese verwendet werden. . . . .	65
5.6	Rheometer Typ MCR 101 von Anton Paar zur Messung der Viskosität . . . . .	66
5.7	3D-Laserscanning-Mikroskop VK-X150 von Keyence zur Vermessung trocknender Oberflächen. . . . .	68
5.8	Prinzip des Konfokalmikroskops. [50] . . . . .	69
5.9	a Das Objekt (Präperat Prp) wird vom Laser fokussiert beleuchtet. Im blauen Bereich werden Photonen angeregt und das Licht wird defokussiert emittiert. Das fokussierte Licht (rot) sowie das Licht außerhalb der Fokusebene (rosa) wird im Zwischenbild (ZwiBi) abgebildet und ist als stark defokussierter Kreis im Fotorezeptor (Detektor Det) zu sehen. b Damit nur das fokussierte Licht auf den Detektor trifft wird ein Pinhole (PiH) in der Zwischenebene eingefügt. Das unfokussierte Licht aus extrafokalen Ebenen wird blockiert. [21] . . . . .	70
5.10	Prinzip der Bildflächenabtastung des VK-X150 von Keyence [50]	71

- 5.11 Die Höheninformationen ermittelt das 3D-Laserscanning-Mikroskop durch die Abtastung in der z-Achse. Dabei wird an jeder Position die Laserintensität gemessen. An der Stelle, an dem der Laserstrahl fokussiert ist, geht der Laserstrahl gebündelt durch die Lochblende und eine maximale Lichtmenge trifft auf den Fotorezeptor. Diese Lichtmenge kann als Lichtintensität gemessen werden. Diese z-Position wird im Mikroskopbild hinterlegt. [48] . . . . . 73
- 5.12 Dargestellt ist Ethylenglycol zu Beginn der Trocknung. In Grün ist das Messsignal für den Schnitt durch den Tropfen dargestellt. Am Rand sind die Flanken zu steil, so dass kein Lasersignal auf dem Fotorezeptor gemessen werden kann. Daher sind die Flächen ohne Messsignal schwarz. . . . . 75
- 6.1 Die Kupfertinte Typ CI-002d zeigt ein charakteristisches Berg-Profil. Gedruckt wurden Linienstrukturen, die Darstellung zeigt einen Querschnitt einer Linie. Es sind hohe Agglomerate der Kupferpartikel im Zentrum und geringe Schichtdicken an den Kanten beobachtbar. . . . . 77
- 6.2 1-Butanol, 1-Methoxy-2-Propanol und Ethylenglycol sind die Lösemittel der Kupfertinte. Im Verhältnis besitzen Butanol und 1-Methoxy-2-Propanol zu Ethylenglycol eine niedrige und ähnliche Oberflächenspannung  $\sigma$  und Siedetemperatur  $T$ . . . . . 79
- 6.3 Chemische Strukturformel von Solvent Black 29 (CAS-Nr.:61901-87-9) . . . . . 80
- 6.4 Oberflächenspannung  $\sigma$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte in unterschiedlichen Mischverhältnissen. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  der Lösemittelgemische steigt linear, aber nicht proportional zum Verhältnis zwischen Butanol und Ethylenglycol. . . . 84
- 6.5 Übersicht der Viskosität  $\eta$  der unterschiedlichen Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten. Nach rechts mit zunehmenden Anteilen an Ethylenglycol steigt die Viskosität  $\eta$ . . . . . 85
- 6.6 Entstehung eines M-Profiles während der Trocknung aufgrund von Konzentrationsgradienten in der Flüssigkeit. . . . . 86

6.7	Drei unterschiedliche Modelltinten und ihre Temperaturgradienten. . . . .	89
6.8	Die Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf einem glatten Glassubstrat mit einer Rauigkeit $Sa$ von $0,2 \mu m$ und auf einem rauen Glassubstrat mit einer Rauigkeit $Sa$ von $8,9 \mu m$ . . . . .	90
6.9	Die Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf einem Silizium Wafer mit einer Rauigkeit $Sa$ von $0,16 \mu m$ . . . . .	91
6.10	Rauigkeitsmessung mit dem 3D-Laserscanning-Mikroskop VK-X150K unter Verwendung der Objektivlinse CF IC EPI Plan 10X zeigt Messartefakte in Laserabtastrichtung, welche an der Streifigkeit erkennbar sind. . . . .	92
6.11	Kontaktwinkel $\Theta$ der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte mit reinem Butanol links und reinem Ethylenglycol rechts auf den unterschiedlichen Substraten. Je größer die Anteile an Ethylenglycol, desto größer der Kontaktwinkel $\Theta$ . Auf den mit Gold bedampften Substraten stellt sich ein größerer Kontaktwinkel $\Theta$ ein. . . . .	93
6.12	Durchschnittlicher Tropfendurchmesser der einzelnen Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf unterschiedlichen Substraten. Je mehr Ethylenglycol in der Modelltinte enthalten ist, desto größer ist die Oberflächenspannung $\sigma$ und der Kontaktwinkel $\Theta$ auf dem Substrat und desto kleiner ist der Tropfendurchmesser. . . . .	97
7.1	Links: Tropfenausschnitt während der Trocknung Rechts: Komplette getrocknete Fläche nach der Trocknung . . . . .	99
7.2	Mittels der Software MultiFileAnalyzer können die Messungen unterschiedlich grafisch dargestellt werden. <i>Laser+Optisch</i> kombiniert die Messungen des Lichtmikroskops und der Lasermessung. Farbe, Laser und C-Laser DIC sind die einzelnen Messauszüge. Aus den Höhenmessungen kann ein Höhenbild dargestellt werden. Kombiniert mit den Laserdaten entsteht so ein dreidimensionales Bild. . . . .	102

- 7.3 Veränderung der CLD während der Trocknung. Oben: Beginn der Trocknung. Unten: Trockene Schicht. Links: Aufsicht des Tropfens in der Ansicht *Laser + Optisch*. Abstandsmessung in der Ebene. Trockene Flächen sind heller als flüssige Flächen. Rechts: Profilmessung. Trockene Flächen sind flacher als flüssige Flächen. . . . . 105
- 7.4 Unterschiedliche Trocknungsstrukturphänomene aufgrund von der Trocknung mit CLD und ohne CLD. Links: Ohne CLD verkleinert sich der Radius des Tropfens. Die getrocknete Benetzungsfläche ist kleiner als die flüssige Schicht zu Beginn der Trocknung. Rechts: Trocknung mit CLD. Der Radius der trockenen Schicht ist genauso groß wie der Radius der flüssigen Schicht. Während der Trocknung hinterlässt die Drei-Phasen-Kontaktlinie einen trockenen Film. . . . . 106
- 7.5 Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Bewegungsmöglichkeiten der Drei-Phasen-Kontaktlinie. PCL: Der Radius bleibt konstant. Die getrocknete Fläche entspricht der Benetzungsfläche zum Beginn der Trocknung. DCL: Der Radius ist nicht konstant. Die getrocknete Fläche ist kleiner als die Benetzungsfläche zu Beginn der Trocknung. CLD: Der Radius der Drei-Phasen-Kontaktlinie ist nicht konstant. Jedoch bildet sich ein trockener Film entlang der Strecke der CLD. Die getrocknete Fläche entspricht der Benetzungsfläche zum Beginn der Trocknung. . . . . 107
- 8.1 Zeitaufgelöste Messung von Ethylenglycol. Die Trocknungszeit beträgt 562 Minuten. Im *3D-Bild* und im *Profil* ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich nach 424 Minuten aus.(Profil: z-Achse 0-40  $\mu m$ ) Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.1, H.2 und H.3. . . . . 113

- 8.2 Zeitaufgelöste Messung von Butanol. Die Trocknungszeit beträgt 13 Minuten. Während in der "Laser + Optisch" Grafik die Trocknungsstruktur nur erahnbar ist, zeigt sich im 3D-Bild und im Profil der Coffee-Stain-Effekt. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  bewegt sich nicht. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.4, H.5 und H.6. . . . . 114
- 8.3 Zeitaufgelöste Messung von 1-Methoxy-2-propanol. Die Trocknungszeit beträgt 20 Minuten. Während in der "Laser + Optisch" Grafik die Trocknungsstruktur nicht erkennbar ist, zeigt sich im 3D-Bild und im Profil der Coffee-Stain-Effekt. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.7, H.8 und H.9. . . . . 115
- 8.4 Getrocknete Modelltinten auf Basis eines Lösemittels zeigen ein M-Profil. Das Trocknungstrukturphänomen entspricht dem Coffee-Stain-Effekt. . . . . 116
- 8.5 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte "50% B in MP". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.10, H.11 und H.12. . . . . 118
- 8.6 Getrocknete Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinten mit unterschiedlichen Mischverhältnissen zeigen ein M-Profil. Das Trocknungstrukturphänomen entspricht dem Coffee-Stain-Effekt. 119
- 8.7 Zeitaufgelöste Messung der Isophorone-Xylol-Modelltinte (50% I in X). Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten. Während in der "Laser + Optisch"-Grafik die Trocknungsstruktur ab Minute 3 erkennbar ist, zeigt sich im 3D-Bild und im Profil der Coffee-Stain-Effekt schon in Minute 2. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.13, H.14 und H.15. . . . . 120
- 8.8 Getrocknete 50% I in X-Modelltinte zeigt ein M-Profil. Das Trocknungstrukturphänomen entspricht dem Coffee-Stain-Effekt. 121

- 8.9 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie (*Laser + Optisch-Grafik, 3D-Bild Profil*). Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.16, H.17, H.18, H.19, H.20 und H.21. . . . . 123
- 8.10 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.22, H.23, H.24, H.25, H.26 und H.27. . . . . 124
- 8.11 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. In der *Laser + Optisch-Grafik*, im *3D-Bild* und im *Profil* ist die CLD messbar. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.28, H.29, H.30, H.31, H.32 und H.33. . . . 125
- 8.12 Die unterschiedliche Trocknungszeit und die dadurch bedingte unterschiedliche Geschwindigkeit der CLD führen zu unterschiedlichen Trocknungsstrukturen der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf dem Substrat. Tendenziell führen hohe Anteile an Butanol zu einem Berg-Profil, gleiche Anteile an Butanol und Ethylenglycol zu einem gleichmäßigen Dome-Profil und hohe Anteile an Ethylenglycol zu einem M-Profil. . . . . 126
- 8.13 Die Modelltinte mit hohen Anteilen schnell verdunstender Lösemittel und hoher Oberflächenspannung  $\sigma$  zeigt bei der Trocknung zwei Zustände. Zustand 1: PCL. Zustand 2: DCL mit CLD. 127
- 8.14 Übersicht aller Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf unterschiedlichen Substraten. Bei Modelltinten mit niedrigen Anteilen Butanol in Ethylenglycol prägt sich das getrocknete Schichtdickenprofil zu einem M-Profil aus. Mit zunehmenden Teilen Butanol wird die getrocknete Schicht gleichmäßiger. Getrocknete Modelltinten mit hohen Anteilen Butanol in Ethylenglycol besitzen im getrockneten Zustand ein Bergprofil. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.34, H.35 und H.36. . . . 130

- 8.15 Zur Kontrolle der Ergebnisse wurde eine 1-Methoxy-2-Propanol-Modelltinte verwendet. Die Ergebnisse der Modelltinte in unterschiedlichen Variationen zeigen ebenfalls ein leichtes M-Profil bei niedrigen Anteilen 1-Methoxy-2-Propanol in Ethylenglycol und ein Berg-Profil bei hohen Anteilen 1-Methoxy-2-Propanol in Ethylenglycol sowie eine gleichmäßige Schichtdicke bei gleichen Anteilen. . . . . 131
- 8.16 Zur Kontrolle der Ergebnisse wurde eine Butanol-Dimethylformamid-Modelltinte verwendet. Die Ergebnisse der Butanol-Dimethylformamid-Modelltinte in unterschiedlichen Variationen zeigen ebenfalls ein M-Profil bei geringen Anteilen Butanol in Dimethylformamid und ein Berg-Profil bei hohen Anteilen Butanol in Dimethylformamid sowie eine gleichmäßige Schichtdicke bei gleichen Anteilen. . . . . 132
- 8.17 Die CLD aller Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf unterschiedlichen Substraten farblich nach Mischverhältnissen sortiert zeigt, dass das Trocknungsverhalten auf den unterschiedlichen Substraten sehr ähnlich ist. . . . . 133
- 8.18 CLD der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "70% B in EG". . . 134
- 8.19 CLD der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". . . 135
- 8.20 CLD der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". . . 135
- 8.21 Übersicht der CLM der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte. . . 136
- 8.22 CLM der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". . . 137
- 8.23 CLM der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". . . 137
- 8.24 CLM der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". . . 138
- 8.25 Beispielhafte Übersicht der unterschiedlichen Modelltintenarten und die Ausprägung des M-Profiles. . . . . 139
- 8.26 Modellhafte Übersicht der drei unterschiedlichen Modelltinten und deren Trocknungsstrukturphänomenen. . . . . 142
- 9.1 Die drei M-Profile resultierend aus unterschiedlichen Modelltinten. Das M-Profil der Modelltinte basierend auf unterschiedlichen Lösemitteln zeigt eine abgeschwächte Form des M-Profiles. Das Verhältnis zwischen minimaler und maximaler Schichtdicke ist geringer, die Flanken sind weniger steil. . . . . 144

- 9.2  $(R - r)^{-\lambda}$  mit  $R=1$  ist am größten, wenn  $r$  gegen  $R$  geht. In der Fläche ist die Verdunstungsrate sehr gering. . . . . 146
- 9.3 Nach Deegan und der Annahme, dass die Verdunstungsrate  $J$  abhängig des relativen Abstands zum Zentrum und des Kontaktwinkels  $\Theta$  abhängig ist, sollte sich das M-Profil mit hohen Anteilen Butanol stärker ausprägen als mit Ethylenglycol. . . . 146
- 9.4 Querschnitt eines Tropfens zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Trocknung. Entstehung eines M-Profiles. Es existiert eine PCL. . . . . 148
- 9.5 Querschnitt eines Tropfens zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Trocknung. Entstehung eines M-Profiles. Es existiert eine CLD. . . . . 148
- 9.6 Überlagerte Trocknungsprofile über die Zeit zeigen die CLD über die Zeit. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  ist konstant, der Radius der flüssigen Schicht wird kleiner. . . . . 150
- 9.7 Winkelmessung im MultiFileAnalyzer. Die Herausforderung ist die Positionierung des Winkels an der Drei-Phasen-Kontaktlinie. 151
- 9.8 Übersicht der Kontaktwinkel  $\Theta$  der unterschiedlichen Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten . . . . . 152
- 9.9 Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Kontaktwinkel  $\Theta$  sind annähernd konstant über die Trocknungszeit. . . . . 153
- 9.10 Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Kontaktwinkel  $\Theta$  sind annähernd konstant über die Trocknungszeit. . . . . 153
- 9.11 Kontaktwinkel  $\Theta$  der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Kontaktwinkel  $\Theta$  sind nicht konstant über die Zeit. 154
- C.1 Unter Berücksichtigung, dass die Viskositätswerte bei sehr niedrigen Scherraten nicht messbar sind, zeigen die Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten ein newtonsches Verhalten. Die Probemessung von Wasser zeigt, dass die Viskosität  $\eta$  bei geringen Scherraten fehlerhaft ist. . . . . 175
- D.1 Kontaktwinkel der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf Glas. 182

D.2	Kontaktwinkel der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf Glas mit 90 nm Goldschicht. . . . .	183
D.3	Kontaktwinkel der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf Wafer.	183
D.4	Kontaktwinkel der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten auf Wafer mit 90 nm Goldschicht. . . . .	184
F.1	Sechs unterschiedliche Modelltinten und ihre Temperaturgradienten. Alle Strukturausprägungen besitzen den gleichen Temperaturgradienten. . . . .	187
G.1	Die Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf einem glatten Glassubstrat mit einer Rauigkeit $Sa$ von $0,2 \mu m$ liegt bei etwa $25^\circ$ . .	188
G.2	Die Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf einem rauen Glassubstrat mit einer Rauigkeit $Sa$ von $8,9 \mu m$ liegt bei etwa $60^\circ$ . .	189
H.1	Zeitaufgelöste Messung von Ethylenglycol. Die Trocknungszeit beträgt 562 Minuten.  Video: <u>Laser + Optisch</u> . . . . .	191
H.2	Zeitaufgelöste Messung von Ethylenglycol. Die Trocknungszeit beträgt 562 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich nach 424 Minuten aus.(Profil: z-Achse $0-40 \mu m$ )  Video: <u>3D-Bild</u> . . . . .	192
H.3	Zeitaufgelöste Messung von Ethylenglycol. Die Trocknungszeit beträgt 562 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich nach 424 Minuten aus.(Profil: z-Achse $0-40 \mu m$ )  Video: <u>Profil</u> . . . . .	193
H.4	Zeitaufgelöste Messung von Butanol. Die Trocknungszeit beträgt 13 Minuten.  Video: <u>Laser + Optisch</u> . . . . .	194
H.5	Zeitaufgelöste Messung von Butanol. Die Trocknungszeit beträgt 13 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus. Der Kontaktwinkel $\Theta$ bewegt sich nicht.  3 Videos: <u>3D-Bild</u> . . . . .	195
H.6	Zeitaufgelöste Messung von Butanol. Die Trocknungszeit beträgt 13 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus. Der Kontaktwinkel $\Theta$ bewegt sich nicht.  Video: <u>Profil</u> . . . . .	196

- H.7 Zeitaufgelöste Messung von 1-Methoxy-2-propanol. Die Trocknungszeit beträgt 20 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus. 📺Video: Laser + Optisch . . . . . 197
- H.8 Zeitaufgelöste Messung von 1-Methoxy-2-propanol. Die Trocknungszeit beträgt 20 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus. 📺Videos: 3D-Bild 198
- H.9 Zeitaufgelöste Messung von 1-Methoxy-2-propanol. Die Trocknungszeit beträgt 20 Minuten. Es ist ein M-Profil sichtbar. Der Coffee-Stain-Effekt bildet sich sehr schnell aus. 📺Video: Profil . 199
- H.10 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten. Details siehe Anhang H ab Seite 190 Abbildungen H.10, H.11 und H.12. 📺Video: Laser + Optisch . . . . . 200
- H.11 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten. 📺3 Videos: 3D-Bild . . . . . 201
- H.12 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten. 📺3 Videos: Profil . . . . . 202
- H.13 Zeitaufgelöste Messung von "50% I in X". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten. 📺Video: Laser + Optisch . . . . . 203
- H.14 Zeitaufgelöste Messung von "50% I in X". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten. 📺Video: 3D-Bild . . . . . 204
- H.15 Zeitaufgelöste Messung von "50% I in X". Die Trocknungszeit beträgt 28 Minuten. 📺Video: Profil . . . . . 205
- H.16 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 1) 📺Video: Laser+Optisch . . . . . 206
- H.17 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2) 📺Video: Laser+Optisch . . . . . 207

H.18 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 1) 📺 Video: <u>3D-Bild</u> . . . . .	208
H.19 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2) 📺 Video: <u>3D-Bild</u> . . . . .	209
H.20 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 1) 📺 3 Videos: <u>Profil</u> . . . . .	210
H.21 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "75% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 180 Minuten. Während der Trocknung bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2) 📺 3 Videos: <u>Profil</u> . . . . .	211
H.22 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. (Teil 1) 📺 Video: <u>Laser + Optisch</u> . . . . .	212
H.23 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. (Teil 2) 📺 Video: <u>Laser + Optisch</u> . . . . .	213
H.24 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. (Teil 1) 📺 Video: <u>3D-Bild</u> . . . . .	214
H.25 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. (Teil 2) 📺 Video: <u>3D-Bild</u> . . . . .	215
H.26 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. (Teil 1) 📺 Video: <u>Profil</u> . . . . .	216
H.27 Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "50% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 428 Minuten. (Teil 2) 📺 Video: <u>Profil</u> . . . . .	217

H.28	Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 1)  Video: <u>Laser + Optisch</u> . . . . .	218
H.29	Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2)  Video: <u>Laser + Optisch</u> . . . . .	219
H.30	Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 1)  Videos <u>3D-Bild</u> . . . . .	220
H.31	Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2)  Videos <u>3D-Bild</u> . . . . .	221
H.32	Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 1)  Video: <u>Profil</u> . . . . .	222
H.33	Zeitaufgelöste Messung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte "25% B in EG". Die Trocknungszeit beträgt 1030 Minuten. Ab Minute 305 der Trocknungszeit bewegt sich die Drei-Phasen-Kontaktlinie. (Teil 2)  Video: <u>Profil</u> . . . . .	223
H.34	Übersicht der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten "25% B auf EGäuf unterschiedlichen Substraten. . . . .	224
H.35	Übersicht der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten "50% B auf EGäuf unterschiedlichen Substraten. . . . .	225
H.36	Übersicht der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten "75% B auf EGäuf unterschiedlichen Substraten. . . . .	226

# Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Oberflächenspannungs- und Viskositätswerte von Inkjet-Tinten, Lösemitteln und Wasser [86][104][61] . . . . .	16
2.2	Zusammensetzung von typischen Inkjet-Tinten [103] . . . . .	17
4.1	Thermische Leitfähigkeiten unterschiedlicher Substrate. . . . .	52
4.2	Unterschiedliche Lösemittel zur Erzeugung einer Marangoni Konvektion durch Konzentrationsgradienten. [91][68][76] . . . . .	55
6.1	Lösemittel der Referenzkupfertinte CI-002d sind 1-Butanol und 1-Methoxy-2-propanol (Lösemittel mit niedriger Oberflächenspannung $\sigma$ und niedriger Siedetemperatur $T$ ) und Ethylenglycol (Lösemittel mit hoher Oberflächenspannung $\sigma$ und hoher Siedetemperatur $T$ ). . . . .	78
6.2	Isophorone, Xylol und Dimethylformaid sind weitere eingesetzte Lösemittel für die Modelltinte und besitzen vergleichbare Eigenschaften in Oberflächenspannung und Siedetemperatur $T$ wie die Lösemittel der Referenzkupfertinte 1-Butanol und 1-Methoxy-2-propanol und Ethylenglycol. . . . .	81
6.3	Auflistung der verwendeten Modelltinten auf Basis eines Lösemittels . . . . .	82
6.4	Auflistung aller Modelltinten, deren Lösemittelkombinationen vergleichbare Eigenschaften bezogen auf Oberflächenspannung $\sigma$ und Siedetemperatur $T$ besitzen. . . . .	82
6.5	Auflistung aller Modelltinten, deren Lösemittelkombinationen abweichende Eigenschaften bezogen auf Oberflächenspannung $\sigma$ und Siedetemperatur $T$ besitzen. . . . .	83

6.6	Rauigkeitswerte und Randwinkel der unterschiedlichen Substrate, Glas, Si-Wafer, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer + 90 nm Au. Standardabweichung für 10 Messwerte. . . . .	92
6.7	Übersicht der Kontaktwinkel $\Theta$ der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte mit Standardabweichung auf unterschiedlichen Substraten. . . . .	95
6.8	Mittelwert des Gewichts eines pipettierten Tropfen mittels Spritze.	96
7.1	Übersicht der Messabstände zwischen den Aufnahmen für die Butanol-Ethylenglycol-Modelltinte (B=Butanol, EG=Ethylenglycol)	101
7.2	Trocknungszeiten der in Kapitel 8 dargestellten Modelltinten auf Glas und der daraus resultierenden Anzahl an Grafiken. . .	108
7.3	Übersicht der Parameter der neuen Messmethode. Zeitaufgelöste Messung ist durch Kombination der Software VK-Analysemodul und Makro Skript Software möglich. . . . .	109
7.4	Übersicht der Parameter der neuen Messmethode. Zeitaufgelöste Messung ist durch Kombination der Software VK-Analysemodul und Makro Skript Software möglich. . . . .	110
8.1	Übersicht der Messergebnisse der neuen Messmethode. . . . .	141
A.1	$(R - r)^{-\lambda}$ mit R=1 für unterschiedliche Kontaktwinkel . . . . .	161
A.2	$(R - r)^{-\lambda}$ mit R=1 und r=0,99 für unterschiedliche Kontaktwinkel	162
B.1	Übersichtstabelle der Oberflächenspannung $\sigma$ über die Siedetemperatur unterschiedlicher Lösemittel. Teil 1 . . . . .	163
B.2	Übersichtstabelle der Oberflächenspannung $\sigma$ über die Siedetemperatur unterschiedlicher Lösemittel. Teil 2 . . . . .	164
C.1	Stoffdaten von n-Butanol[2] [96] . . . . .	165
C.2	Stoffdaten von 1-Methoxy-2-propanol [97] . . . . .	166
C.3	Stoffdaten von Ethylenglycol [98] [3] . . . . .	167
C.4	Stoffdaten von Isophorone[4][18] . . . . .	168
C.5	Stoffdaten von Xylol[7] [9] [5][100] . . . . .	169
C.6	Stoffdaten von Dimethylformamid[6][100] . . . . .	170

C.7	Oberflächenspannung der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten. Gemessen mit pro line t15 von SITA . . . . .	171
C.8	Viskosität der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten. Gemessen mit MCR 101 von Anton Paar (Teil 1) . . . . .	173
C.9	Viskosität der Butanol-Ethylenglycol-Modelltinten. Gemessen mit MCR 101 von Anton Paar (Teil 1) . . . . .	174
C.10	Oberflächenspannung der Butanol-1-Methoxy-2-propanol-Modelltinten. Gemessen mit pro line t15 von SITA . . . . .	176
D.1	Rauigkeitswerte der unterschiedlichen Substrate Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au . . . . .	178
D.2	Kontaktwinkel von Wasser auf den unterschiedlichen Substraten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au . . . . .	179
D.3	Kontaktwinkel von "0% B in EG"(Ethylenglycol) auf den un- terschiedlichen Substraten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au . . . . .	180
D.4	Kontaktwinkel von "25% B in EG" auf den unterschiedlichen Sub- straten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au	180
D.5	Kontaktwinkel von "50% B in EG" auf den unterschiedlichen Sub- straten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au	181
D.6	Kontaktwinkel von "75% B in EG" auf den unterschiedlichen Sub- straten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si-Wafer + 90 nm Au	181
D.7	Kontaktwinkel von "100% B in EG"(Butanol) auf den unter- schiedlichen Substraten Glas, Glas + 90 nm Au, Si-Wafer, Si- Wafer + 90 nm Au . . . . .	182
E.1	Gewicht der pipettierten Tropfen mittels einer Spritze . . . . .	185
E.2	Tropfendurchmesser der pipettierten Tropfen mittels einer Spritze auf unterschiedlichen Substraten . . . . .	186
H.1	Verwendete Notationen nach Auftreten. . . . .	227
H.2	Verwendete Notationen nach Auftreten. 2 . . . . .	228

# Literaturverzeichnis

- [1] *1-Methoxy-2-propanol*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7900>, . – Accessed: 2018-07-05
- [2] *Butyl alcohol*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/263#section=Top>, . – Accessed: 2018-07-05
- [3] *Ethylene Glycol*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/174#section=Top>, . – Accessed: 2018-07-05
- [4] *Isophorone*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6544>, . – Accessed: 2018-07-05
- [5] *M-Xylene*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7929>, . – Accessed: 2018-07-05
- [6] *N,N-Dimethylformamide*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6228>, . – Accessed: 2018-07-05
- [7] *O-Xylene*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7237>, . – Accessed: 2018-07-05
- [8] *Oberflaechenenergien ausgewaehlter Stoffe*. <https://www.tu-chemnitz.de/physik/OSMP/Soft/V07.pdf>, . – Accessed: 2018-07-17
- [9] *P-Xylene*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7809#section=2D-Structure>, . – Accessed: 2018-07-05
- [10] *Rotilabo-Mikroliterpipetten*. <https://www.carlroth.com/de/de/Laborbedarf/Probennahme%2CPumpen%2C-Liquid-Handling/Mikroliterpipetten%2CRoth/Rotilabo%3Csup%3E%3C%AE%3Csup%3E> –

- Mikroliterpipetten/p/0000000400007a0900030023ae*, . – Accessed: 2018-07-17
- [11] *Solvent Black 29*. [http://www.afinechem.com/product\\_detail/en/id/1350.html](http://www.afinechem.com/product_detail/en/id/1350.html), . – Accessed: 2018-07-04
- [12] *Verdunstungszahl VD*. <https://www.bgbau.de/gisbau/lehrgang/az/verdu.htm>, . – Accessed: 2018-07-17
- [13] *What Causes Wetting?* <https://jetxpert.com/what-causes-wetting/>, . – Accessed: 2018-07-17
- [14] 25178-1:2016, DIN EN I.: Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 1: Angabe von Oberflächenbeschaffenheit. (2016)
- [15] 3219:1994-10, DIN EN I.: Kunststoffe - Polymere/Harze in flüssigem, emulgiertem oder dispergiertem Zustand - Bestimmung der Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter bei definiertem Geschwindigkeitsgefälle. (1994)
- [16] 53019-1:2008-09, DIN: Viskosimetrie. (2008)
- [17] 53170:2009-08, DIN: Lackmittel für Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Verdunstungszahl. (2009)
- [18] ALDRICH sigma: Isophorone. In: *Sicherheitsdatenblatt* (2017)
- [19] BERG, A.M.J. van d. ; LAAT, A.W.M. de ; SMITH, P.J. ; PERELAERA, J. ; SCHUBERT, U.S.: Geometric control of inkjet printed features using a gelating polymer. In: *J. Mater. Chem* 17 (2007), S. 677–683
- [20] BHARDWAJ, R. ; FANG, X. ; SOMASUNDARAN, P. ; ATTINGER, D.: Self-Assembly of Colloidal Particles from Evaporating Droplets: Role of DLVO Interactions and Proposition of a Phase Diagram. In: *Langmuir* 26(11) (2010), S. 7833–7842
- [21] BORLINGHAUS, R.T.: Konfokale Mikroskopie in Weiß - Optische Schnitte in allen Farben. In: *Springer Spektrum* (2016)

- [22] BORMASHENKO, E. ; MUSIN, A. ; ZINIGRAD, M.: Evaporation of droplets on strong and low-pinning surfaces and dynamics of the triple line. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 385 (2011), S. 235–240
- [23] BORMASHENKO, E.Y.: *Wetting of real surfaces*. Berlin : Walter de Gruyter GmbH, 2013
- [24] *Kapitel 3*. In: CARRIER, C. ; BONN, D.: *Contact angles and the surface free energy of solids*. Bd. 1. London : Elsevier, 2015, S. 15–24
- [25] *Kapitel 11*. In: CARRIER, O. ; BONN, D.: *Liquid Spreading*. Bd. 1. London : Elsevier, 2015, S. 139–156
- [26] CHHASATIA, V.H. ; SUN, Y.: Interaction of bi-dispersed particles with contact line in an evaporating colloidal drop. In: *Soft Matter* 7 (2011), S. 10135–10143
- [27] CHOI, S. ; STASSI, S. ; PISANO, A.P. ; ZOHDI, T.I.: Coffee-Ring Effect-Based Three Dimensional Patterning of Micro/Nanoparticle Assembly with a Single Droplet. In: *Langmuir* 26(14) (2010), S. 11690–11698
- [28] CIASTON, M. ; PIBIRI, E.: Eine Hausarbeit zu der Vorlesung Physikalische Grenzflächenchemie mit dem Thema Oberflächenspannung. In: *Institut für Physikalische Chemie*
- [29] CIFTCI, T. ; KARAOSMANOGLU, B. ; ERGUL, O.: Low-cost inkjet antennas for RFID applications. In: *Materials Science and Engineering* 120 (2016), S. 012005
- [30] DAVID, S. ; SEFIANE, K. ; TADRIST, L.: Experimental investigation of the effect of thermal properties of the substrate in the wetting and evaporation of sessile drops. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 298 (2007), S. 108–114
- [31] DE GENNES, P.G. ; BROCHARD-WYART ; F. ; QUÉRÉ, D.: *Capillary and Wetting Phenomena*. Berlin : Springer, 2004

- [32] DECKER, E. L. ; GAROFF, S.: Contact Angle Hysteresis: The Need for New Theoretical and Experimental Models. In: *The Journal of Adhesion* 63:1-3 (1997), S. 159–185
- [33] DEEGAN, R. D. ; BAKAJIN, O. ; DUPONT, T. F. ; HUBER, G. ; NAGEL, S. R. ; WITTEN, T. A.: Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. In: *Nature* 389 (1997), S. 827–829
- [34] DEEGAN, R. D. ; BAKAJIN, O. ; DUPONT, T. F. ; HUBER, G. ; NAGEL, S. R. ; WITTEN, T. A.: Contact line deposits in an evaporating drop. In: *Physical Review E* 62 (2000), S. 756–765
- [35] DERBY, B.: Inkjet printing ceramics: From drops to solid. In: *Journal of the European Ceramic Society*, 14 (2011), S. 2543–2550
- [36] DUGYALA, V.R. ; BASAVARAJ, M.J.: Control over Coffee-Ring Formation in Evaporating Liquid Drops Containing Ellipsoids. In: *Langmuir* 30 (2014), S. 8680–8686
- [37] DUNNA, G.J. ; WILSON, S.K. ; DUFFY, B.R. ; DAVID, S. ; SEFIANE, K.: A mathematical model for the evaporation of a thin sessile liquid droplet: Comparison between experiment and theory. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 323 (2008), S. 50–55
- [38] EALES, A.D. ; ROUTH, A.F.: Evaporation of pinned Droplets Containing Polymer - An Examination of the Important Groups Controlling Final Shape. In: *AIChE Journal* 61(5) (2015), S. 1759–1767
- [39] ENGELHARDT, J. ; KNEBEL, W.: Konfokale Laserscanning-Mikroskopie. In: *Physik in unserer Zeit* 24 (1993), S. 70–78
- [40] ERAL, H.B. ; MANNETJE, D.J.C.M. ; OH, J.M.: Contact angle hysteresis: A review of fundamentals and applications. In: *Colloid Polym Sci* 291(2) (2013), S. 247–260
- [41] FOURNIER, J.B. ; CAZABAT, A.M.: Tears of Wine. In: *Europhys. Lett.* 20(6) (1992), S. 517–522

- [42] FRIEDERICH, A. ; BINDER, J.R. ; BAUER, W.: Rheological Control of the Coffee Stain Effect for Inkjet Printing of Ceramics. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 96(7) (2013), S. 2093–2099
- [43] FUKUDA, K. ; SEKINE, T. ; KUMAKI, D. ; TOKITO, S.: Profile Control of Inkjet Printed Silver Electrodes and Their Application to Organic Transistors. In: *ACS Appl. Mater. Interface* 5 (2013), S. 3916–3920
- [44] *Kapitel 11.* In: GAMBARYAN-ROISMAN, T.: *Solid Substrate Properties*. Bd. 1. London : Elsevier, 2015, S. 139–156
- [45] GANS, B.-J. de ; DUINEVELD, P.C. ; SCHUBERT, U.S.: Inkjet Printing of Polymers : State of the Art and Future Developments. In: *Adv. Mater.* 16 (2004), S. 203–213
- [46] *Kapitel 3.* In: GANZ, S. ; SAUER, H.M. ; WEISSENSEEL, S. ; ZEMBRON, J. ; TONE, R. ; DÄRSAM, E. ; SCHAEFER, M. ; SCHULZ-RUTHENBERG, M.: *Printing and Processing Techniques*. Bd. 1. Singapur : Pan Stanford Publishing, 2016, S. 47–112
- [47] GELDERBLOM, H. ; MARIN, H.G. ; NAIR, H. ; VAN HOUSELT, A. ; LEFFERTS, L. ; SNOEIJER, J.H. ; AL. et.: How water droplets evaporate on a superhydrophobic substrate. In: *Phys. Rev. E* 83 (2011), S. 026306
- [48] GMBH, Keyence D.: 3D-Profilometer. In: *Modellreihe VR-3000*
- [49] GMBH, Keyence D.: Beurteilung der Oberflaechenrauheit. In: *Anregung fÄ¼r die Praxis*
- [50] GMBH, Keyence D.: Laserscanningmikroskop fÄ¼r die Oberflaechenanalyse. In: *Benutzerhandbuch*
- [51] GMBH, Keyence D.: Laserscanningmikroskop fÄ¼r die Oberflaechenanalyse. In: *Referenzhandbuch*
- [52] GMBH, SITA M.: SITA pro line t15. In: *Betriebsanleitung*
- [53] GOLDMANN, T. ; GONZALEZ, J.S.: DNA-printing: utilization of a standard inkjet printer for the transfer of nucleic acids to solid supports. In: *J. Biochem. Biophys. Methods* 42 (2000), S. 105–110

- [54] GOOD, R. J. ; STROMBERG, R. R.: *Surface and Colloid Science*. 11. Auflage. New York : Plenum Press, 1979
- [55] GRUesser, M. ; WAUGH, D.G. ; LAWRENCE, J. ; LANGER, N. ; SCHOLZ, D.: On the Droplet Size and Application of Wettability Analysis for the Development of Ink and Printing Substrates. In: *Langmuir* 35 (2019), S. 12356–12365
- [56] In: GRYCHTOL, K. ; MENNICKE, W.: *Metal-Complex Dyes*. Bd. 22. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, 2012, S. 595–633
- [57] GULKA, C.P. ; SWARTZ, J.D. ; TRANTUM, J.R. ; DAVIS, K.M. ; PEAK, C.M. ; DENTON, A.J. ; HASELTON, F.R. ; WRIGHT, D.W.: Coffee Rings as Low-Resource Diagnostics: Detection of the Malaria Biomarker Plasmodium falciparum Histidine-Rich Protein-II Using a Surface-Coupled Ring of Ni(II)NTA Gold-Plated Polystyrene Particles. In: *Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014), S. 6257–6263
- [58] HARRIS, D.J. ; LEWIS, J.A.: Marangoni Effects on Evaporative Lithographic Patterning of Colloidal Films. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 3681
- [59] HODGES, C.S ; DING, Y ; BIGGS, S.: The influence of nanoparticle shape on the drying of colloidal suspensions. In: *Journal of Colloid and Interface Scienc* 352 (2010), S. 99–106
- [60] HU, H. ; LARSON, R.G.: Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), S. 7090–7094
- [61] *Kapitel 1*. In: HUTCHINGS, I.M. ; MARTIN, G.D. ; HOATH, S.D.: *Introductory Remarks*. Weinheim : Wiley-VCH, 2016, S. 1–12
- [62] INNOCENZI, P. ; MALFATTI, L. ; FALCARO, P.: *Water Droplets to Nanotechnology - A Journey Through Self-Assembly*. Cambridge : RSC Publishing, 2013
- [63] JANG, J. ; HA, J. ; CHO, J.: Fabrication of Water-Dispersible Polyaniline-Poly(4-styrenesulfonate) Nanoparticles For Inkjet-Printed Chemical-Sensor Applications. In: *Adv. Mater.* 19 (2007), S. 1772–1775

- [64] JEROME, W.G. ; PRICE, E.L.: *Basic Confocal Microscopy. 2.* Nashville : Springer, 2018
- [65] KAJIYA, T. ; KOBAYASHI, W. ; OKUZONO, T. ; DOI, M.: Controlling the Drying and Film Formation Processes of Polymer Solution Droplets with Addition of Small Amount of Surfactants. In: *J. Phys. Chem. B* 113 (2009), S. 15460–15466
- [66] KANG, B. ; LEE, W.H. ; CHO, K.: Recent Advances in Organic Transistor Printing Processes. In: *Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013), S. 2302–2315
- [67] KHAPLI, S. ; RIANASARI, I. ; BLANTON, T. ; WESTON, J. ; GILARDETTI, R. ; NEIVA, R. ; TOVAR, N. ; COELHO, P. ; JAGANNATHAN, R.: Fabrication of Hierarchically Porous Materials and Nanowires through Coffee Ring Effect. In: *Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014), S. 20653–20653
- [68] KIM, D. ; JEONG, S. ; PARK, B.K. ; MOON, J.: Direct writing of silver conductive patterns: Improvement of film morphology and conductance by controlling solvent compositions. In: *APPLIED PHYSICS LETTERS* 89 (2006), S. 264101
- [69] KIPPHAN, H.: *Handbuch der Printmedien. 1.* Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000
- [70] KO, H.-Y. ; PARK, J. ; SHIN, H. ; MOON, J.: Rapid Self-Assembly of Monodisperse Colloidal Spheres in an Ink-Jet Printed Droplet. In: *Chem. Mater.* 16 (2004), S. 4212–4215
- [71] KREBS, F.C.: Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009), S. 394–412
- [72] KUANG, M. ; WANG, J. ; BAO, B. ; LI, F. ; WANG, L. ; JIANG, L. ; SONG, Y.: Inkjet Printing Patterned Photonic Crystal Domes for Wide Viewing-Angle Displays by Controlling the Sliding Three Phase Contact Line. In: *Adv. Optical Mater.* 2 (2014), S. 34–38

- [73] KULINICH, S.A. ; FARZANEH, M.: Effect of contact angle hysteresis on water droplet evaporation from super-hydrophobic surfaces. In: *Applied Surface Science* 255 (2009), S. 4056–4060
- [74] LAN, L. ; ZOU, J. ; JIANG, C. ; LIU, B. ; WANG, L. ; PENG, J.: Inkjet printing for electroluminescent devices: emissive materials, film formation, and display prototypes. In: *Frontiers of Optoelectronics* 10(4) (2017), S. 329–352
- [75] LI, Y.-F ; SHENG, Y.-J. ; TSAO, H.-K.: Evaporation Stains: Suppressing the Coffee-Ring Effect by Contact Angle Hysteresis. In: *Langmuir* 29 (2013), S. 7802–7811
- [76] LIM, J.A. ; LEE, W.H. ; LEE, H.S. ; LEE, J.H. ; PARK, Y.D. ; CHO, K.: Self-Organization of Ink-jet-Printed Triisopropylsilylethynyl Pentacene via Evaporation-Induced Flows in a Drying Droplet. In: *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008), S. 229–234
- [77] LOMMATSCH, U.: Vorbehandeln mit Plasma bei Atmosphärendruck. In: *IFAM Bremen* (2003)
- [78] LOPES, M.C. ; BONACCURSOA, E. ; GAMBARYAN-ROISMANA, T. ; STEPHAN, P.: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 432 (2013), S. 64–70
- [79] LOUDET, J. C. ; ALSAYED, A. M. ; ZHANG, J. ; YODH, A. G.: Capillary Interactions Between Anisotropic Colloidal Particles. In: *Phys. Rev. Letters* 94 (2005), S. 018301
- [80] MAGDASSI, S.: *The Chemistry of Inkjet Inks*. Singapur : World Scientific, 2010
- [81] MAJUMDER, M. ; RENDALL, C.S. ; EUKEL, J.A. ; WANG, J.Y.L. ; BEHABTU, N. ; PINT, C.L. ; LIU, T.-Y. ; ORBAEK, A.W. ; MIRRI, F. ; NAM, J. ; BARRON, A.R. ; HAUGE, R.H. ; SCHMIDT, H.K. ; PASQUALI, M.: Overcoming the "Coffee-Stain" Effect by Compositional Marangoni-Flow-Assisted Drop-Drying. In: *J. Phys. Chem. B* 116 (2012), S. 6536–6542

- [82] MARANGONI, C.: *Sull'espansione delle gocce liquide*, University of Pavia, Diss., 1865
- [83] MEZGER, T.G.: *Das Rheologie Handbuch*. 3. Auflage. Hannover : Vincentz, 2010
- [84] MING, T. ; KOU, X. ; CHEN, H. ; WANG, T. ; TAM, H. ; CHEAH, K. ; CHEN, J. ; WANG, J.: Ordered Gold Nanostructure Assemblies Formed By Droplet Evaporation. In: *Angew. Chem.* 120 (2008), S. 9831–9836
- [85] MONTENEGRO-NICOLINI, M. ; MIRANDA, V. ; MORALES, J.O.: Inkjet Printing of Proteins: an Experimental Approach. In: *The AAPS Journal* (2016)
- [86] *Kapitel 6*. In: MULLA, M.A. ; YOW, H.N. ; ZHANG, H. ; CAYRE, O.J. ; BIGGS, S.: *Colloid Particles in Ink Formulations*. Weinheim : Wiley-VCH, 2016, S. 141–168
- [87] NISATO, G. ; LUPO, D. ; GANZ, S.: *Organic and Printed Electronics*. Bd. 1. Singapur : Pan Stanford Publishing, 2016
- [88] NOBILE, C. ; CARBONE, L. ; FIORE, A. ; CINGOLANI, R. ; MANNA, L. ; KRAHNE, R.: Self-assembly of highly fluorescent semiconductor nanorods into large scale smectic liquid crystal structures by coffee stain evaporation dynamics.
- [89] OKUZONO, T. ; KOBAYASHI, M. ; DOI, M.: Final Shape of a Drying Thin Film. In: *Phys. Rev. E* 80 (2009), S. 021603
- [90] PAAR, Anton: Physica MCR. In: *The Modular Rheometer Series*
- [91] PARK, J. ; MOON, J.: Control of Colloidal Deposit Patterns within Picoliter Droplets Ejected by Ink-Jet Printing. In: *Langmuir* 22 (2006), S. 3506–3513
- [92] PERELAER, J. ; HENDRIKS, C.E. ; LAAT, A.W.M. de ; SCHUBERT, U.S.: One-step inkjet printing of conductive silver tracks on polymer substrates. In: *Nanotechnology* 20 (2009), S. 165303

- [93] PERELAER, J. ; SMITH, P.J. ; HENDRIKS, C.E. ; BERGAB, A.M.J. van d. ; SCHUBERT, U.S.: The preferential deposition of silica micro-particles at the boundary of inkjet printed droplet. In: *Soft Matter* 4 (2008), S. 1072–1078
- [94] PICKNETT, R. G. ; BEXON, R.: The Evaporation of Sessile or Pendant Drops in Still Air. In: *The Journal of Adhesion* 63:1-3 (1997), S. 159–185
- [95] RISTENPART, W.D. ; KIM, P. G. ; DOMINGUES, C. ; WAN, J. ; STONE, H.A.: Influence of Substrate Conductivity on Circulation Reversal in Evaporating Drops. In: *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 99 (2007), S. 234502
- [96] ROTH, Carl: 1-Butanol. In: *Sicherheitsdatenblatt* (2015)
- [97] ROTH, Carl: 1-Methoxy-2-propanol. In: *Sicherheitsdatenblatt* (2015)
- [98] ROTH, Carl: Ethylenglycol. In: *Sicherheitsdatenblatt* (2015)
- [99] ROTH, Carl: Xylol. In: *Sicherheitsdatenblatt* (2015)
- [100] ROTH, Carl: N,N-Dimethylformamid. In: *Sicherheitsdatenblatt* (2017)
- [101] ROUTH, A.F. ; ZIMMERMANN, W.B.: Distribution of Particles during Solvent Evaporation from Films. In: *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004), S. 2961–2968
- [102] SAADA, M.A. ; CHIKH, S. ; TADRIST, L.: Evaporation of a sessile drop with pinned or receding contact line on a substrate with different thermo-physical properties. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 58 (2013), S. 197–208
- [103] SALUN, L.: Digitale Drucktechnologie. In: *TU Darstadt* (2011)
- [104] *Kapitel 8.* In: SAMUEL, J. ; EDWARDS, P.: *Solvent-Based Inkjet Inks.* Singapur : World Scientific, 2010, S. 141–176
- [105] SCRIVEN, L.E. ; STERNLING, C.V.: The Marangoni Effects. In: *Nature* 187 (1960), S. 186–188

- [106] SEFIANE, K. ; WILSON, S. K. ; DAVID, S. ; DUNN, G. J. ; DUFFY, B. R.: On the effect of the atmosphere on the evaporation of sessile droplets of water. In: *PHYSICS OF FLUIDS* 21 (2009), S. 062101
- [107] SEMENOV, S. ; STAROV, V.M. ; R.G., Rubio ; VELARDE, M.G.: Instantaneous distribution of fluxes in the course of evaporation of sessile liquid droplets: Computer simulations. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 372 (2010), S. 127–134
- [108] SEMWOGERERE, D. ; WEEKS, E.R.: Confocal Microscopy. In: *Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering* (2005), S. 1–10
- [109] SHANAHAN, M.E.R.: Simple Theory of SStick-Slip" Wetting Hysteresis. In: *Langmuir* 11 (1995), S. 1041–1043
- [110] SHEN, X. ; HO, C.-M. ; WONG, T.-S.: Minimal Size of Coffee Ring Structure. In: *J. Phys. Chem. B* 114 (2010), S. 5269–5274
- [111] SHEPPARD, C.J.R. ; CHOUDHURY, A.: Image formation in the scanning microscope. In: *J. Mod. Opt.* 24 (1977), S. 1051–1073
- [112] SHIN, D.H. ; LEE, S.H. ; JUNG, J.-Y. ; YOO, J.Y.: Evaporating characteristics of sessile droplet on hydrophobic and hydrophilic surfaces. In: *Microelectronic Engineering* 86 (2009), S. 1350–1353
- [113] SHUTTLEWORTH, R. ; BAILEY, G. L. J.: The spreading of a liquid over a rough solid. In: *Discuss. Faraday Soc.* 3 (1948), S. 16–22
- [114] SOBAC, B. ; BRUTIN, D.: Thermal effects of the substrate on water droplet evaporation. In: *PHYSICAL REVIEW E* 86 (2012), S. 021602
- [115] SOLTMAN, D. ; SUBRAMANIAN: Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 2224–2231
- [116] STILL, T. ; YUNKER, P.J. ; YODH, A.G.: Surfactant-Induced Marangoni Eddies Alter the Coffee-Rings of Evaporating Colloidal Drops. In: *Langmuir* 28 (2012), S. 4984–4988

- [117] SUN, J. ; BAO, B. ; HE, M. ; ZHOU, H. ; SONG, Y.: Recent Advances in Controlling the Depositing Morphologies of Inkjet Droplets. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015), S. 28086–28099
- [118] *Kapitel 10.* In: TALBOT, E. ; BAIN, C. ; DE DIER, R. ; SEMPELS, W. ; VERMANT, J.: *Droplets Drying on Surfaces*. Weinheim : Wiley-VCH, 2016, S. 251–279
- [119] TECHNOLOGY, Cambridge D.: Printed Flexible OLED Displays. In: *Key Technology Status*
- [120] *Kapitel 8.* In: TUUKKANEN, S. ; KREBS, M.: *Printable Power Storage: Batteries and Supercapacitors*. Bd. 1. Singapur : Pan Stanford Publishing, 2016, S. 265–289
- [121] VOLGGER, M.: *Lichtmikroskopie - Theorie und Anwendung*. Wien : Einrichtung Cell Imaging und Ultrastrukturforschung - Universitaet Wien, 2008
- [122] WANG, F.-C. ; WU, H.-A.: Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. In: *Nature* 389 (1997), S. 827–829
- [123] WEN, J.T. ; HO, C.-M. ; LILLEHOJ, P.B.: Coffee Ring Aptasensor for Rapid Protein Detection. In: *Langmuir* 8 (2013), S. 8440–8446
- [124] WEON, B.M. ; JE, J.H.: Capillary force repels coffee-ring effect. In: *Physical Review E* 82 (2010), S. 015305(R)
- [125] WONG, T.-S. ; CHEN, T.-H. ; SHEN, X. ; HO, C.-M.: Nanochromatography Driven by the Coffee Ring Effect. In: *Anal. Chem.* 83 (2011), S. 1871–1873
- [126] YAN, Q. ; GAO, L. ; SHARMA, V. ; CHIANG, Y. ; WONG, C.C.: Particle and Substrate Charge Effects on Colloidal Self-Assembly in a Sessile Drop. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 11518–11522
- [127] YANG, Q. ; DENG, M. ; LI, H. ; LI, M. ; ZHANG, C. ; SHEN, W. ; LI, Y. ; GUOA, D. ; SONG, Y.: Highly reproducible SERS arrays directly written by inkjet printing. In: *Nanoscale* 7 (2015), S. 421–425

- [128] YUNKER, P.J. ; STILL, T. ; LOHR, M.A. ; YODH, A.G.: Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. In: *Nature* 476 (2011), S. 308–311
- [129] ZHENG, Q. ; LU, J. ; CHEN, H. ; HUANG, L. ; CAI, J. ; XU, Z.: Application of inkjet printing technique for biological material delivery and antimicrobial assays. In: *Analytical Biochemistry* 410 (2011), S. 171–176

Der Lebenslauf wird aus Gründen des Datenschutzes an dieser Stelle nicht veröffentlicht.

