

# Entwicklung einer Mikrosprühdüse zur Abscheidung dünner organischer Halbleiterschichten für organi- sche Photodioden und Photovoltaik

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

(Dr.-Ing.)



der Technischen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Michael Betz

Kiel

Mai 2021

1. Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Franz Faupel

2. Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem. Alfred Lechner

Datum der mündlichen Prüfung:

19.07.2021





## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kompetenzzentrum Nanochem der Ostbayerischen Technischen Hochschule Regensburg (OTH Regensburg), Fakultät Allgemeinwissenschaften und Mikrosystemtechnik (AM) im Zeitraum von November 2012 bis Oktober 2016.

Die Tätigkeit und Anstellung erfolgte dabei im Projekt Sprayganik, welches über das Förderprogramm FHprofUnt vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert wurde (Fördernummer: 03FH040PX2). In diesem Rahmen und unter meiner Leitung wurden die Bachelor- und Masterarbeit von Frau Sonja Deml [1,2], die Bachelorarbeiten von Herrn Maximilian Dittmer [3] und Herrn Stefan Merthan [4] sowie die Masterarbeit von Herrn Manfred Brännler [5] verfasst. Frau Stephanie Maier [6] und Herr Christoph Ott [7] unterstützen die Evaluierungen zur Herstellung der Photodioden mit ihren Projektarbeiten im Rahmen des Masterstudiengangs der Fakultät. Ergebnisse dieser Arbeiten wurden im Projekt genutzt, stellen einen wichtigen Teil der Entwicklung dar und werden an entsprechenden Stellen in dieser Arbeit gezielt zitiert.

Die Betreuung dieser Arbeit erfolgte an der OTH Regensburg durch Herrn Prof. Dr. Alfred Lechner und an der Christian-Albrechts-Universität (CAU) zu Kiel durch Herrn Prof. Dr. Mady Elbahri. Aufgrund der Berufung von Prof. Dr. Elbahri an die Aalto Universität in Helsinki, wurde die Betreuung an der CAU zu Kiel von Herrn Prof. Dr. Franz Faupel übernommen.

## Danksagung

Für die Betreuung und intensive Unterstützung dieser Arbeit auf fachlicher und persönlicher Ebene möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Alfred Lechner bedanken. Vielen Dank für das Vertrauen, den Zuspruch und die Ratschläge über den gesamten Zeitraum. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. a.D. Helmut Hummel für die intensiven Unterhaltungen und Anregungen sowohl vor und zu Beginn dieser Arbeit als auch in den weiteren gemeinsamen Projekten.

Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr. Mady Elbahri für die Annahme der Doktorarbeit an der Technischen Fakultät der CAU zu Kiel, die interessanten Diskussionen und den gerne angenommenen Rat. Vielen Dank, Herr Prof. Dr. Franz Faupel, für Ihre Ratschläge sowie die Bewertung dieser Arbeit als Erstgutachter. Ohne Sie wäre der Abschluss dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Ein besonderer Dank geht an unser gesamtes Projektteam. Danke Sonja Deml, Stephanie Maier, Manfred Brännler, Maximilian Dittmer, Stefan Merthan und Christoph Ott. Nur mit Eurem außerordentlichen Einsatz konnten wir dieses Projekt so abschließen. Danke auch Frank Steckler, ohne Dich hätte es dieses Projekt gar nicht erst gegeben. Für die Unterstützung in der täglichen Arbeit bedanke ich mich bei Maria Komainda, Dagmar Hornik, Johann Haimerl, Jürgen Kolouch und Manfred Röhrl sowie allen weiteren Mitarbeitern der Fakultät Mikrosystemtechnik und Allgemeinwissenschaften der OTH Regensburg, die uns unterstützt haben.

Der Siemens Healthcare GmbH in Person von Dr. Francesco Tedde und Dr. Patric Büchele gilt mein Dank für die uneingeschränkte Unterstützung in den Versuchen zur Herstellung der gesprühten Photodioden. Danke auch den Mitarbeitern der Universität Göttingen für die Bereitstellung des Equipments für die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen. Für die Finanzierung des Projekts danke ich den Verantwortlichen des Bundesministeriums für Bildung und Forschung.

Nicht zuletzt möchte ich auch den Personen in meinem privaten Umfeld danken. Für das Verständnis und die Rücksicht, wenn ich keine Zeit hatte. Für die Unterstützung und den Beistand in schweren Zeiten möchte ich herzlich meiner Partnerin, meiner Familie und meinen Freunden danken. Ich versuche Euch in Zukunft die Zeit zu schenken, die Ihr verdient.

## Kurzfassung

Diese Arbeit beschreibt die Entwicklung von selbstansaugenden Mikrosprühdüsen zur Abscheidung organischer Halbleiter für die Herstellung organischer Photodioden und organischer Photovoltaik. Es wird dabei ein Überblick über bestehende Abscheideverfahren und deren Vor- und Nachteile gegeben, wobei die Sprühbeschichtung und deren Unterbereiche diskutiert werden. Vorüberlegungen zum Design der Mikrosprühdüsen und deren Realisierung werden dargestellt und umfassen die Betrachtung der vorhandenen Strömung nach Bernoulli und Venturi, Simulationen nach dem Prinzip der Finite-Elemente-Methode (FEM) und Beständigkeitstest der zu verwendenden Materialien gegenüber geeigneten Lösemitteln. Im Folgenden werden die mikrotechnologische Umsetzung des Designs und die Evaluationsschritte bis zu den finalen Düsendesigns gezeigt. Die Evaluierung der finalen Düsendesigns erfolgt dabei in allen relevanten Punkten im Vergleich zu einer herkömmlichen Airbrush-/Zweistoffzerstäubungsdüse, welche für eine konventionelle Sprühbeschichtung organischer Halbleiter verwendet werden kann. Dazu zählt die Betrachtung des entstehenden Sprühkegels, Aufnahmen mit einer Highspeed-Kamera, Bestimmung von Abscheideeffizienz und -geschwindigkeit und die Verteilung der Tröpfchengrößen (nur Mikrosprühdüsen). Abschließend wird die elektrische Charakterisierung gesprühter Schichten in organischen Photodioden dargestellt und ein Ausblick auf Mehrdüsen-Arrays gegeben.

## **Abstract**

This work describes the development of self-suctioning micro nozzles for the coating of organic semiconductors in organic photodiodes and organic photovoltaic. An overview of existing coating methods and their advantages and disadvantages is given, focusing on spray coating and its subareas. Preliminary considerations on design and realization are represented and cover thoughts on existing Bernoulli and Venturi flow, simulations according to the finite element method (FEM) and tests on the resistance of materials to suitable solvents. The microtechnological fabrication and evaluation steps towards final nozzle designs are described afterwards. Evaluation of final nozzle designs is done in all relevant aspects in comparison to a conventional air atomizing nozzle set, which may be used for traditional spray coating of organic semiconductors. This includes spray cone observation by high-speed camera, spray spot mapping, droplet size distributions (micronozzles only) as well as the determination of coating efficiency and deposition rate. Finally, electrical characterization of sprayed layers in organic photodiodes is presented and an outlook on multinozzle arrays is given.



## Symbolverzeichnis

$\vec{\mu}$	Dipolmoment
$c_0$	Lichtgeschwindigkeit
$c_v$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
$e$	Elementarladung
$e^\mu$	Geometrischer Erwartungswert einer Lognormalverteilung
$e^{2\cdot\sigma}$	Geometrische Varianz einer Lognormalverteilung
$E_l$	Beleuchtungsdichte
$g$	Erdbeschleunigung
$h$	Höhe
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$J_D$	Dunkelstromdichte
$J_l$	Stromdichte beleuchtet (engl.: irradiated)
$l$	charakteristische Länge
$\varnothing_A$	Außendurchmesser
$\varnothing_l$	Innendurchmesser
$p$	Druck
$R_{adj}^2$	Korrigiertes Bestimmtheitsmaß einer normalverteilten Näherungsfunktion
$R_a$	arithmetischer Mittenrauwert
$Re_{krit}$	kritische Reynoldszahl (Grenzbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung)
$R_{p/v}$	maximale Rauheit Spitze-Tal (engl.: roughness <b>peak-to-valley</b> )
$R_q$	<b>quadratische Rauheit</b>
$R_{sq}$	Flächenwiderstand (engl.: roughness <b>square</b> )
$T$	Temperatur

$T_g$	<b>G</b> lasübergangstemperatur
$v$	Geschwindigkeit
$v_{krit}$	Geschwindigkeit bei kritischer Reynoldszahl
$\zeta$	empirischer Druckverlustbeiwert
$\eta$	dynamische Viskosität
$\kappa$	Extinktionskoeffizient
$\lambda$	Wellenlänge
$\rho$	Dichte
$\tau$	Lebensdauer eines Exzitons

## Abkürzungsverzeichnis

A	<b>A</b> mpere, Einheit der Stromstärke
ATR-IR	ATR-Infrarotspektroskopie (engl.: <b>attenuated total reflection infrared spectroscopy</b> )
BADGE	<b>B</b> isphenol- <b>A</b> - <b>d</b> iglycidylether
BHJ	Bulk-Heteroübergang (engl.: <b>bulk heterojunction</b> )
CB	<b>C</b> hlor <b>b</b> enzol
CHF <sub>3</sub>	Triflourmethan, auch Fluoroform
d50	Abkürzung für den Medianwert bei Partikelgrößenanalysen
DCB	<b>D</b> ichlor <b>b</b> enzol
EEG	Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien ( <b>E</b> rneuerbare- <b>E</b> nergien- <b>G</b> esetz)
EQE	<b>e</b> xterne <b>Q</b> uanteneffizienz
eV	<b>E</b> lektron <b>v</b> olt, Einheit der Energie
F <sub>4</sub> -TCNQ	2,3,5,6-Tetrafluor-7,7,8,8-tetracyan-chinodimethan
FEM	<b>F</b> inite- <b>E</b> lemente- <b>M</b> ethode
fps, Mfps	(Mega)Bilder pro Sekunde (engl.: <b>(mega)frames per second</b> )
GCMS	<b>G</b> aschromatographie mit <b>M</b> assenspektrometrie-Kopplung
HMDS	<b>H</b> examethyl <b>d</b> isilazan
HOMO	energetisch höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: <b>highest occupied molecule orbital</b> )
hPa	<b>H</b> ektop <b>a</b> scal, Einheit des Drucks (100 Pascal)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (engl.: <b>inductively coupled plasma</b> )
IQE	<b>i</b> nterne <b>Q</b> uanteneffizienz
IR	<b>I</b> nfrarot
ITO	Indiumzinnoxid (engl.: <b>indium tin oxide</b> )
LUMO	energetisch niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: <b>lowest unoccupied molecule orbital</b> )

---

n-dotiert	Dotierung mit einem Elektronendonator, erhöhte Minoritätsladungskonzentration im Leitungsband/LUMO-Niveau
OFETs	<b>o</b> rganische <b>F</b> eldefeffekt <b>t</b> ransistoren
P3HT	<b>P</b> oly( <b>3</b> -hexylthiophen-2,5-diyl)
PCBM	[6,6]- <b>P</b> henyl- <b>C</b> <sub>61</sub> <b>B</b> uttersäure <b>m</b> ethylester
p-dotiert	Dotierung mit einem Elektronenakzeptor, erhöhte Minoritätsladungskonzentration im Valenzband/HOMO-Niveau
PFA	<b>P</b> erfluoralkoxy-Polymer
PGMEA	<b>P</b> ropylenglycolmonomethylether <b>a</b> ccetat
pn-Übergang	Übergang zwischen p- und n-dotierten Bereichen mit einer Raumladungszone (RLZ)
RF	Hochfrequenz (engl.: radio frequency)
RIE	reaktives Ionenätzen (engl.: reactive ion etching)
RLZ	<b>R</b> aum <b>l</b> adungs <b>z</b> one ohne freie Ladungsträger
s, p, p <sub>z</sub> , sp	Atom- und Molekülorbitale
sccm	Einheit des Massenflusses, Kubikzentimeter unter Normbedingungen pro Minute (engl.: standard cubic centimeter per minute)
SE	Standardfehler (engl.: standard error)
SF <sub>6</sub>	Schwefelhexafluorid
SIS	selektive Ionenspeicherung (GCMS-Methode, engl.: selective ion storage)
sp <sup>2</sup> -Hybridisierung	trigonal planare Atombindungsstruktur mit drei entarteten Molekülorbitalen aus einem s- und zwei p-Orbitalen
SU-8	Photolack der MicroChemicals GmbH
TFB	poly(2,7-(9,9-di-n-octylfluoren)-alt-(1,4-phenylen-((4-sec-butylphenyl)imino)-1,4-phenylen))
V, kV	<b>V</b> olt, <b>K</b> ilovolt, Einheit der Spannung
W	<b>W</b> att, Einheit der Leistung
WDF	<b>W</b> ahrscheinlichkeits <b>d</b> ichtefunktion
π-Bindung	nicht rotationssymmetrische, seitlich überlappende Atombindung
σ-Bindung	rotationssymmetrische Atombindung

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	<b>I</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>II</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>III</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>IV</b>
<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Motivation und Ziel der Arbeit .....	1
1.2 Aufbau der Arbeit.....	2
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>4</b>
2.1 Von Bernoulli zu Venturi & Laval: Eine mathematische Betrachtung der Strömung in selbstansaugenden Düsen .....	4
2.2 Prinzip organischer Halbleiter als Photodioden und Photovoltaik.....	7
2.2.1 Aufbau einer organischen Photodiode.....	10
2.2.2 Das Lösemittel.....	11
2.2.3 Überblick über bekannte organische Halbleiter.....	12
Konjugierte Moleküle und Oligomere .....	12
Konjugierte Makromoleküle und Polymere.....	12
Kristalline organische Halbleiter .....	13
Dotierte organische Halbleiter .....	13
2.2.4 Konjugierte organische Halbleiter – PCBM und P3HT .....	14
<b>3 Herstellung der Mikrosprühdüse</b> .....	<b>18</b>
3.1 Silizium-Substrate.....	19
3.2 Lithographie.....	19
3.3 Reaktives Ionenätzen (ICP RIE) .....	21
3.4 Borosilikatglas Vorbehandlung.....	22
3.5 Anodisches Bonden.....	22
3.6 Wafersäge .....	23

---

<b>4</b>	<b>Charakterisierungsverfahren .....</b>	<b>25</b>
4.1	Bestimmung des Massenflusses.....	26
4.2	Tröpfchengrößenverteilung.....	26
4.3	Bestimmung von Schichtdicken, -breiten und Rauheiten .....	30
4.3.1	Datenbearbeitung von Profilometerdaten .....	30
	Unebene Grundlinie in der taktilen Messung.....	31
	Messspitzen an Partikeln, die während des Sprühens trocknen.....	31
	Makroskopisches Verfließen der gesprühten Schichten.....	32
4.3.2	Bestimmung der Sprühgeometrie und des Öffnungswinkels der Mikrosprühdüsen.....	33
4.3.3	Bestimmung von Sprühlinienbreite und -homogenität.....	34
4.3.4	Bestimmung von Schichtdicke und -rauheit.....	34
4.4	Optische Beurteilung per Highspeed-Kamera.....	35
4.5	Elektrische Schichteigenschaften .....	36
<b>5</b>	<b>Ergebnisse relevanter Layouts .....</b>	<b>37</b>
5.1	Simulation einer Mikrosprühdüse.....	37
5.2	Testdesign (Maske V4).....	39
5.2.1	Ziele .....	39
5.2.2	Beschreibung .....	40
5.2.3	Ergebnisse und Erkenntnisse (Learnings) .....	43
5.3	Evaluationsdesign I (Maske V8).....	49
5.3.1	Ziele .....	49
5.3.2	Schichtdicken .....	52
5.3.3	Linienbreite und Rauheit.....	53
5.3.4	Sprühbilder .....	56
5.3.5	Tröpfchengröße.....	59
5.3.6	Vergleich von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen einer mechanischen Zweistoffzerstäubungsdüse mit einer Mikrosprühdüse.....	64
5.3.7	Verbrauch und Effizienz .....	68
5.3.8	Vermessung organischer Photodioden.....	70
5.3.9	Ergebnisse und Erkenntnisse (Learnings) .....	72
5.4	Evaluationsdesign II (Maske V11).....	74
5.4.1	Ziele .....	74
5.4.2	Vorergebnisse (Maske V10) und Maskendesign.....	75
5.4.3	Tröpfchengröße.....	78
5.4.4	Sprühbilder .....	80
5.4.5	Vergleich von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen .....	82
5.4.6	Vermessung organischer Photodioden.....	83
5.4.7	Ergebnisse und Erkenntnisse (Learnings) .....	86

---

<b>6</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>88</b>
6.1	Herstellung von Mikrosprühdüsen in einem mikrotechnologischen Verfahren.....	88
6.2	Materialeffizienz und Medienverbrauch der Sprühdüsen .....	89
6.3	Mittlere Tröpfchengrößenverteilung und geometrische Varianz .....	90
6.4	Schichtbild und Rauheit abgeschiedener organischer Halbleiterschichten aus P3HT/PCBM .....	91
6.5	Externe Quanteneffizienz und Dunkelstrom der erzeugten Photodioden .....	92
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>94</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>98</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung .....</b>	<b>107</b>
<b>8</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>108</b>
8.1	Profilometer-Rezepte.....	108
8.1.1	Bestimmung des Volumens getrockneter Tröpfchen.....	108
8.1.2	Vermessung von Sprühflecken .....	108
8.1.3	Bestimmung von Schichtdicke und -rauheit.....	109
8.2	Verwendete Geräte und Anlage.....	109
8.2.1	Photolithographie .....	109
8.2.2	Trockenätzanlage (RIE).....	109
8.2.3	Anodischer Bonder .....	110
8.2.4	Bohren der Glassubstrate.....	110
8.2.5	Wafersäge.....	110
8.2.6	Sprühbeschichter .....	110
8.2.7	Profilometer .....	110
8.2.8	Highspeed-Kamera.....	110
8.2.9	FT-IR / ATR.....	111
8.2.10	Simulationsparameter.....	111
8.3	Maskendesigns und Düsenparameter.....	112
8.3.1	Sprayganik Maskenversion 1.....	112
8.3.2	Sprayganik Maskenversion 2.....	113
8.3.3	Sprayganik Maskenversion 3.....	114
8.3.4	Sprayganik Maskenversion 4.....	115
8.3.5	Sprayganik Maskenversion 5.....	116
8.3.6	Sprayganik Maskenversion 6.....	117
8.3.7	Sprayganik Maskenversion 7.....	118
8.3.8	Sprayganik Maskenversion 8.....	119
8.3.9	Sprayganik Maskenversion 9.....	120
8.3.10	Sprayganik Maskenversion 10.....	121

---

8.3.11	Sprayganik Maskenversion 11.....	122
8.3.12	Sprayganik Maskenversion 12.....	123
8.4	Internet-Verknüpfungen mit Videosequenzen.....	124
8.5	Programmcodes.....	126
8.5.1	Annäherungsmodell Tröpfchengröße zu Volumen.....	126
8.5.2	VBA-Programm zur Ermittlung der Schichteigenschaften von Sprühlinien.....	126

#### Hinweis zur Veröffentlichung

Diese Arbeit wird über den Publikationsserver der Universitätsbibliothek der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel ([macau.uni-kiel.de](http://macau.uni-kiel.de)) veröffentlicht. Zudem sind gedruckte Exemplare sowie Datenträger mit ergänzenden Dateien an der Bibliothek entleihbar. Diese Dateien umfassen in dieser Arbeit verknüpfte Dateien, welche bis auf Weiteres auch über ein privates FileHosting-Konto bereitgestellt bleiben.



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Ziel der Arbeit

Die Solarbranche hat im letzten Jahrzehnt eine große Hochphase durchlebt und über Photovoltaik gewonnener Strom stellt in Deutschland auch durch die Förderung über die EEG-Umlage einen wesentlichen Teil der Gesamtstromerzeugung dar. Ein Anstieg von 5,9% in 2016 [8] auf 9,4 % in 2020 [9] ist zu beobachten, was nun einer Gesamtleistung von 53,3 GW entspricht. Obwohl dieser Umstand sicherlich förderlich für die Forschung und weitere Entwicklung dieser Technologie war und weiter ist, stellen die Kosten für Solarmodule und der damit verbundene Strompreis trotz Massenfertigung und Preiskampf eine Belastung für Kunden, Industrie und Staat dar. Außerdem ist der Einsatz auf großflächige Solarparks und bestehende stationäre Flächen limitiert, welche in Stabilität, Beschaffung und Ausrichtung geeignet sind und sich nicht aus ästhetischen oder praktischen Gründen disqualifizieren.

Einen immensen Vorteil könnten hier organische Halbleiter bringen. Organische Module unterliegen zwar in Effizienz und Haltbarkeit zumeist noch denen aus Silizium, können aber auf flexiblen Substraten und – aufgrund der Löslichkeit in bestimmten organischen Lösungsmitteln – aus einer Lösung aufgebracht werden. Dies ermöglicht viele kostengünstige Herstellungsverfahren, wie die Rolle-zu-Rolle-Beschichtung auf flexiblen Substraten, und damit den Einsatz an ansonsten aus Stabilitätsgründen oder praktischen Gründen ungeeigneten Flächen, wie etwa Fenster, Fassaden, Kleidung und auf Fahrzeugen. Da die Herstellung per Rolle platzsparend und direkt sequenziell – quasi am laufenden Meter – erfolgen kann, können die Herstellungskosten geringgehalten werden. Im Gegenteil dazu verläuft die Produktion bei herkömmlichen Modulen aus ein- oder polykristallinen Halbleitern in Einzelbauweise. Jedes Modul muss separat die Bearbeitungsschritte und Fertigungsanlagen durchlaufen. Die Vergrößerung der Fläche der Einzelmodule kann dabei nur eine begrenzte Verringerung der Herstellungskosten bewirken, limitiert durch die Größe der Fertigungsanlagen. Eine weitere deutliche Kostenreduktion ist somit mit der herkömmlichen Technologie nicht zu erwarten und eine Betrachtung alternativer Möglichkeiten wie organischer Module sinnvoll.

Wenngleich günstige Herstellungsverfahren im Hochvolumen einen großen Kostenvorteil bringen, so müssen die Materialkosten organischer Halbleiter bedacht werden. Diese organischen Materialien werden üblicherweise synthetisch erzeugt und die Preisgestaltung dieses Prozesses ist stark an die Nachfrage an solchen Materialien gebunden. Zu sehen ist dies am Preis von PCBM ([6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>Buttersäuremethylester), welcher zu Beginn dieser Arbeit – abhängig von Reinheit und Gebindegröße – noch um 1850 €·g<sup>-1</sup> [10] betrug. Nachdem der Preis zwischenzeitlich noch stärker gefallen war, wird das Material von der gleichen Quelle nun für rund 1450 €·g<sup>-1</sup> angeboten [11]. Ein Anbieter aus Fernost bietet PCBM mit einer Reinheit von mehr als 99 % in großen Gebinden gar für 100 \$·kg<sup>-1</sup> (entspricht aktuell etwa 84 €·kg<sup>-1</sup>) an [12] – eine geradezu unglaubliche Preisreduktion. Daran ist aber zu erkennen, wie das Material

vom Nischenprodukt für einzelne Forschungsgruppen aus dem Jahre 2004 in der Kombination mit P3HT (Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)) in weit über zehn Jahren breiten Einzug in die Forschung gefunden hat. Da dieser Prozess mit jedem neuen synthetischen Material wieder von vorne beginnt, und die Suche nach neuen Materialien mit besseren Eigenschaften noch lange nicht abgeschlossen ist, muss ein Weg gefunden werden organische Module bereits in diesem Zeitraum konkurrenzfähig zu machen, an den Kunden und in die Großfertigung zu bringen. Da dies aufgrund der Volatilität der in der Forschung favorisierten Materialien für Unternehmer risikoreich ist, ist ein erster Ansatz die Materialkosten über die notwendige Menge der organischen Halbleiter zu reduzieren.

An diesem Punkt soll diese Arbeit ansetzen und es sollen für die Sprühbeschichtung – einem Verfahren, welches kompatibel zu einer Rolle-zu-Rolle-Produktion ist – selbstansaugende Mikrosprühdüsen entwickelt werden, welche es durch geeignete Dimensionen ermöglichen effizient dünne Schichten organischer Halbleiter aufzubringen. Erzeugte Schichten sollen dabei im Mittel eine Dicke von 300 nm, eine Rauheit  $R_{p/v}$  von weniger als 50 nm und eine Welligkeit von weniger als 5 % erreichen. Ziel ist es, bei geringerem Einsatz an organischen Halbleitern gleichbleibend gute organische Module und Photodioden zu erzeugen. Die Düsen sollen mikrotechnologisch erzeugt werden und die Erfahrung am Kompetenzzentrum Nanochem der OTH Regensburg in den Bereichen Mikromechanik, Mikrofluidik, Analytik und Verbindungstechnik genutzt werden. Als Projektpaten sollten die Siemens Healthcare GmbH in Erlangen, welche sich mit der Forschung an organischen Photodioden befasst, und die Belectric GmbH – ein mittelständischer Betrieb aus dem Bereich konventioneller und organischer Solarmodulproduktion – das Vorhaben unterstützen. Die entwickelten und hergestellten Düsen, erzeugte Schichten und daraus produzierten Module sollen evaluiert und wo möglich mit einem herkömmlichen Sprühbeschichtungsverfahren verglichen werden. Aufgrund der während dieser Arbeit angespannten Wettbewerbssituation in der Solarbranche in Deutschland und begrenzter Mittel zur Unterstützung des Vorhabens von Seiten der Belectric GmbH, wurden Tests und Vergleiche der erzeugten Schichten und Module nur in der Anwendung als Photodiode durchgeführt.

## 1.2 Aufbau der Arbeit

Nach Kapitel 1, welches als Einleitung dem geeigneten Leser den Zugang zur Thematik ermöglichen soll, wird in Kapitel 2 auf die Funktionsweise von Sprühdüsen und den Venturi-Effekt eingegangen und ein kurzer Einblick in die Welt der organischen Halbleiter gegeben. Dies soll als Grundlage dienen, damit sich die Herstellung der Düsen in Kapitel 3 und die Überlegungen zum Design der Düsen in Kapitel 5 leichter erschließen. Zuvor werden separat die verwendeten Charakterisierungs- und Evaluierungsmethoden in Kapitel 4 dargestellt, damit die Ergebnisse in Kapitel 5 nahtlos präsentiert werden können. Die wesentlichen Erkenntnisse werden in Kapitel 6 konsolidiert, mit dem aktuellen Stand der Technik verglichen und in diesem Zusammenhang diskutiert. Kapitel 7 stellt eine Zusammenfassung der Entwicklung und der Her-

ausforderungen während dieser Arbeit dar. Dabei werden Schlüsse aus den gewonnenen Erkenntnissen gezogen und die mittelfristige Relevanz der Entwicklung diskutiert. Details, wie genaue Bezeichnungen von Anlagen und Zwischenschritte der Designevaluierung, welche nicht notwendig für das Verständnis der Arbeit und der Ergebnisse sind, werden im Sinne der Übersichtlichkeit im Anhang angegeben und darauf an entsprechenden Stellen im Text verwiesen. Ziel soll sein, die eingängliche Darstellung der Ergebnisse in kompakter Form zu erreichen und gleichzeitig einen hohen Grad an technischen Details und Informationen zu bieten. Somit sollen Ergebnisse leicht zu reproduzieren sein und Folgearbeiten auf diesem Gebiet ermöglicht werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Von Bernoulli zu Venturi & Laval: Eine mathematische Betrachtung der Strömung in selbstansaugenden Düsen

Der Satz von Bernoulli stellt einen Ansatz dar, um die Fluidströmung in einer Venturi-Düse zu beschreiben. Er kann aus dem Gesetz der Energieerhaltung hergeleitet werden und gilt für inkompressible Fluida bei reibungsfreier, stationärer Strömung entlang einer Stromlinie. Betrachtet man einen Teil dieser Strömung, so besteht dessen Gesamtenergie aus der Summe von Druckenergie, kinetischer Energie und potenzieller Energie und ist konstant. Dividiert durch das Volumen eines Massenpunkts folgt die Bernoulli'sche Druckgleichung in Formel (1).

$$p + \frac{v^2}{2 \cdot g} + \rho \cdot g \cdot h = \text{const.} \quad (1)$$

*p = Druck ; v = Geschwindigkeit ; g = Erdbeschleunigung ; h = Höhe ; ρ = Dichte*

In Worten ausgedrückt besagt diese Gleichung, dass die Summe aus stationärem Druck, dynamischem Staudruck und hydrostatischem Druck konstant ist. Da kein wesentlicher Höhenunterschied in den waagrecht angebrachten Mikrodüsen vorliegt, wird der hydrostatische Druck in der Folge vernachlässigt.

Betrachtet man nun einen Kanal oder ein Rohr mit einer Verengung, wie in Abbildung 1 als Schnitt dargestellt, so muss zudem das Kontinuitätsgesetz nach Venturi beachtet werden. Für inkompressible Fluida gilt bei reibungsfreier Strömung, dass der Massenstrom in diesem Kanal und somit das Verhältnis von Fluidgeschwindigkeit zu Querschnittsfläche konstant sein muss. Da Geschwindigkeit und dynamischer Staudruck in der Verengung größer sind, muss der statische Druck kleiner sein als im restlichen Kanal. Ist der so verursachte Unterdruck groß genug, kann er zur Zuleitung eines Mediums in der Verengung genutzt werden – solange die Zuleitung den Fluidfluss nicht wesentlich beeinflusst. Nach diesem Prinzip funktionieren auch die bekannten Systeme der Wasserstrahlpumpe und des Prandtl'schen Staurohrs.

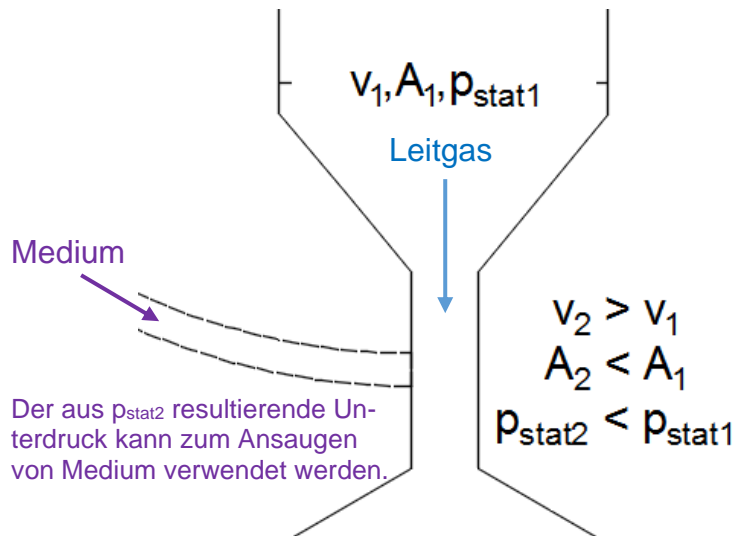


Abbildung 1. Veranschaulichung der Parameter in der Verengung einer Venturi-Düse. Da der statische Druck nach Bernoullis Druckgleichung in der Verengung absinkt, kann der Unterdruck zur Zuleitung von Medium genutzt werden. Das Design entspricht der Düse 7 des Testdesigns (Maske V4). Die Ergebnisse für das Testdesign werden in Kapitel 5.2 dargestellt.

Während die Strömung in der Düse als stationär angenommen werden kann, ist in dieser Arbeit weder klar, ob sie auch als reibungsfrei angesehen werden kann, noch ob die Kompressibilität des Leitgases vernachlässigt werden kann. Da es in turbulenter Strömung durch Verwirbelungen und Querströmungen zu einer Verstärkung der inneren Reibung kommt, soll zuerst abgeschätzt werden, welche Strömungsart vorliegt. Über die kritische Reynoldszahl kann eingeschätzt werden, ob es sich noch um eine laminare Strömung handelt, oder bereits turbulente Strömungsanteile entstehen. Die gültige Beziehung ist in Formel (2) dargestellt und beinhaltet die Dichte, Geschwindigkeit, charakteristische Länge und dynamische Viskosität  $\eta$  des Leitgases. Da nicht alle Parameter bekannt aber voneinander abhängig sind, lässt sich hier nur eine Abschätzung geben. Vernachlässigt man den Verlust an statischem Druck durch Zuleitung und Venturi-Effekt und nimmt an, dass die Wärmeableitung über den Düsenkörper das Fluid auf Raumtemperatur hält, lässt sich eine Fluidgeschwindigkeit entsprechend der kritischen Reynoldszahl abschätzen.

$$Re_{krit} = \frac{\rho \cdot v \cdot l}{\eta} \approx 2000 ; v_{krit} = \frac{Re_{krit} \cdot \eta}{\rho \cdot l} \approx 45,23 \frac{m}{s} [13] \quad (2)$$

$Re_{krit}$  = kritische Reynoldszahl;  $l$  = charakteristische Länge;  $\eta$  = dynamische Viskosität

$v_{krit}$  = Geschwindigkeit bei kritischer Reynoldszahl

Die kritische Reynoldszahl für eine Strömung in einem Rohr oder ähnlichen Strukturen wird oft mit etwa 2 000 angegeben [14,15,16,17], ist aber stark von der Geometrie des Strömungskanals abhängig und kann in optimierten Geometrien auch mehrere 10 000 betragen [18]. Über dieser Zahl können sich turbulente Anteile der Strömung, die sich durch Hindernisse bilden, weniger wahrscheinlich abbauen – es wird dann nicht mehr von einer rein laminaren Strömung ausgegangen. Wird als Fluid Stickstoff verwendet, berechnet sich die Dichte bei 7 bar und Raumtemperatur zu  $7,92 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  bei einer charakteristischen Länge von  $100 \mu\text{m}$ , bedingt durch

die kleinste Geometrie der getesteten Düsen. Auch wenn die dynamische Viskosität nur sehr gering vom Druck abhängig ist lässt sie sich über Viskositätstabellen sowie lineare oder polynomische Näherungen bestimmen. Es ergibt sich ein Wert von 17,91  $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  (berechnet mithilfe von [19]).

Spätere Ergebnisse (v. a. Hochgeschwindigkeitsaufnahmen des Sprühmediums) lassen vermuten, dass diese Geschwindigkeiten kurz nach der Verengung in der Regel erreicht und übertroffen werden und besonders in anderen Bereichen der Düse mit größerer charakteristischer Länge und im Düsenauslass nicht nur laminare Strömung vorliegt. In einigen Vorversuchen werden allerdings Drucke deutlich unter 7 bar verwendet, wodurch die Dichte des Leitgases sinkt und eine laminare Strömung wahrscheinlicher ist. Eine Fluidgeschwindigkeit über der Schallgeschwindigkeit, die in Stickstoff etwa  $350 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  beträgt, wird in sogenannten Lava-Düsen z. B. in Raketentriebwerken genutzt.

Da von turbulenten Anteilen der Strömung ausgegangen wird, kann die innere Reibung des Leitgases in der Düse nicht vernachlässigt werden und geht mit dem empirisch zu bestimmenden Druckverlustbeiwert  $\zeta$  in die Druckgleichung ein. Die Literatur zeigt, dass dieser Anteil wie der dynamische Druck quadratisch von der Fluidgeschwindigkeit abhängig ist und sich die gesamte Druckgleichung wie in Formel (3) darstellen lässt [13] – der Term für den hydrostatischen Druck wird wie erwähnt weggelassen.

$$p + \frac{v^2}{2\cdot g} + \zeta \frac{v^2}{2\cdot g} = \text{const.} \quad (3)$$

$\zeta = \text{empirischer Druckverlustbeiwert}$

Die Berechnung ist aufgrund des unbekanntenen Druckverlustbeiwerts und unbestimmter Geschwindigkeit und Temperatur nicht möglich. Es ist klar, dass die Reibung die Fluidgeschwindigkeit senkt und der Staudruck damit sinkt. Diese Reibungsenergie kann in Wärme übergehen und zu einem Anstieg des statischen Drucks führen. Dies zeigt sich auch darin, dass bei einer Verengung von mehreren hundert Mikrometern Länge der Venturi-Effekt nachlässt und das drucklose Medium bei steigendem Leitgasdruck nicht mehr angesaugt, sondern sogar zurückgedrückt wird. Dies wird mit dem Testdesign (Maske V4) gezeigt werden (Kapitel 5.2, Abbildung 21).

Wenngleich der Trend dieser Überlegungen richtig sein mag, so ist durch die komplexe und turbulente Strömung nicht davon auszugehen, dass die Kompressibilität des Leitgas vernachlässigbar ist. Dies bedeutet, dass die Abhängigkeit des Drucks von der Dichte und damit lokale Dichteschwankungen beachtet werden müssen und die gezeigten Gleichungen so nicht gültig sind. Die Strömung kann für das System nicht simpel berechnet werden, sondern muss differentiell für jeden Massenpunkt z. B. über eine Simulation nach der **Finite-Elemente-Methode** (FEM) bestimmt werden.

## 2.2 Prinzip organischer Halbleiter als Photodioden und Photovoltaik

Photodioden und Photovoltaik basieren beide auf dem Prinzip der Absorption von Lichtteilchen (Photonen) in einem Halbleiter. Dabei kommt es bei anorganischen, kristallinen Halbleitern wie Silizium zur Bildung eines Exzitons, also der Anregung eines Elektrons in das Leitungsband dieses Halbleiters und zur Bildung einer Fehlstelle – einem Defektelektron – im Valenzband. Bei Silizium etwa reicht der Abstand der Ladungsträger nach der Anregung aus, um diese beiden Ladungsträger durch die thermische Energie bei Raumtemperatur voneinander zu trennen. Der dazu notwendige minimale Abstand wird als Bjerrum-Länge bezeichnet und verhält sich reziprok proportional zur relativen Permittivität des Materials, in dem sich das Ladungsträgerpaar befindet. Je stärker der Halbleiter also die Ladungsträger voneinander abschirmt, desto leichter lassen sie sich trennen. Sind Elektron und Fehlstelle elektrostatisch voneinander getrennt, spricht man von freien Ladungsträgern. Trotzdem kommt es ohne ein externes elektrisches Feld nach einer kurzen Dauer von üblicherweise wenigen Nanosekunden, im Mittel der Lebensdauer  $\tau$ , zur Relaxation des Exzitons über die Erzeugung eines Photons oder der Anregung einer Gitterschwingung (Phonon). Um die jeweiligen Ladungsträger abzuleiten und zu detektieren oder als Strom zu nutzen, werden bei Silizium unterschiedlich mit Bor (p-) und Phosphor (n-) dotierte Schichten verwendet, welche zusammen den sogenannten pn-Übergang einer Diode bilden. Die durch die Dotierung jeweils überschüssig vorhandenen beweglichen Ladungsträger rekombinieren zusammen und hinterlassen die positiven und negativen Atomrümpfe der Dotieratome und ein elektrisches Feld nach Coulomb. Im Bändermodell lässt sich dieses elektrische Feld als Unterschied in den Energieniveaus der Valenz- und Leitungsbander darstellen – verursacht durch zusätzliche Donator- und Akzeptor-Energieniveaus der Dotieratome. Dieses Feld wirkt auf entstehende Exzitonen bzw. die freien Ladungsträger ein und führt zur Trennung der Ladungsträger und den Transport zur jeweiligen Elektrode, solange es nicht zuvor zur Relaxation kommt. Während dies bereits eine einfache Betrachtung der Funktionsweise einer Solarzelle darstellt, wird bei Photodioden zusätzlich eine elektrische Spannung in Sperrrichtung angelegt, welche das bestehende Feld verstärkt, die Ableitung der Ladungsträger beschleunigt und Verluste durch Relaxation verringert.

Bei der Mehrzahl organischer Halbleiter gibt es keine klassischen Leitungs- und Valenzbänder, da die Stoffe meist als Moleküle oder maximal teilkristalline Strukturen vorliegen und sich keine typischen Gitter ausbilden. Stattdessen wird nach der Molekülorbitaltheorie das energetisch höchste, von einem Elektron besetzte Orbital als HOMO (engl.: highest occupied molecule orbital) und das erste nichtbesetzte Orbital als LUMO (engl.: lowest unoccupied molecule orbital) bezeichnet. Die elektrische Leitfähigkeit entsteht durch ein delokalisiertes  $\pi$ -Bindungssystem, das sich in organischen Halbleitern aus konjugierten Doppelbindungen ergibt. Eine Übersicht über relevante organische Halbleiter wird in 2.2.3 gegeben und eine Erläuterung der Konjugation organischer Halbleiter in Kapitel 2.2.4. Im Fall der hier verwendeten Halbleiter PCBM und P3HT liegen konjugierte Doppelbindungen sowohl im Fulleren-Derivat PCBM und im Thiophen-Polymer P3HT vor. Die Wechselwirkungen im Polymer erzeugen zudem weitere Energieniveaus, die den Abstand zwischen bindenden und antibindenden Molekülorbitalen

und die Minimalenergie absorbierbarer Photonen herabsetzt. Der HOMO/LUMO-Abstand ist in dem Polymer geringer als bei PCBM (P3HT: 3,3 eV-5,2 eV, PCBM: 3,7 eV-6,1 eV, [20]). Nicht nur das Bändermodell der kristallinen Halbleiter ist bei organischen Halbleitern nicht gültig, auch das Verhalten der Exzitonen unterscheidet sich dort. So reicht die thermische Anregung bei Raumtemperatur hier in der Regel nicht aus, um die Ladungsträger eines Exzitons zu separieren [21]. Der Abstand der Ladungsträger ist folglich kleiner als die Bjerrum-Länge. Die Exzitonen werden als Frenkel-Exzitonen bezeichnet. Wesentliche Ursache dafür ist, dass in organischen Halbleitern eine geringere Permittivität vorliegt und die elektrostatische Anziehung nicht ausreichend abgeschirmt wird [22]. Dies hätte zur Folge, dass die Exzitonen in diesem Halbleiter nach Ablauf ihrer Lebensdauer unweigerlich rekombinieren und kein photoinduzierter Stromfluss zustande kommen kann. Ein Ausweg findet sich bei Heterosystemen aber an den Übergängen von Donator- und Akzeptorhalbleitern. Es wird berichtet, dass es dort bei typischen Materialsystemen zur Ausbildung sogenannter Charge-Transfer-Zustände kommt [23,24]. S. Hood und I. Kassal [22] beschreiben in ihrer Veröffentlichung sehr eingängig, wie Entropie und Unordnung die Exzitonenbindungsenergie an der Grenzfläche herabsetzen und eine Trennung der Ladungsträger bei Raumtemperatur ermöglichen. Andere sehen den dominanten Effekt in der Delokalisierung der Exzitonen und deren Interaktion als Polaron über einige Molekülgrenzen hinweg [25,26]. An dieser Stelle soll es genügen auf den wissenschaftlichen Diskurs zu diesem Thema hinzuweisen. Es ist festzustellen, dass organische Photodioden trotz des zusätzlichen Wegs der Exzitonen zur Grenzfläche sehr hohe interne Quanteneffizienzen (IQE) von beinahe 100 % erreichen können [27]. Das bedeutet, dass in diesem Fall fast alle eingestrahlenen Photonen auch in freie Ladungsträger umgewandelt werden.

Um die nun freien Ladungsträger auch ableiten zu können, ist das elektrische Feld notwendig, das hier durch den Unterschied der HOMO/LUMO-Niveaus beider Materialien erzeugt wird. Der Unterschied der LUMO-Niveaus bewirkt einen Fluss freier Elektronen über das PCBM hin zur Anode und der der HOMO-Niveaus einen Fluss freier Defektelektronen über das P3HT hin zur Kathode. Die maximale Absorptionswellenlänge von etwa 650 nm ergibt sich durch die Umrechnung des minimalen HOMO/LUMO-Abstands dieser Materialkombination von 1,9 eV des P3HT. Wenngleich höhere Wellenlängen energieärmer sind, so sind diese aufgrund des hohen Anteils im Sonnenspektrum in der Anwendung als Solarzelle besonders wichtig. Das Interesse an Materialien mit geringeren HOMO/LUMO-Abständen oder an Anwendungen mit kombinierten Schichten verschiedener Materialien ist deswegen besonders hoch, wie in dem Review von An et al diskutiert wird [28]. In der Anwendung als Solarzelle erzeugt das elektrische Feld der Halbleiter auch die dort besonders wichtige Leerlaufspannung. Es sei erwähnt, dass der Betrag der Leerlaufspannung auch wesentlich von Potenzialbarrieren beeinflusst wird, welche sich durch die Anpassung der Fermi-Niveaus an den Schottky-Kontakten der Elektroden und der organischen Halbleiter bilden [29].

Um die genannten hohen IQE-Werte zu erreichen, werden im Gegensatz zu den prozessbedingt planaren Strukturen bei kristallinen Schichten bei organischen Halbleitern oft versucht ein gewisses, randomisiertes Vermischen der Donator- und Akzeptormaterialien zu erreichen.



Solange diese Bereiche in sich noch verbunden sind, kann dadurch eine größere Oberfläche zwischen den Materialien erzeugt werden und es ergeben sich geringe Wege der Ladungsträger hin zur Grenzfläche der Halbleiter bei großer Dicke des Absorptionsbereichs. Die Struktur wird aufgrund der unterschiedlichen Materialien der Polymer- bzw. Fulleren-Bereiche als Bulk-Heteroübergang (BHJ, engl.: bulk heterojunction) bezeichnet und soll durch das Verfließen der organischen Halbleiter im senkrechten Sprühaufbau erreicht werden. Die kurzen Wege zur Grenzfläche zwischen den Halbleitern reduzieren die Verluste durch Rekombination von Ladungsträgern.

Neben dem komplexeren Vorgang der Exzitonen-Dissoziation, weisen die ungeordnet, aus der Lösung aufgetragenen Halbleitern deutlich mehr Störstellen auf an denen Exzitonen verloren gehen können, als dies kristalline Halbleiter wie Silizium tun. Zusätzlich führen diese Störstellen zu weiteren Energieniveaus, die durch thermische Anregung einen höheren Dunkelstrom als defektfreie Schichten erzeugen. Entsprechend der Beschaltung einer Siliziumphotodiode wird auch bei organischen Photodioden eine gleichgerichtete Sperrspannung genutzt, um die Ladungsträger leichter innerhalb ihrer Lebensdauer abzuleiten und die Ausbeute zu erhöhen.

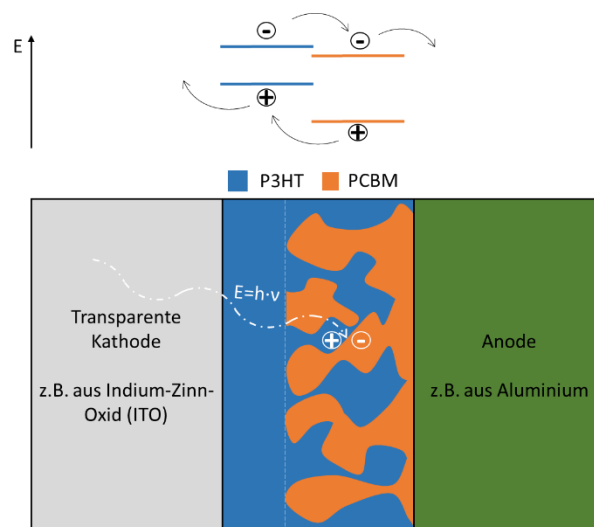


Abbildung 2. Schema eines Bulk-Heteroübergangs in einer Photodiode mit P3HT, PCBM und einer P3HT-Zwischenschicht, welche in 2.2.1 beschrieben wird.

Um trotz hoher Defektdichte eine möglichst hohe Ausbeute zu erreichen, wird zum einen versucht möglichst dünne organische Schichten zu erzeugen, sodass die Ladungsträger vor der Relaxation des Exzitons die Elektroden erreichen können. Zum anderen versucht man stets Materialkombinationen mit günstigeren Absorptionseigenschaften, besserer Löslichkeit und weniger Störstellen zu entdecken oder zu synthetisieren. In Abschnitt 2.2.3 soll eine Übersicht über bekannte organische Halbleiter gegeben werden. Zuvor werden – soweit es zum Verständnis nötig ist – der Aufbau einer organischen Photodiode, wie sie im Projekt realisiert wird, und die notwendigen Herstellungsprozesse dargestellt. Dieser Schichtaufbau und die dazugehörigen Prozesse wurden zur Herstellung von Photodioden zusammen mit der Siemens

Healthcare GmbH genutzt, entsprechen deren Standard zu diesem Zeitpunkt und sind folglich **nicht** Ergebnis dieser Arbeit.

### 2.2.1 Aufbau einer organischen Photodiode

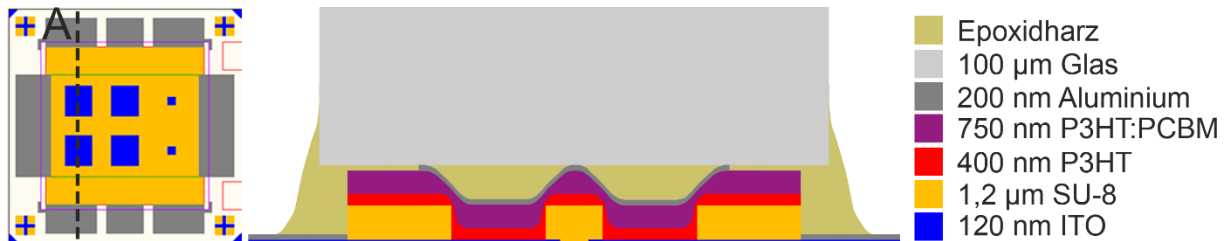


Abbildung 3. Repliziert von [30] und bearbeitet (ins Deutsche übersetzt). Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

In der Draufsicht (links) wird ein Quadrant eines typischen 5 cm x 5 cm Glassubstrats gezeigt, auf dem Photodioden mit einer aktiven Fläche von 10 mm<sup>2</sup> (4x) und 1 mm<sup>2</sup> (2x) erzeugt werden. Der entlang des Schnitts A entstehende Querschnitt ist rechts mit typischen Schichtdicken dargestellt. Die Längenskalierung entspricht nicht der Höhenskalierung.

Als Trägersubstrat für die Herstellung organischer Photodioden wird Glas mit einer Schicht lithographisch strukturiertem Indiumzinnoxid (engl.: indium tin oxide, ITO) der Dicke 120 nm verwendet. Dieses Material ist ein weit verbreiteter Halbleiter, der sich aufgrund seiner weitgehenden Transparenz ( $\kappa \approx 2,22 \cdot 10^{-3}$  bei 533 nm [31]) bei guter Leitfähigkeit ( $R_{sq} = 14 \Omega$  bei einer Schichtdicke von 110 nm [32]) als Top- oder Frontelektrode für Photodioden und Solarzellen anbietet. Es wird eine ausreichend gute elektrische Kontaktierung erreicht ohne maßgebliche Verluste an einfallenden Photonen. Die Leitfähigkeit – trotz einer Bandlücke von etwa 3,5-4 eV abhängig von der Zinnoxidkonzentration [33] – ergibt sich aus den erzeugten Störstellen im Indiumoxidkristall. Nicht als aktive Flächen gedachte Bereiche des ITO wurden entsprechend dem Design in Abbildung 3 über einen photolithographischen Prozess bereits mit 1,2 µm des Photolacks SU-8 passiviert und isoliert.

Die Abscheidung der P3HT-Zwischenschicht (engl.: interlayer) und der aktiven Schicht aus organischen Halbleitern erfolgt anschließend über die entwickelten Mikrodüsen mittels Schattenmaske, welche vor dem Substrat montiert wird. Die Zwischenschicht soll einen erhöhten Widerstand gegenüber Kurzschlüssen (engl.: shunt resistance) erzeugen und durch die HOMO-Niveaus des Defektelektronenleiters eine höhere Selektivität für positive Ladungsträger an der Grenzschicht zur Kathode bieten. Dieser Effekt und ein dadurch erhöhter Füllfaktor wurde an der Grenzschicht der Kathode für eine Zwischenschicht nachgewiesen, die sich beim Ausheizen durch Diffusion des PCBM bildet [34]. Durch diese Schichten nähert sich die Elektronenaffinität bzw. die Ionisierungsenergie in der Grenzschicht an die Austrittsarbeit der jeweiligen Kontaktelektrode an [35]. Es wird vermutet, dass PCBM aufgrund der hohen Mobilität des P3HT in der Mischung beim Ausheizen (engl. annealing) bei typischen Temperaturen von 120 bis 140 °C ( $T_g = 12,1$  °C) leicht zwischen die entstehenden Polymerketten und leichter noch an die freie Oberfläche der Schicht diffundieren kann. Der Ausheizschritt bei 140 °C für 5 min unter Stickstoffatmosphäre dient dem Evaporieren von Lösemittel, in dem die organischen Halbleiter gelöst waren und von denen sich noch Rückstände in der aktiven Schicht

befinden. Zusätzlich richten sich dabei die Polymerketten des P3HT aus und das PCBM bildet Kristallite, was die Zahl der Defekte reduziert und die Lebensdauer von Exzitonen erhöht. Die Massenkonzentration des in Chlorbenzol (CB) gelösten P3HT im Sprühmedium für die Zwischenschicht (1:99) entspricht der Konzentration im Gemisch P3HT:PCBM:CB (1:0,75:98,25) für die aktive Schicht. Die Dicke der Zwischenschicht sollte geringgehalten werden, da in dieser Schicht entstandene Exzitonen aufgrund der Distanz zum hier nicht vorhandenen PCBM sehr viel wahrscheinlicher relaxieren und nicht zum Stromfluss beitragen.

Nach dem Ausheizschritt wird der Rückseitenkontakt aus wenigen hundert Nanometern Aluminium thermisch aufgedampft und die Diode mit einem Glasplättchen und einem Epoxidharzkleber verkapselt.

### 2.2.2 Das Lösemittel

Bei der Sprühbeschichtung organischer Halbleiter werden einige Anforderungen an das Lösemittel gestellt. Zuerst hat es die Aufgabe die Halbleiter möglichst hochkonzentriert, schnell und vollständig zu lösen, um eine gleichmäßige Verteilung im Medium zu gewährleisten und Partikel zu vermeiden. Dies war eine der größten Herausforderungen in der frühen Entwicklung dieser Technologie, da erste konjugierte Halbleiter nahezu unlöslich und zudem sehr anfällig gegenüber äußeren Einflüssen wie Oxidation waren. Diesen Materialien blieben also kostengünstige Aufbringungsverfahren in Lösung verwehrt, was später eines der bedeutendsten Argumente für diese Technologie werden sollte. Mit der Abscheidung löslicher Vorstufen der gewünschten Halbleiter – sogenannter Präkursoren – konnte das Problem für Materialien wie Polyethine und Polyphenylene [36] aber auch Pentacen [37] umgangen werden. Diese Präkursoren sind so aufgebaut, dass sich funktionelle Gruppen in einem späteren Prozess – nach der Abscheidung in Lösung – unter thermischer oder photochemischer Anregung abspalten oder es zu einer Isomerisation kommt. Bei einer Abspaltung ist die Unbedenklichkeit der Produkte in der Anwendung bzw. das Abdampfen flüchtiger Produkte zu beachten. Es ist sogar möglich die Polymerisation der Stoffe in der abgeschiedenen Schicht zu bewirken, wie im Fall der genannten Polyethine und Polyphenylene gezeigt wurde [36]. Dies stellt allerdings eine besondere Herausforderung an die Reaktionsführung, um große konjugierte Kettenlängen zu erreichen und die Defektdichte gering zu halten. Mittlerweile wurde die Abscheidung organischer Halbleiter über Präkursoren und Isomerisation verdrängt von organischen Halbleitern mit festen funktionalisierten Gruppen zur Löslichkeitssteigerung. Beispiele hierfür sind die hier verwendeten P3HT und PCBM, welche in 2.2.4 genauer diskutiert werden.

Während die Sprühfunktion einer Düse im Wesentlichen nur von der Dichte und Partikelfreiheit des Mediums abhängig ist, so wird das Sprühergebnis auch vom Dampfdruck beeinflusst. Im Unterschied zu anderen Beschichtungsverfahren entsteht bei der Zerstäubung des Mediums ein sehr hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, sodass das Evaporieren des Lösemittels begünstigt wird. Je stärker also die Zerstäubung und damit die gewünschte gleichmäßige Abscheidung, desto kleiner werden die entstehenden Tröpfchen und desto schneller trocknet die Lösung. Die Lösemittelkonzentration auf dem Substrat reicht dann unter Umständen nicht

mehr aus, um die in der Flugphase angetrocknete Oberfläche der Tröpfchen erneut zu lösen. Da diese trockene Schicht nun nicht mehr auf dem Substrat verfließen kann, sind hohe Oberflächenrauheiten wahrscheinlich. Bei den angestrebten dünnen Schichtdicken von weniger als einem Mikrometer kann es bei hoher Rauheit zu unbeschichteten Bereichen und damit zu Kurzschlüssen zwischen den ITO-Leiterbahnen und der aufgesputterten Aluminiumschicht kommen. In dieser Arbeit wird als Lösemittel hauptsächlich Chlorbenzol verwendet, aber auch andere Lösemittel mit höherem Siedepunkt und geringerem Dampfdruck wie Dichlorbenzol (DCB) finden bei der Lösung organischer Halbleiter Anwendung. Wichtig ist in allen Fällen die Löslichkeit der organischen Halbleiter, die wiederum von den Dipolmomenten von Halbleiter und Lösemittel beeinflusst wird. Der folgende Abschnitt soll einen Überblick über bekannte Kombinationen organischer Halbleiter geben.

### 2.2.3 Überblick über bekannte organische Halbleiter

Per definitionem basieren organische Halbleiter auf Kohlenstoffverbindungen und besitzen eine eingeschränkte elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur. Diese äußert sich nach der Orbitaltheorie durch einen Abstand von etwa 0,1 bis 4 eV zwischen HOMO- und LUMO-Niveau. Während diese Definition sehr allgemein ist, so lassen sich sinnvolle Gruppen mit besonderer Bedeutung für die Halbleitertechnik durch die Unterscheidung möglicher Verarbeitungsmethoden bilden. Wenngleich es typische Vertreter der einzelnen Gruppen gibt, sind die Übergänge zwischen den Gruppen fließend.

#### *Konjugierte Moleküle und Oligomere*

Durch ihre geringe molare Masse können einige Vertreter dieser Gruppe über Verdampfen aufgebracht werden, was bei den schwereren Polymeren gewöhnlich zur Zersetzung führen würde. Dadurch können einige aus der anorganischen, kristallinen Halbleitertechnik bekannte Prozesse hoher Homogenität verwendet werden, um eine für organische Halbleiter hohe Ladungsträgerlebensdauer zu erreichen. Diese Homogenität ist notwendig, da die geringe Molekülgröße eine höhere Zahl an Molekülübergängen erzeugt, welche wiederum als Defekte wirken können. Kostengünstige, aber tendenziell mit zusätzlich erhöhter Defektdichte verbundenen Aufbringungsverfahren wie Sprühbeschichtung und Tintenstrahldruck sowie kostengünstige Herstellungsverfahren wie Rolle-zu-Rolle bleiben diesen Materialien damit eher verwehrt. Typische Vertreter sind kondensierte Ringsysteme, Metallkomplexe, dendritische Moleküle und heterozyklische Ringsysteme. Viele bekannte Produkte mit organischen Leuchtdioden verwenden derartige Halbleiter.

#### *Konjugierte Makromoleküle und Polymere*

Die zweite Gruppe zeichnet sich durch eine höhere relative molekulare Masse aus, die z. B. durch eine höhere Kettenlänge in der Polymerisation erreicht wird. Nach IUPAC-Definition spricht man von Polymeren statt Oligomeren, wenn sich die molekularen Eigenschaften bei

Erhöhung oder Reduzierung der Kettenlänge um ein oder wenige Monomere nur vernachlässigbar ändert [38]. Mit der Polymergröße reduziert sich die Anzahl extra-molekularer Übergänge und damit die Anzahl von Fehlstellen und Defekten in der organischen Halbleiterschicht. Dies bewirkt eine erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit und geringere Dunkelstromdichten. Aufgrund höherer Masse und geringeren Zersetzungstemperaturen stehen die wesentlichen Prozesse der kristallinen Halbleiter wie Verdampfen für diese Materialien nicht zu Verfügung. Stattdessen erfordern und erlauben diese Materialien die Aufbringung in Lösung wie z. B. durch „Spin-on“- oder Sprühbeschichtung. Wichtige Vertreter sind heterozyklische Polymere, wie z. B. Polythiophene, Polypyrrol, Polyparaphylene und Polyanilin, aber auch reine Kohlenwasserstoffketten, wie z. B. Polyethine.

#### *Kristalline organische Halbleiter*

Während die bisher genannten organische Halbleiter Kristallite oder eine teilkristalline Struktur mit vielen Korngrenzen ausprägen können, so unterscheiden sie sich wesentlich von kristallinen Halbleitern wie z. B. Silizium und Germanium, die einkristallin oder polykristallin verarbeitet werden. Auch bei den organischen Halbleitern gibt es allerdings Stoffe, die einkristallin erzeugt und verwendet werden. Sie nehmen jedoch eine Sonderrolle ein und stellen hohe Anforderungen an Herstellungs- und Verarbeitungsmethoden. Beispiele für diese Gruppe sind polyzyklische Aromaten wie Anthracen, Tetracen und Rubren, welche in kristalliner Form hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten zeigen. Die Arbeit von Podzorov et al [39] zeigt die Herstellung von organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) auf Rubren-Einkristallen. Aufgrund der geringen Löslichkeit in den meisten Lösemitteln (polaren und, bei Aromaten höherer Ordnung, auch unpolaren Lösemitteln) und der benötigten Kristallinität, die die Verwendung von kristallinen Substraten oder die Abscheidung per Epitaxie erfordern, sind diese Materialien nicht zur Prozessierung in Lösung geeignet und damit kostengünstige Aufbringungsverfahren wie Rolle-zu-Rolle unzugänglich. Da sie in dieser Hinsicht mehr den anorganischen Halbleitern ähneln, sind sie in diesem Vergleich von nachrangigem Interesse und werden deshalb nicht weiter beschrieben.

#### *Dotierte organische Halbleiter*

Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe in der modernen Forschung sind konjugierte Kohlenwasserstoffe, deren Leitfähigkeit durch Dotieratome wie Alkalimetalle für Elektronenleiter [40,41] oder Dotiermoleküle wie F<sub>4</sub>-TCNQ (2,3,5,6-Tetrafluor-7,7,8,8-tetracyan-chinodimethan) [35,42] erhöht wird. Meist werden in der Kette des Wirtspolymers Dipole erzeugt, die Elektronen oder Defektelektronen des Wirtsatoms binden und somit dort die Minoritätsladungsträgerkonzentration im HOMO- oder LUMO-Niveau erhöhen [43]. Eine gleichzeitige Abscheidung von Dotierstoff und Wirt kann allerdings die Ausprägung der Struktur des Wirts stören und zu einer erhöhten Defektzahl führen. Aus diesem Grund gibt es auch sequenzielle Abscheidungsverfahren, bei denen die Dotierung auf eine bereits abgeschiedene Schicht über eine Lösung oder in Gasphase eingebracht wird [42,44].

An dieser Stelle sei erwähnt, dass in den letzten Jahren auch hohe Effizienzen für anorganische oder hybride Bauteile aus als Perowskite bezeichneten Metallhalogeniden publiziert wurden [45,46,47]. Namensgeber ist hier die Perowskit-Kristallstruktur und nicht das Mineral selbst. Die Aufbringung ist dabei mit üblichen Prozessen, wie Rotations- oder Sprühbeschichtung aus der Lösung möglich, wobei ein anschließender Ausheizschritt die Diffusion und Ausbildung der Kristallstruktur ermöglicht. Wenngleich die Abscheidung dieser Materialien mit den Mikrosprühdüsen sehr wahrscheinlich möglich wäre, fokussiert sich diese Arbeit auf die Aufbringung organischer Halbleiter und die genannten Perowskite werden nicht weiter behandelt. Im Folgenden soll die Konjugation in organischen Halbleitern dargestellt und Besonderheiten für PCBM und P3HT diskutiert werden.

#### 2.2.4 Konjugierte organische Halbleiter – PCBM und P3HT

Um eine elektrische Leitung erreichen zu können, müssen Elektronen sowie Defektelektronen in einem Stoff ungebunden sein und entlang verschiedener Atome fließen können. Bei konjugierten Kohlenwasserstoffen wird dies über alternierende Doppel- und Einfachbindungen erreicht. Bei aromatischen Verbindungen wie Benzol, welches in Abbildung 4 dargestellt ist, bilden sich die konjugierten Doppelbindungen entlang der Ringstruktur aus. Dies ist allerdings bei linearen Molekülen auch entlang der Molekülkette möglich.

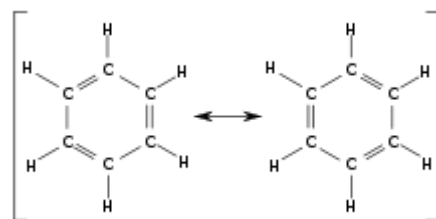


Abbildung 4. [48]. Mesomere Grenzstrukturen des Benzols/Benzens. Die Position der Elektronen der Doppelbindungen ist nicht eindeutig zu bestimmen.

Die Kohlenstoffatome befinden sich hier in einer  $sp^2$ -Hybridisierung und bilden  $\sigma$ -Bindungen über  $sp$ -Hybridorbitale mit ihren drei Nachbaratomen aus. Die  $p_z$ -Orbitale benachbarter Kohlenstoffatome überlappen nach der Molekülorbitaltheorie seitlich und erzeugen dort mit je einem Nachbaratom die Doppelbindung als  $\pi$ -Bindung. Die  $\pi$ -Bindungen wiederum bilden zusammen ein delokalisiertes ( $\pi$ -)Elektronensystem, in welchem sich Ladungsträger bewegen können, ohne bindende  $\sigma$ -Bindungen zu brechen. Da die Doppelbindungen nicht mehr eindeutig einem Atompaar zuzuordnen sind, sondern gleichzeitig alle Kohlenstoff-Bindungen des Benzolrings beeinflusst werden, spricht man von Mesomerie. Mangels akkurater Darstellungsmöglichkeiten per Valenzstrichformel, werden die mesomeren Grenzstrukturen dargestellt, zwischen denen sich der reale Zustand des Moleküls befinden soll.

Die Wasserstoffatome an dem Kohlenstoffring können aber auch durch weitere konjugierte Kohlenwasserstoffketten oder -ringe substituiert sein. Sollten mehrere gleichartige Moleküle so eine Kette bilden, spricht man von Oligomeren dieses Stoffes. Wenn die Kettenlänge noch deutlich weiter steigt von Polymeren. Solange die Konjugation über alternierende Einfach- und

Doppelbindungen nicht unterbrochen wird, wäre eine Elektronenleitung über die Kettenlänge des Oligomers oder Polymers möglich.

Vertreter dieser Gruppe ist das in dieser Arbeit verwendete Polythiophen P3HT (Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)), dessen Monomer in Abbildung 5 dargestellt ist. Aufgrund einer relativ hohen intrinsischen Defektelektronenbeweglichkeit von bis zu  $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  übernimmt es die Eigenschaft des Defektelektronenleiters [49]. Das Grundmolekül ist dabei ein Thiophenring, bei dem ein Wasserstoffatom durch eine Hexylgruppe substituiert wurde. Da sich neben Kohlenstoffatomen auch ein Schwefelatom im Ring befindet, spricht man hier von einem Heteroaromaten. Über zwei Kohlenstoffatome des Rings sind weitere Monomere gebunden, sodass zusammen ein Polymer mit üblichen Kettenlängen von einigen hundert Molekülen entsteht. Dies kann über eine oxidative Polymerisation von 3-Hexylthiophen mit Eisen(III)-Chlorid in Stickstoffatmosphäre erreicht werden [50]. Konjugierte Doppelbindungen befinden sich dabei nur entlang der Kohlenstoffatome des Thiophenrings in der Polymerkette. Je länger die Konjugationslänge, also die Länge ununterbrochener konjugierter Doppelbindungen, wird, desto stärker spalten sich die Energieniveaus auf und der Abstand von HOMO- zu LUMO-Niveau reduziert sich. So ist es möglich nicht nur hochenergetisches blaues oder ultraviolettes Licht zu absorbieren, sondern auch niederenergetischere, rötlichere Bereiche des optischen Spektrums. Dabei muss das Polymer möglichst gleichmäßig in einer Ebene orientiert sein, da Verdrehungen einzelner Thiophenringe als Defekte in der Polymerkette eine Überlappung der senkrechten  $p_z$ -Orbitale verhindern und die Konjugation unterbrechen.

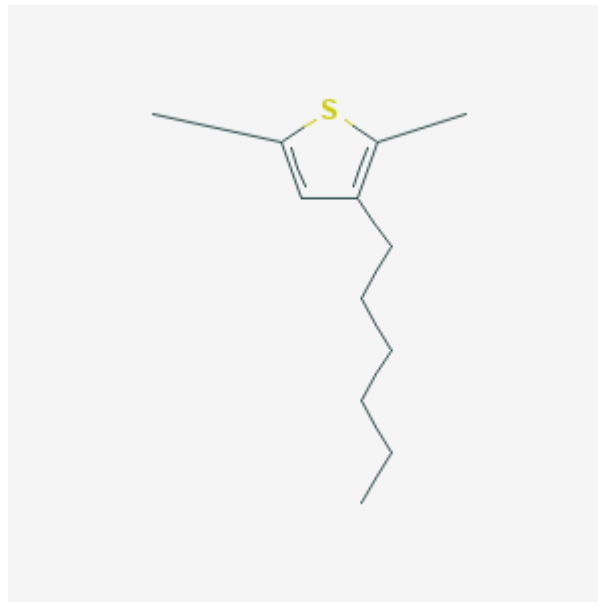


Abbildung 5. [51]. Skelettformel des 3-hexylthiophen-2,5-diyl, Grundmolekül des P3HT.

PubChem Identifier: CID 316542581

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/316542581#section=2D-Structure>

Durch die Hexylgruppe ist das Grundmolekül asymmetrisch, sodass es für die Gesamtstruktur des Polymers und die physikalischen Eigenschaften einen Unterschied macht, ob das jeweils nächste Grundmolekül die gleiche Orientierung besitzt („Kopf-Schwanz“) oder invers orientiert

ist („Kopf-Kopf“ bzw. „Schwanz-Schwanz“). Abgeleitet von den englischen Begriffen für regelmäßig und zufällig und dem lateinischen regio (deutsch: Bereich), werden Polymere mit hoher Ordnung der Orientierungen als „regioregular“ bezeichnet, während ungeordnete Polymere als „regiorandom“ beschrieben sind. Typisch für Anwendungen, bei denen die elektrische Leitung entscheidend ist, sind Polymere mit einer Regioregularität von 90 % und mehr [49].

Polythiophenketten mit hoher Regioregularität richten sich bei einer Beschichtung aus der Lösung durch Van-der-Waals-Kräfte aneinander aus bevor das Lösemittel verdampft und sich ein finaler Zustand einstellt. Entlang der Polymerketten kann dies durch die Überlappung der  $p_z$ -Orbitale benachbarter Polymere, dem sogenannten „ $\pi$ -stacking“, erfolgen. Die Hexylreste richten sich dadurch senkrecht zu dem sich bildenden Stapel aus Polymeren aus. Entlang des Stapels können die Elektronen von einem Polymer zum nächsten tunneln [35], was im Englischen auch als „electron hopping“ bezeichnet wird. Je homogener diese Ausrichtung ist, desto höher wird die Leitfähigkeit entlang dieses Polymerstapels, während sie entlang der nicht-konjugierten Hexylreste besonders niedrig ist [52]. Richten sich die Polymerstapel entlang des Normalenvektors des Substrats aus, so spricht man von „face-on“-, entlang der Ebene von „edge-on“-Ausrichtung.

Weitere, sehr außergewöhnliche Beispiele für konjugierte Kohlenstoffmoleküle sind in der Gruppe der Fullerene zu finden. Sie stellen dreidimensionale Gebilde aus meist 60 und mehr Kohlenstoffatomen in  $sp^2$ -Hybridisierung dar, welche aufgrund ihrer Form oft mit Fußbällen verglichen werden. Die dritte  $\sigma$ -Bindung wird dabei nicht mit einem Wasserstoffatom ausgebildet, sondern mit einem weiteren Kohlenstoffatom. Um diese dreidimensionale Struktur ausbilden zu können, sind die eigentlich trigonal planaren  $sp^2$ -Bindungen gegen die Ebene gekrümmt. Während die  $p_z$ -Orbitale der Kohlenstoffatome überlagern und ein gemeinsames delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem bilden, so erstreckt sich dieses entlang der Hülle und nicht über den Innenraum der Fullerene [53]. Besondere Relevanz für die Halbleitertechnik hat das in dieser Arbeit als Elektronenleiter verwendete synthetische Fulleren-Derivat PCBM, welches neben einem  $C_{60}$ -Kohlenstoffball noch einen Rest aus einer Phenyl-Gruppe und einem Buttersäuremethylester besitzt, um die Löslichkeit in organischen Lösemitteln zu erhöhen. Eine übliche Methode zur Synthese von PCBM ist dabei die Cycloaddition von  $C_{60}$  mit einem Diazoalkan und eine folgende thermische oder photoinduzierte Isomerisation, wie von Ueda et al [54] beschrieben.



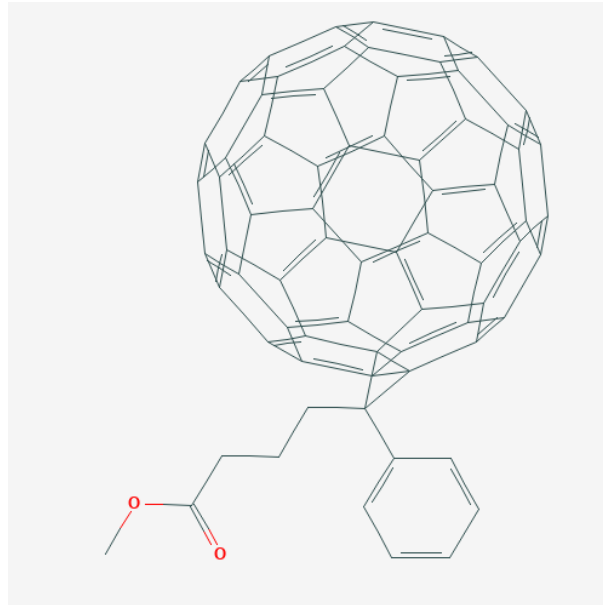


Abbildung 6. [51]. Skelettförmel von ([6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>Buttersäuremethylester (PCBM).

PubChem Identifier: CID 53384373

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/53384373#section=2D-Structure>

PCBM-Moleküle bilden, wie andere, natürlich vorkommende Fullerene, durch Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Kohlenstoffbällen mikroskopische Kristallite. Darüber hinaus entstehen aber keine polaren Bindungen zwischen den Molekülen. Ähnlich dem „ $\pi$ -stacking“ bei P3HT, kann so ein Stromfluss über Tunneleffekte entlang der PCBM-Kristallite erfolgen. PCBM zeigt eine im Vergleich zu einem normalen C<sub>60</sub>-Kohlenstoffball erhöhte Diffusion und eine hohe Elektronenbeweglichkeit von  $0,21 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [10]. Dadurch eignet sich dieses Molekül als Elektronenleiter. An Verbindungsstellen zum P3HT-Polymer bilden sich wie in 2.2 erwähnt genannte Charge-Transfer-Zustände aus [23,24].

Wenngleich es sich bei PCBM nicht um ein Polymer handelt, ist die thermische Stabilität begrenzt und Beschichtungsverfahren in Lösung üblich. Bei Temperaturen über der Sublimationstemperatur von  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , wie sie z. B. beim thermischen Verdampfen genutzt werden, lässt sich eine Degradation des PCBM-Moleküls nachweisen [55], wobei derart abgeschiedene Schichten zumindest initial noch vergleichbare Ionisationspotenziale und Stromdichten zeigen [56].

### 3 Herstellung der Mikrosprühdüse

Die Herstellung der Siliziumdüsen wird in diesem Kapitel genau und mit allen wichtigen Parametern dargestellt, sodass dieser Prozess einfach nachvollzogen und genutzt werden kann. Verwendete Geräte, Modellnummern und Detailinformationen werden separat in Kapitel 8.2 gelistet. Die dargestellten Prozessschritte beziehen sich auf die finale Prozessfolge, die sich unter anderem in einem einstufigen Ätzprozess und der Anbindung über geklemmte Fluidports von der initialen Prozessfolge unterscheidet. Bis Maskenversion 4 wurden die Düsen mit eingeklebten Glaskapillaren und einem zweistufigen Ätzschritt hergestellt (Ergebnisse dazu in 5.2). Auf Detailinformationen zu diesem Herstellungsprozess wird aber verzichtet, da der einstufige Ätzprozess mit der Anbindung über Fluidports kürzer und wesentlich einfacher ist und u. a. auch für die Evaluationsdesigns I und II genutzt wurde. Die Abbildung 7 zeigt eine Übersicht über die Prozessschritte für den einstufigen Ätzprozess, welche in den folgenden Unterkapiteln beschrieben werden. Da es sich um bekannte und gut dokumentierte Prozesse der Mikrosystemtechnik handelt, werden theoretische Hintergründe genannt, auf die detaillierte Betrachtung chemischer und physikalischer Prozesse allerdings verzichtet und zur tieferen Lektüre auf entsprechende Literatur verwiesen.

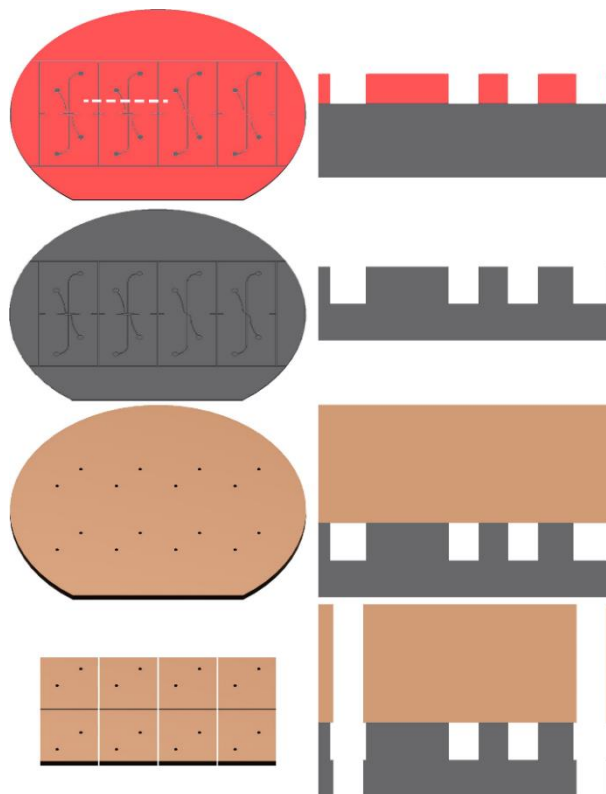


Abbildung 7. Übersicht der wesentlichen Herstellungsschritte der Mikrosprühdüsen mit Querschnitt: Photolithographie, Trockenätzung, anodisches Bonden, Sägen (von oben nach unten).

### 3.1 Silizium-Substrate

Es werden einseitig polierte, über das Czochralski-Verfahren gezogene und mit Phosphor dotierte Siliziumwafer verwendet. Die Wafer weisen einen Durchmesser von  $100 \text{ mm} \pm 0,3 \text{ mm}$  (4 ") und eine Dicke von  $525 \text{ } \mu\text{m} \pm 20 \text{ } \mu\text{m}$  auf. Der spezifische Widerstand ist mit 5 bis  $10 \text{ } \Omega\text{-cm}$  spezifiziert. Die Dotierung wurde nach Verfügbarkeit gewählt und spielt hier keine wesentliche Rolle solange Ausdehnungskoeffizient oder Trockenätzcharakteristik nicht signifikant beeinflusst werden.

### 3.2 Lithographie

Um Haftung und Benetzung des aufzubringenden Photolacks auf dem Substrat zu erhöhen, soll der Haftvermittler Hexamethyldisilazan (HMDS) aufgebracht werden. Dafür werden die Wafer zuerst auf einer Heizplatte für zehn Minuten bei  $200 \text{ } ^\circ\text{C}$  ausgeheizt, um die Oberfläche von polaren Wasser- und Wasserstoffgruppen zu befreien, die sich an das native Oxid gebunden haben (engl.: dehydration bake). Natives Siliziumoxid von wenigen Nanometern Dicke entsteht unter Atmosphäre in sehr kurzer Zeit und wird durch die Luftfeuchtigkeit hydrogenisiert – dies ist der Normalzustand unbehandelter Siliziumsubstrate. Die Lackhaftung auf diesem nativen Oxid ist in der Regel geringer als auf der hydrophoben, unpolaren HMDS-Oberfläche [57]. Die HMDS-Moleküle binden bei einer Temperatur von 75 bis  $120 \text{ } ^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von Stickstoff bzw. Ammoniak über das Siliziumatom an die nach dem Ausheizen freiliegenden Si-O Gruppen des nativen Oxids. Die verbleibenden Bindungen des Siliziumatoms des HMDS sind mit unpolaren Methylgruppen besetzt, die die Haftung gegenüber dem unpolaren Photolack gewährleisten [58].

Die HMDS-Bedampfung im Exsikkator erfolgt direkt nach dem Ausheizschritt, um eine erneute Hydrogenisierung zu vermeiden. Die notwendige Temperatur wird in dieser Arbeit durch das vorgeheizte Substrat bereitgestellt. Durch den hohen Dampfdruck des HMDS und den niedrigen Absolutdruck unter Vakuum, gehen HMDS-Moleküle aus der flüssigen Phase in die Gasphase über. Dieser Prozess kann mit einem System zur Einperlung von trockenem Stickstoff (engl.: bubbler) in das flüssige HMDS unterstützt werden.

Die Belackung mit dem Positivlack AZ9260 erfolgt anschließend auf dem „Spin-on“-Belacker mit dem in Tabelle 1 angegebenen Rezept. Im ersten Schritt der Sequenz werden etwa 4 bis 5 ml Photolack zentral und möglichst großflächig auf den 4 "-Wafer z. B. per Pipette oder durch ein automatisches Dosiersystem verteilt.

Tabelle 1. Belackungsparameter für Spin-on Belackung von etwa  $10 \text{ } \mu\text{m}$  AZ9260 aus [2].

Zeit [s]	Drehzahl [ $\text{U}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	Rampe [ $\text{U}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
20	350	250
30	0	20
30	2200	500

Eine Randentlackung ist sinnvoll, um die üblicherweise entstehende Wulst am Rand des Substrats zu entfernen. Diese kann beim Belichten dazu führen, dass die Maske ungleichmäßig aufliegt und der Abstand zur Lackoberfläche variiert. Eine Belichtung im Kontakt- oder Vakuumkontaktmodus könnte somit erschwert sein. Bei einer Randentlackung werden außerdem geringe Mengen Lack auf der Rückseite des Substrats entfernt, wodurch eine Verunreinigung bzw. das Anhaften des Wafers in den nachfolgenden Schritten vermieden wird (z. B. auf der Heizplatte beim Softbake). Verfügt die Belackungsanlage nicht über eine automatische Randentlackungsmöglichkeit, so kann die Randentlackung mit einer Einwegspritze mit Spritzenaufsatz, einem geeigneten Lösemittel (wie z. B. PGMEA (Propylenglycolmonomethyl-etheracetat)), einem passenden Vakuumchuck und etwas Geschick manuell durchgeführt werden. Bei Chucks mit außenliegenden Bolzen (engl.: pins) zur Substratfixierung kann es zu Spritzern kommen.

Nach dem Belacken erfolgt der Softbake für fünf Minuten bei 100 °C auf einer Heizplatte. Der Softbake dient der Entfernung von Resten an Lösemittel, welche ungünstig für die weitere Prozessierung wären, und ist ein üblicher Schritt in der Photolithographie. Näheres dazu ist u. a. in [59] zu finden.

Nach dem Softbake ist eine Rehydrationszeit bei ausreichender Luftfeuchtigkeit einzuhalten, um den Wassergehalt der Lackschicht wieder zu erhöhen [60]. Der Wafer wird zehn Minuten abgedeckt in kontrollierter Reinraumatmosphäre bei 40-60 % Luftfeuchtigkeit gehalten. Bei Problemen mit Partikeleintrag in den Lack ist zum Abdecken ein partikelfreies Glasgefäß zu wählen oder wahlweise kann der Wafer auch in einer Waferhorde rehydrieren mit einem mit deionisiertem Wasser gefülltem flachen Glasgefäß am Boden. Wird ein kleines Glasgefäß zum Abdecken verwendet, ist eines mit unregelmäßigem Rand zu vorzuziehen, um den Austausch von Luftfeuchtigkeit mit der Umgebung zu erlauben und eine Verarmung zu vermeiden.

Der Wafer wird anschließend grob im Belichter justiert, sodass der Waferrand in den Aussparungen auf jeder Seite der Maske sichtbar wird. Ist die hintere Aussparung aufgrund der Optik des Belichters nicht einsehbar, so ist auf die korrekte Position in den anderen drei Aussparungen zu achten. Justierstrukturen oder eine feinere Justage ist hier nicht notwendig, da die Düsen mit einer einzelnen Photolithographie erzeugt werden können. Die mittige Platzierung der Strukturen ist aufgrund der konzentrischen Homogenität der Trockenätzanlage sinnvoll, die in einem Folgeschritt verwendet wird (siehe Kapitel 3.3). Die Belichtung findet mit einer Dosis von 208 mJ bei einer Wellenlänge von 365 nm („i-line“ der Quecksilberdampfampe) statt. Mit einer Belichtungsintensität von  $10 \text{ mJ}\cdot\text{s}^{-1}$  ergibt sich eine Belichtungszeit von 20,8 s. Da ein Positivlack verwendet wird, verlieren belichtete Bereiche durch photokatalytische Prozesse ihre chemische Stabilität gegenüber bestimmten Lösemitteln und können anschließend gelöst werden.

Die Entwicklung – wie das Lösen der belichteten Bereiche bezeichnet wird – erfolgt in einem Becherglas in einem Gemisch aus Wasser und dem Entwickler 400K der Firma MicroChemi-

icals GmbH (Verhältnis 3:1) unter vorsichtigem Schwenken oder unter Verwendung eines Magnetrührers mit durchlässigem Abstandshalter zur Platzierung des Substrats. Das Schwenken oder Rühren dient dem Medien austausch in der Lösung, da sich der Entwickler verbraucht und es sonst zu einer lokalen Verarmung kommen kann. Dies ist auch der Grund, warum der vom Hersteller maximal empfohlene Entwickleranteil verwendet wird. Es zeigte sich, dass eine Entwicklungszeit von fünf Minuten ausreichend ist. Nach der Entwicklung wird der Wafer mit deionisiertem Wasser gespült und vorzugsweise in einem Spül- und Rotationstrockner (engl.: spin rinse dryer) getrocknet. Besonders bei Düsendesigns mit geringer Düsenbreite ist es sinnvoll die vollständige Entwicklung kleinster Strukturen am Mikroskop zu kontrollieren, da die lokale Entwicklungsrate mit der Strukturgröße variieren kann.

### 3.3 Reaktives Ionenätzen (ICP RIE)

Bei der Trockenätzanlage am Kompetenzzentrum Nanochem handelt es sich um eine Anlage für reaktives Ionenätzen (engl.: reactive ion etching, RIE) mit einer zusätzliche Hochfrequenz-Quelle (engl.: radio frequency, RF) für induktiv gekoppeltes Plasma (engl.: inductively coupled plasma, ICP). Da die Anlage in dieser Forschungseinrichtung vielseitig genutzt wird, sind mehrere Schritte vor der eigentlichen Ätzung notwendig, um eine ausreichende Reproduzierbarkeit zu erhalten. Diese Schritte dienen der Reinigung und Konditionierung der Ätzkammer und können bei einer einheitlichen Verwendung der Ätzanlage möglicherweise verkürzt oder ganz weggelassen werden. Entwickelt wurde die Prozessreihenfolge für die Ätzung von Frau Deml [1], während Herr Dittmer die Reinigungs- und Konditionierschritte in seiner Bachelorarbeit [3] evaluiert und optimiert hat.

Zuerst werden zur Reinigung Prozessschritte bei je 20 mTorr, 300 W ICP-Leistung und 200 W Vorwärtsleistung für je 20 Minuten mit 30 sccm SF<sub>6</sub> und 30 sccm O<sub>2</sub> und anschließend mit 50 sccm O<sub>2</sub> gefahren. Durch den späteren Ätzprozess scheiden sich auch Passivierung und Reaktionsprodukte an der Kammerwand ab. Da die Kammerbelegung den Prozess selbst beeinflusst, wird vor dem eigentlichen Prozess ein Konditionierungsschritt mit den Parametern des Ätzprozesses und einem mit AZ9260 belackten, flutbelichteten Wafer gefahren. Dieser Prozess ist ein alternierender Prozess aus Passivierung und Ätzung, um nahezu senkrechte Ätzflanken zu erhalten. Zuerst wird mit einem „Strike“ (20 sccm SF<sub>6</sub>/ 50 sccm CHF<sub>3</sub>, 10 mTorr, 35 W Vorwärtsleistung) das Plasma aktiviert. Danach erfolgen mehrere sich wiederholende Abfolgen aus fünf Sekunden CHF<sub>3</sub>-Passivierung (10 W Vorwärtsleistung, 90 W bias) und einer Ätzung mit SF<sub>6</sub> (30 W Vorwärtsleistung, 140 W Bias) von acht Sekunden Dauer. Es wird stets eine ICP-Leistung von 300 Watt gewählt, während sich der Druck durch die Massenflüsse von je 100 sccm und einem Öffnungswinkel des Butterfly Ventils zur Turbopumpe von 40 ° ergibt. Um die Restgase vor dem Passivierungs- und Ätzschritt aus der Kammer zu spülen, erfolgt nach jedem Prozess eine Spülung mit Stickstoff für drei Sekunden.

Nach einer Konditionierung mit 150 Wiederholungen (engl.: steps) konnte eine nahezu konstante Ätzrate von 1,1 µm pro Wiederholung beobachtet werden [1]. Die Zieltiefe von 100 µm

wurde demnach nach 91 „steps“ im Ätzschritt erreicht [1]. Dabei werden 3,6 bis 3,7  $\mu\text{m}$  der Lackmaske abgetragen, was einer Selektivität von etwa 27 zu 1 entspricht [1]. Die erhaltene Flankensteilheit beträgt 87 bis 90 ° [1].

Nach dem Ätzen wird der restliche Photolack grob mit Aceton entfernt, der Wafer gespült und in Peroxomonoschwefelsäure (Caro'sche Säure) bei 120 °C gereinigt. Die Säure wird zur Benutzung frisch aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure angemischt und auf einer Heizplatte temperiert. Es ist darauf zu achten den Wafer gründlich zu spülen und auf keinen Fall Aceton mit der Caro'schen Säure zu vermischen.

Es soll hier erneut erwähnt werden, dass bei Mikrodüsen der ersten Maskengenerationen (bis Version 4) ein zweiter Ätzschritt verwendet wurde, um den Anschluss mit Glaskapillaren zu ermöglichen. Da dieser Prozessschritt durch die Anbindung mit Fluidports in der Folge obsolet wurde, wird hier auf eine Beschreibung verzichtet. Nähere Informationen zur Anbindung der Düsen finden sich in Kapitel 5.2.

### 3.4 Borosilikatglas Vorbehandlung

Vor dem anodischen Bonden werden die Medienanschlüsse durch den Borosilikatglaswafer (4“ Borofloat®, SCHOTT AG) gebohrt. Dies geschieht manuell durch ein in einem Bohrständler eingespanntes schnelldrehendes Multifunktionswerkzeug mit Diamantbohrer. Zur Übertragung der Bohrlöcher werden die Positionen und vertikal zueinanderstehenden Justagelinien auf Folie gedruckt und rückseitig am Wafer befestigt. Hier ist auf die richtige Orientierung zu achten, so dass schlussendlich die Austrittsseite des Bohrers mit größeren Ausbrüchen auch die Bondseite ist. Die Ausbrüche könnten sonst unter Umständen dazu führen, dass die Abdichtung des Bohrlochs durch den aufgepressten Fluidport mit Dichtungsring unzureichend wird. Zum Bohren wird der Wafer in ein Wasserbad gelegt. Als Unterlage dient ein weiterer Glaswafer bzw. dienen Bruchstücke oder Reste eines vorhandenen Glaswafers. Auch wenn eine hohe Drehzahl von 20 000 Umdrehungen pro Minute gewählt wird, sollte der manuelle Vorschub nicht zu schnell erfolgen. Um die Ausbrüche am Glas und die Abnutzung des 1,2 mm-Diamantbohrers zu reduzieren, werden die Bohrlöcher mit einem 0,8 mm-Diamantbohrer vorgebohrt. Nach dem Bohren wird die Folie entfernt, der Borosilikatglaswafer in Caro'scher Säure gereinigt und in einem Ultraschallbad in Isopropanol mit der Bondfläche nach unten von Partikeln befreit. Isopropanol eignet sich besonders, da es sich nach dem Bad leicht und rückstandslos mit einer Stickstoff-Pistole entfernen lässt.

### 3.5 Anodisches Bonden

Unmittelbar vor dem Bondprozess sollten der geätzte Silizium-Wafer und der Borosilikatglaswafer erneut zehn Minuten im Ultraschallbad in Isopropanol gereinigt werden, um direkt vor dem Bondprozess eine minimale Partikelkonzentration auf den Oberflächen zu erreichen. Um erneuten Partikeleintrag zu vermeiden, kann der erste Wafer mit einem sauberen Becherglas

abgedeckt werden, während der zweite Wafer gereinigt wird. Partikel stellen ein großes Risiko dar, da sich die Bondflächen in der Nähe von Partikeln nicht weit genug annähern können, um kovalente Bindungen auszubilden. Diese Bereiche können im schlimmsten Fall Totvolumina darstellen und zu Medienverschleppung führen, wenn sie sich bis zu Medienleitungen erstrecken.

Anschließend werden beide Wafer auf der Heizplatte des anodischen Bonders mittig aufgelegt und zueinander justiert. Zur elektrischen Anbindung wird eine sternförmige Elektrode auf die beiden Wafer gelegt und mit der Kathode verbunden. Die Sternelektrode liegt nicht nur zentral auf, sondern besitzt auch dünne, sternförmig angeordnete Stege bis zum Waferrand. Der Bondprozess kann somit gleichzeitig an allen Kontaktstellen starten. Die Verwendung einer Pin-Elektrode ist hier nicht notwendig, da es durch die Bohrlöcher viele Stellen gibt an denen noch Luft entweichen kann und die Wahrscheinlichkeit von größeren Einschlüssen somit gering ist. Die Heizplatte wird auf 400 °C aufgeheizt und zur homogenen Temperaturverteilung einige Minuten gehalten, bevor eine Spannung von 1,1 kV angelegt wird. Der Stromfluss beträgt zu Beginn bis zu 1,5 A und nimmt stetig mit der Ausbreitung der Bondfläche und der Abnahme der Kationenkonzentration im Borosilikatglas ab. Nach einer Bondzeit von bis zu 45 Minuten sollte sich die Bondfläche bis zu den Waferrändern ausgebreitet haben und die Spannung kann nach optischer Kontrolle vollständig zurückgedreht werden. Danach wird die Heizplatte abgeschaltet und die gebondeten Wafer kühlen langsam auf Raumtemperatur ab. Das schnelle Abkühlen des Waferverbunds z. B. durch Entnahme und Spülen oder Ablegen auf einer gut wärmeleitenden Oberfläche sollte vermieden werden, da großer thermischer Stress zum Bruch des Siliziums führen kann.

### 3.6 Wafersäge

Der gebondete Waferstack wird an der Wafersäge in Einzeldüsen nach Design mit üblicherweise 20 Millimetern Breite und 25 Millimetern Länge gesägt. Die Justage erfolgt dabei optisch durch das Borosilikatglas auf die Sägelinien im Silizium. Es wurde nach einer Evaluation in der Bachelorarbeit von Stefan Merthan das Sägeblatt R07-SD600-BB200-75 mit einer Drehzahl von 40 000 Umdrehungen pro Minute und einem Vorschub von  $0,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  gewählt [4]. Dies ist besonders wichtig, da es bei anderen Sägeblättern und Parametern teilweise zu sehr großen Ausbrüchen am Glas, aber auch zu Ausbrüchen am Silizium kam. Befinden sich größere Ausbrüche im Bereich der Düsenöffnung, kann es zur Beeinflussung des Sprühstrahls z. B. durch Medientropfchen kommen oder wesentliche Teile des Düsenauslasses oder der Düse selbst können beschädigt werden. Eine Erhöhung des Vorschubs auf  $4 \text{ mm s}^{-1}$  hätte den Ergebnissen zufolge keinen statistisch signifikanten Einfluss auf die Größe der Ausbrüche [4].

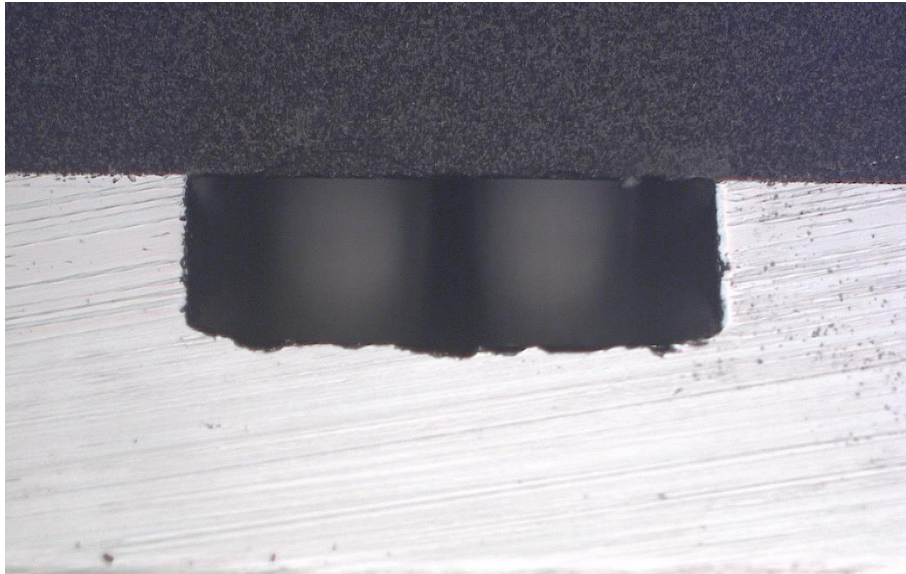


Abbildung 8. Mit geeigneten Sägeparametern lassen sich Silizium und Glas ohne wesentliche Ausbrüche sägen.

Durch den Sägeprozess kommt es unweigerlich zum Partikeleintrag in die Düse über die Düsenöffnung. Es ist ratsam den Sägeschlamm aus der Düse zu spülen bevor er eintrocknet, da größere Partikel in den Düsen verbleiben und einen wesentlichen Einfluss auf das Sprühverhalten haben können. Hierfür kann mit etwas Geschick bei der Abdichtung eine Einwegspritze verwendet werden, um in einem Becherglas Isopropanol durch die Düse zu spülen oder zu saugen. Es sollte eine Schutzbrille getragen werden und der Erfolg am Lichtmikroskop kontrolliert werden. Hartnäckigere Partikel erfordern womöglich die Verwendung von Fluidports und den Einbau im Düsenhalter, um den Druck beim Spülen oder Ansaugen erhöhen zu können. Der Partikeleintrag lässt sich verringern oder vermeiden, indem die Bohrlöcher abgeklebt oder die Düsen selbst mit Photolack gefüllt werden und dieser vor dem Sägen ausgeheizt wird. Allerdings entsteht ein wesentlicher Partikeleintrag auch über die beim Sägen freigelegte Düsenöffnung. Hier kann Wasser des Kühl- und Spülstrahls der Säge eindringen und Teile des Photolacks entfernen.



## 4 Charakterisierungsverfahren

Zum Vergleich der hergestellten Düsen und um diese zu charakterisieren, mussten einige Methoden und Verfahren erarbeitet werden. Zur Klarstellung der Versuchsvorgänge werden diese Verfahren in diesem Kapitel vorgestellt, sodass die Ergebnisse der Düsen im folgenden Kapitel ohne große Unterbrechungen dargestellt werden können. Der geneigte Leser möge wahlweise diese Verfahren vorab studieren oder direkt mit Kapitel 5 fortfahren und Verfahrensdetails im Einzelfall hier nachschlagen.

Als Sprühmedium wird in Vorversuchen ein in PGMEA gelöster Photolack (AZ9260, Micro-Chemicals GmbH) verwendet, der durch Zugabe weiteren PGMEAs auf eine Viskosität von etwa 1,3 mPa·s gebracht wird. Dies entspricht der Viskosität der später verwendeten Lösung organischer Halbleiter, wie in 2.2.1 angegeben.

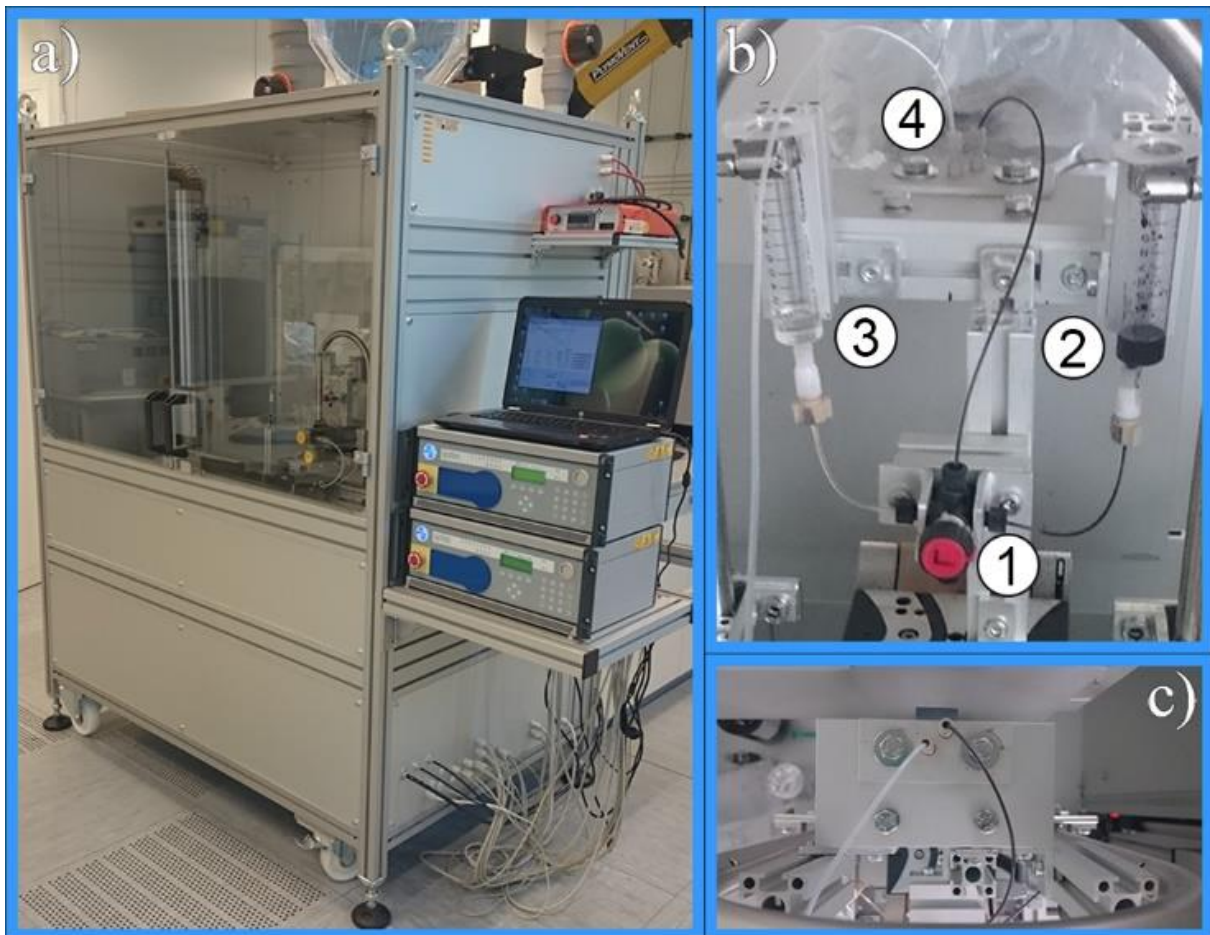


Abbildung 9. Repliziert von [30]. Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

a) Sprühbeschichter mit Plexiglastüren und Steuereinheiten auf der rechten Seite. b) Sprühkopf mit L-Ventil (1), Spritzenkörper als Reservoir für gelöste organische Halbleiter (2) und Lösemittel (3) und Klemmvorrichtung (4). Der Sprühkopf ist auf der verfahrbaren Plattform im Sprühbeschichter montiert. c) Draufsicht auf die Klemmvorrichtung mit geklemmter Düse und angeschlossenen Kapillaren für das Leitgas und die organische Halbleiterlösung.

In vielen Versuchen wird der im Projekt erstellte und fortlaufend weiterentwickelte Sprühbeschichter verwendet. Wenngleich die Versuche auch dem Test der Anlage dienen, so ist die Entwicklung des Sprühbeschichters selbst nicht Teil dieser Arbeit. Abbildung 9 zeigt das Gerät zur besseren Verständlichkeit.

#### 4.1 Bestimmung des Massenflusses

Der Massenfluss wird über die benötigte Zeit zum Verbrauch eines bestimmten Volumens berechnet. Hierzu wird die etwa 20 cm lange Medienzuleitung aus einem Perfluoralkoxy-Polymer (PFA) direkt vor der Düse an zwei Punkten markiert und über den Abstand der Markierungen und den bekannten Innendurchmesser von 0,4 Inch (etwa 1 mm) das Volumen berechnet. Die benötigte Zeit, um dieses Volumen zu leeren, liegt düsenabhängig bei wenigen Minuten und kann über eine Stoppuhr ausreichend genau bestimmt werden.

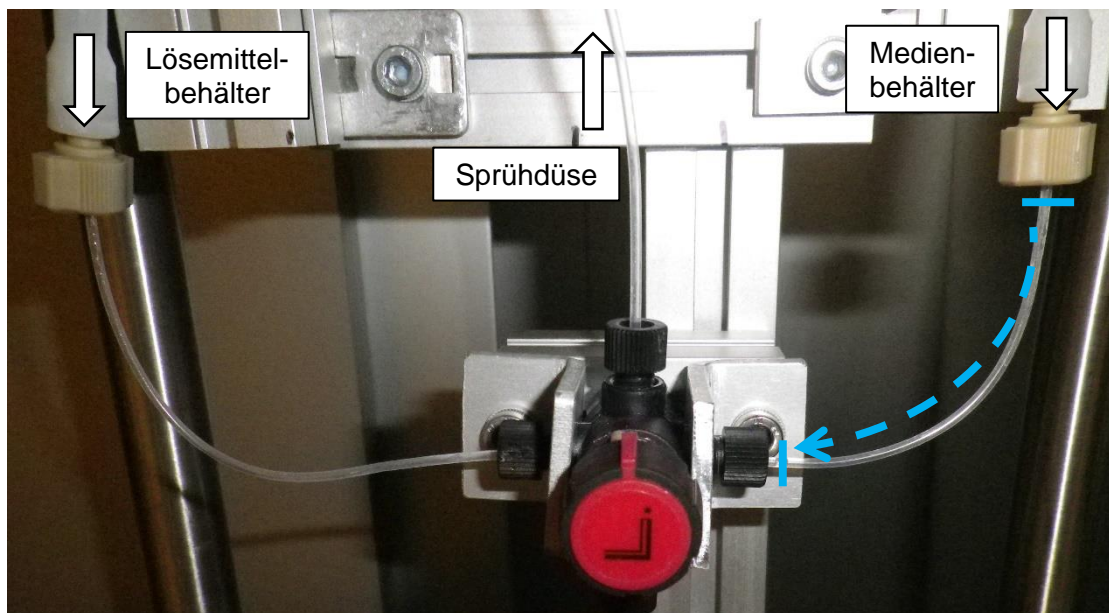


Abbildung 10. Medienzuleitungen und L-Ventil am Sprühkopf mit angedeuteten Positionen für die Markierungen zur Bestimmung des Massenflusses.

#### 4.2 Tröpfchengrößenverteilung

Zum Vergleich untereinander und als Maß der homogenen Zerstäubung der Düsen ist die erzeugte Tröpfchengröße von Interesse. Aufgrund der Geschwindigkeit und der Größe der Tröpfchen ist die direkte Bestimmung der tatsächlichen Größe nicht oder nur schwer möglich. Stattdessen dient die Größe der abgeschiedenen und getrockneten Tröpfchen bei identischem Düsenabstand und Verfahrensgeschwindigkeit als Vergleichsgröße. Die Verwendung der Hardware-bedingt maximal möglichen Verfahrensgeschwindigkeit von  $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  resultiert hierbei in der gewünschten geringstmöglichen Tröpfchendichte auf dem zu besprühenden Substrat, so dass die Wahrscheinlichkeit der Überlagerung zweier oder mehrerer Tröpfchen minimal wird.

Die durch das Verfahren der Düse verursachte laterale Beschleunigung der Tröpfchen ist vernachlässigbar, da sie wesentlich geringer als die Beschleunigung zum Substrat hin ist. Dies zeigt sich auch darin, dass es in der Mitte der abgeschiedenen Sprühlinien zu keiner Verzerrung der Form der getrockneten Tröpfchen kommt, während dies am Rand des Sprühstrahls der Düsen mit einem Öffnungswinkel von etwa  $10^\circ$  zu erkennen ist (siehe Abbildung 11 rechts).

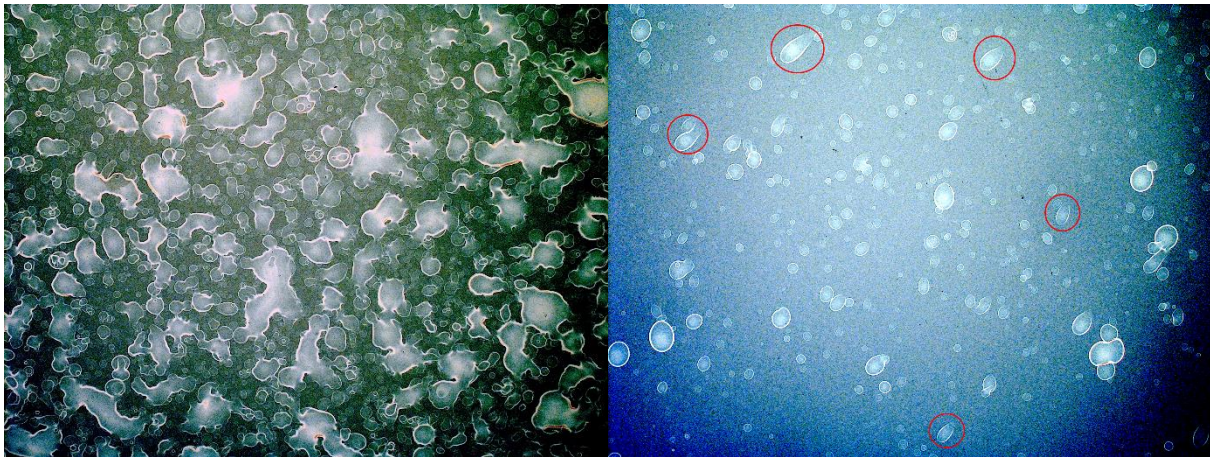


Abbildung 11. Beispielhaft dargestellte, getrocknete Sprühtröpfchen auf einem Glassubstrat. Überlagerte Tröpfchen aus der Strahlmitte bei einer langsamen Sprühgeschwindigkeit von  $25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  (links) und verzerrte Tröpfchen aus einem Bereich seitlich des Sprühstrahls (rechts). Die Lichtmikroskopaufnahmen sind mit 100facher Vergrößerung aufgenommen und zeigen jeweils einen Ausschnitt von  $1160 \mu\text{m} \times 870 \mu\text{m}$ .

Auch bei hoher Verfahrensgeschwindigkeit und geringer Tröpfchendichte kann eine Überlagerung weiter in Einzelfällen auftreten. Auch wenn bei Überlagerung die angetrocknete Oberfläche in Form eines Rands um das Tröpfchen weiter erkennbar ist, so ist die gegenseitige Beeinflussung der Tröpfchen und eine Verfälschung der Auswertung möglich. Folglich werden Überlagerungen, so sie auftreten, als einzelne größere Tröpfchen vermessen und bleiben somit sichtbar. Die Vermessung der, auf ein Glassubstrat abgeschiedenen, Tröpfchen erfolgt dabei über Aufnahmen eines Lichtmikroskops und die Vermessung über das Programm AxioVision der Carl Zeiss Microscopy GmbH. Um die statistische Verteilung der Tröpfchen ausreichend genau bestimmen zu können, werden jeweils mindestens 1000 Tröpfchen vermessen, zur Vermeidung unbewusster Selektion Aufnahmen aber stets vollständig ausgewertet. Mikroskopobjektive mit 50facher, 100facher und 200facher Vergrößerung werden abhängig von der mittleren Tröpfchengröße gewählt, um die Tröpfchen ausreichend genau vermessen zu können.

Diese Vorgehensweise ermöglicht bei gleichen Parametern einen Vergleich der Düsen untereinander. Die variierten Parameter umfassen dabei im Wesentlichen Sprühdruck, -abstand und Medienkonzentration aber auch Substrattemperatur (bei Nutzung der Chuck-Heizung) und Verfahrensgeschwindigkeit (Wahrscheinlichkeit der Überlagerung von Tröpfchen).

Um die Ergebnisse aber möglichst unabhängig vom Sprühabstand mit anderen Entwicklungen oder bestehenden Düsen vergleichen zu können, ist die Größe der Tröpfchen am Düsenauslass von Interesse. Zu diesem Zweck wird das Volumen getrockneter Tröpfchen bestimmt,

indem deren Profil im Profilometer mit einem minimalen Linienabstand von 1  $\mu\text{m}$  taktil abgerastert und darüber im Programm Apex 3D von KLA-Tencor integriert wird. Bei diesem Linienabstand benötigt die Vermessung einer Fläche von 300  $\mu\text{m}$  mal 300  $\mu\text{m}$  mit 10-15 Tröpfchen allerdings über 30 Minuten, sodass eine vollständige Vermessung aller Tröpfchen zeitlich nicht möglich ist (reine Messdauer für einen Parametersatz betrüge etwa 40 Stunden). Stattdessen wird pro Parametersatz anhand einer Stichprobe von etwa 30-50 Tröpfchen der Zusammenhang zwischen dem Durchmesser und dem Volumen eines getrockneten Tröpfchens experimentell bestimmt und eine direkte Umrechnung bei gleichen Sprühparametern möglich. Es zeigt sich, dass bei kleinen Tröpfchendurchmessern das Volumen mit der Fläche der Tröpfchen steigt – also proportional dem Radius zum Quadrat – während sich bei größeren Tröpfchen eine deutliche Kraterstruktur ausbildet. Es wird angenommen, dass ab einer gewissen Tröpfchengröße auch die Dicke der Tröpfchen mit dem Radius zunimmt und das Volumen damit proportional zum Radius hoch drei steigt. Deshalb wird zur Annäherung eine zusammengesetzte Funktion aus quadratischem und kubischem Teil gewählt und für jeden Parametersatz bestimmt. Die Annäherungsfunktion wurde in Origin 8.1 der OriginLab Corporation erstellt und ist im Anhang unter 8.5.1 angegeben. Der mathematische Teil dieses Programmcodes ist auch in Abbildung 12, rechts und in den Formeln (4) und (5) angegeben. Die Funktion wird genähert bis ein Toleranzkriterium von  $10^{-15}$  erfüllt ist.

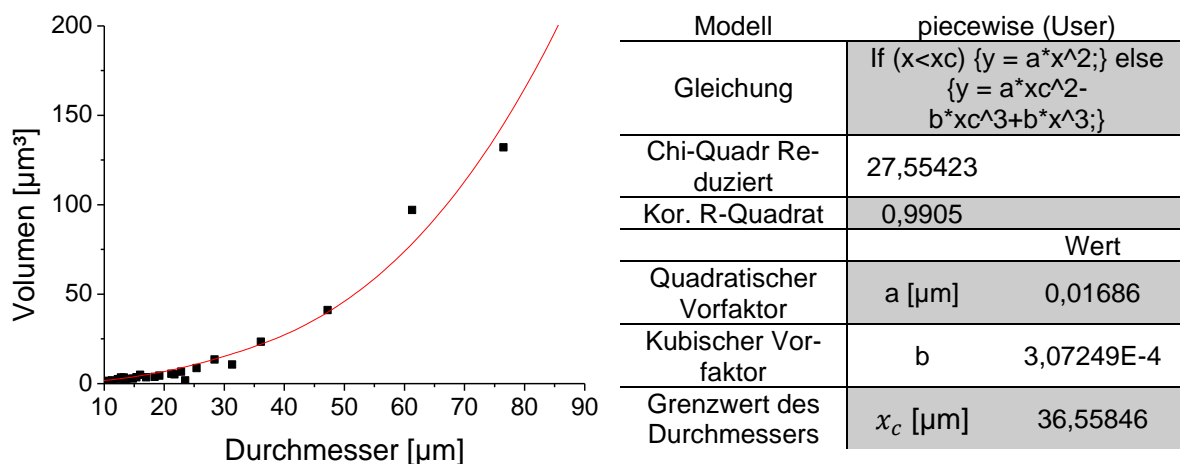


Abbildung 12. Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Tröpfchenvolumen und -durchmesser. Es zeigt sich eine Zunahme proportional dem Radius zum Quadrat für kleinere und eine Zunahme proportional zum Radius hoch drei für größere Tröpfchendurchmesser. Bei dem hier dargestellten Beispiel der Düse „4.05“ ergibt sich ein korrigiertes R-Quadrat von 0,99. Die genäherte Grenze zwischen quadratischem und kubischem Bereich liegt dabei bei 36,56  $\mu\text{m}$ .

Während für Durchmesser unter der Grenze  $x_c$  zwischen quadratischem und kubischem Bereich eine gewöhnliche Quadratfunktion  $y = a \cdot x^2$  zur Näherung verwendet wird, so besteht die Formel über dieser Grenze aus dem kubischen Term  $b \cdot x^3$  sowie dem additiven Ausdruck  $a \cdot x_c^2 - b \cdot x_c^3$ , um die Stetigkeit der Funktion zu gewährleisten.

Die zusammengesetzte Funktion ergibt sich damit zu:

$$\text{Für } x < x_c \text{ gilt:} \quad y = a \cdot x^2 \quad (4)$$

$$\text{Für } x \geq x_c \text{ gilt:} \quad y = a \cdot x_c^2 - b \cdot x_c^3 + b \cdot x^3 \quad (5)$$

$y$  entspricht dem Tröpfchenvolumen,  $x$  dem -durchmesser und  $x_c$  dem Durchmesser, bei dem aus einem quadratischen Zusammenhang ein kubischer wird. Die Vorfaktoren  $a$  und  $b$  sowie der Grenzwert  $x_c$  werden per Annäherung ermittelt.

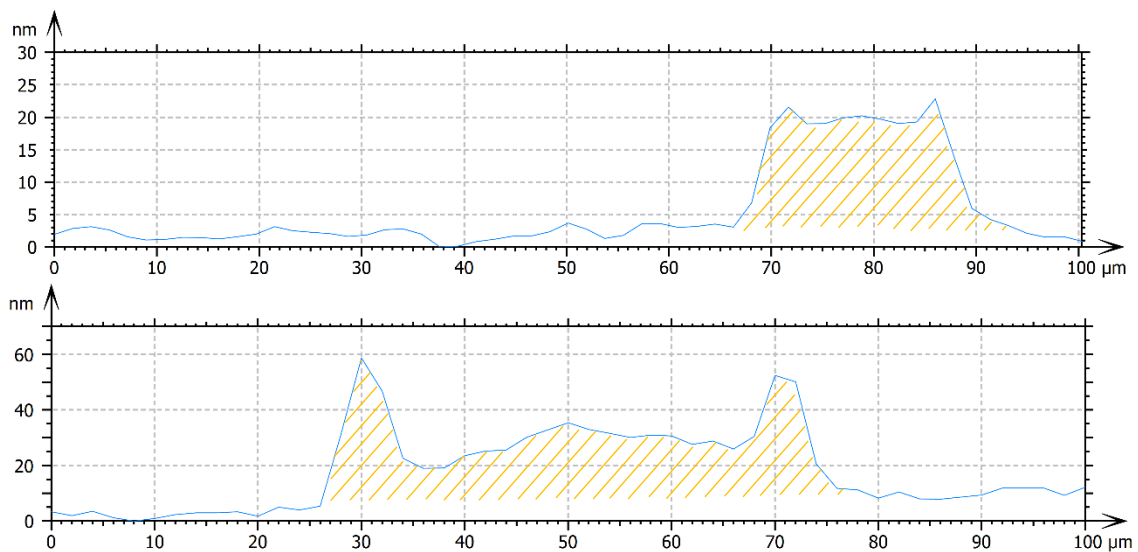


Abbildung 13. Beispielhafte Linienfans mit dem Profilmeter nach 8.1.1. Oben wird der Scan über ein etwa 25 µm breites, flaches Tröpfchen gezeigt und unten ein größeres Tröpfchen von etwa 50 µm Durchmesser, welches eine ausgeprägte Kraterstruktur zeigt. Die Skalierung der Y-Achse beider Profile wurde unterschiedlich gewählt, um die Form der Tröpfchen bestmöglich darzustellen.

Unter der Annahme, dass das bestimmte Volumen den Feststoffanteil der organischen Halbleiterlösung darstellt und Lösemittel im Ausheizschritt vollständig evaporiert, lässt sich berechnen, wie groß die Tröpfchen beim Verlassen der Mikrosprühdüse waren. Dazu benötigt man zusätzlich nur den bekannten Volumenanteil der Feststoffe im Sprühmedium (z. B. ein Massenanteil von 1,75 % mit bekannten Materialdaten).

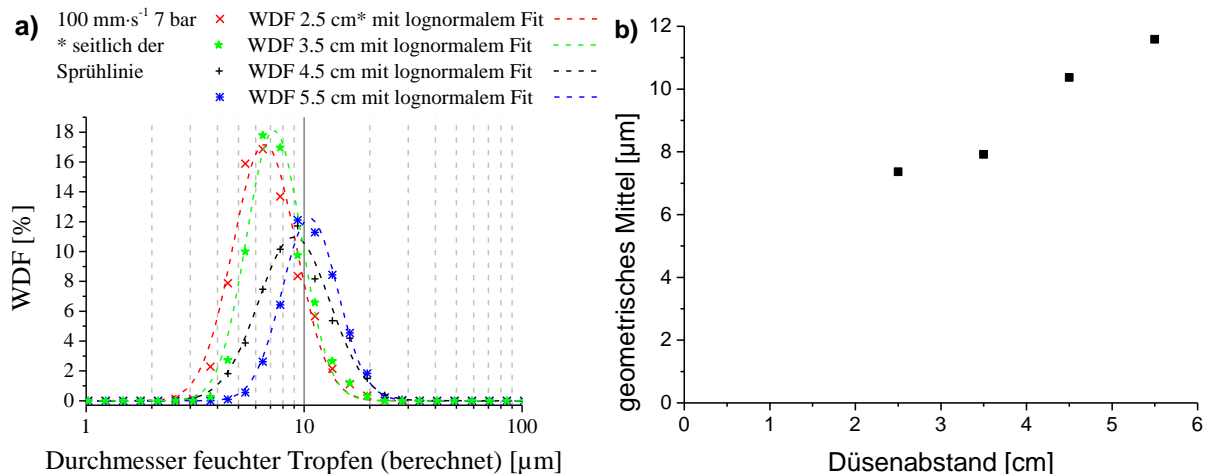


Abbildung 14. Teil a) repliziert von [30] und bearbeitet (ins Deutsche übersetzt). Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

Teil a) zeigt beispielhaft Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (WDFs) der aus getrockneten Tröpfchen berechneten Tröpfchengröße an der Düsenöffnung. Teil b) zeigt, wie das geometrische Mittel der Tröpfchengröße mit dem Düsenabstand zunimmt. Dies deutet auf einen Agglomerationsprozess der Tröpfchen in der Flugphase hin.

Die Form der Tröpfchen wird als sphärisch angenommen, sodass für ermittelte Volumina auch ein Durchmesser angegeben werden kann. Zerfallsprozesse oder Prozesse der Agglomeration während des Flugs können nicht beachtet werden. Dies wird auch im Vergleich der Variation des Düsenabstands in Abbildung 14 ersichtlich, bei dem das geometrische Mittel der Tröpfchendurchmesser scheinbar durch Agglomeration mit steigendem Abstand zunimmt.

Die Auswertung der Tröpfchengröße nach dieser Vorgehensweise ergibt eine Verteilung, welche im Gegensatz zu den Durchmessern getrockneter Tröpfchen als Durchmesser feuchter Tröpfchen bezeichnet wird. Beide sind dabei näherungsweise lognormalverteilt, sodass die Verteilung der Tröpfchengrößen in Bereichen dargestellt werden kann, die im logarithmischen Raum gleichverteilt sind. Die Größe dieser Bereiche wird zu  $10^x - 10^{x+0,08}$  gewählt, womit sich der Bereich von zwei Zehnerpotenzen in 25 Bereiche unterteilt. Zudem wird die Häufigkeit der Messwerte normiert, sodass die Summe der Häufigkeiten eins ergibt, über eine Lognormalverteilung angenähert und in einer kumulativen Verteilungsfunktion angegeben werden kann.

## 4.3 Bestimmung von Schichtdicken, -breiten und Rauheiten

### 4.3.1 Datenbearbeitung von Profilometerdaten

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie die taktil erzeugten Profilometerdaten von runden Sprühflecken und gesprühten Linien und Flächen ausgewertet werden, um Öffnungswinkel, Sprühliniendicke und -rauheit zu ermitteln. Durch messbedingte Artefakte, nicht-optimierte Sprühprozesse und geringe Schichtdicken im Vergleich zur Länge der Messbereiche ist die Nachbearbeitung der Daten erforderlich. Die Notwendigkeit der Nachbearbeitung und die Bearbeitungsschritte sollen diskutiert werden.

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über alle Bearbeitungsschritte, welche im Anschluss im Detail beschrieben werden.

Tabelle 2. Übersicht der Bearbeitungsschritte zur Auswertung gesprühter Schichten

Ursache	Auswirkungen	Abhilfe
Substratinhomogenität	Verfälschte Grundlinie	Grundlinienkorrektur
Vakuumsaugung im Profilometer		
Trockene Partikel	Messspitzen	Kappen höchster Werte (0,1%) und Filtern
	Abscheidung außerhalb des Sprühflecks	Entfernen äußerer Dezile (<10%, >90%) und Filtern
Verfließen	Verbreiterung des Sprühbereichs	Darstellung über Düsenabstand

### *Unebene Grundlinie in der taktilen Messung*

Die Grundlinie der taktilen Messung kann durch Substratinhomogenitäten und die Vakuumsaugung im Profilometer verfälscht sein und muss über eine Grundlinienkorrektur in der Profilometersoftware Apex 3D kompensiert werden.

- ❖ *Entfernung des Untergrunds.* Unebenheiten sowie die Durchbiegung des Substrats werden entfernt. Als Parameter dient die Ordnung der Unebenheit. Es wird eine geringe Ordnung von 3 gewählt, um möglichst keine Teile der gesprühten Schicht selbst als Untergrund zu entfernen.
- ❖ *Höhenausgleich.* Die Höhe des Substrats wird als Nullhöhe definiert, sodass die spätere Skalierung für alle Messungen proportional zur Höhe des Sprühflecks erfolgen kann.

### *Messspitzen an Partikeln, die während des Sprühens trocknen*

Bei der Sprühbeschichtung kommt es durch die Zerstäubung in kleinste Tröpfchen zu einer immensen Erhöhung der Oberfläche, die das Evaporieren des im Sprühmedium vorhandenen Lösemittels stark begünstigt. Da im Sprühraum allerdings eine lösemittelärmere Luft- oder Stickstoffatmosphäre herrscht als im Sprühstrahl, entsteht ein Konzentrationsgradient von der Mitte des Sprühstrahls hin zu Randbereichen mit niedriger Konzentration. Die Evaporation erfolgt schneller je geringer die Lösemittelkonzentration in der umgebenden Atmosphäre ist, weshalb Tröpfchen in den Randbereichen des Sprühstrahls schneller trocknen. Durch die geringere Masse lassen sich diese nun trockenen Partikel wiederum stärker von Verwirbelungen

ablenken und können sich weiter vom Sprühstrahl entfernen. Zudem können diese Tröpfchen – wenngleich nur Mikrometer groß – eine hunderte Nanometer dicke, gesprühte Schicht um ein Vielfaches überragen.

Um diese Partikel zu reduzieren, ist der Sprühbeschichter mit einem um den Düsenkopf gebogenen, perforierten Vakuumrohr ausgestattet. Die optimale Position des Vakuumrohrs ist allerdings von in den Untersuchungen zu variierenden Parametern abhängig, also z. B. von dem Abstand der Düse zum Substrat und vom Sprühdruck. Da die optimale Position nicht für alle Parametersätze bestimmt werden kann, die Position aber das Sprühergebnis beeinflussen kann, wird die Rohrpositionierung konstant gehalten. Um trotz dieser Partikel Messdaten wie Höhe oder Breite einer gesprühten Schicht auswerten zu können, ist die digitale Nachbearbeitung der Messdaten in der Profilometersoftware Apex 3D oder in einer anderen Datenbearbeitungssoftware wie Origin von OriginLab notwendig. Diese Prozesse umfassen das Kappen der durch die Partikel erzeugten Messspitzen und Filtern.

- ❖ *Kappen trockener Partikel.* Da trockene Partikel großer Höhe die Darstellung und optische Interpretation der Messung erschweren und beim folgenden Filtern nur schwer entfernt werden können, werden sehr hohe Messwerte gekappt. Die Werte werden so gekappt, dass 0,1 % aller Messwerte entfernt werden. Somit ist sichergestellt, dass der Sprühfleck selbst, der einen großen Anteil der gesamten Messwerte darstellt, nicht abgeschnitten wird.
- ❖ *Filtern.* Wie beim vorherigen Schritt werden hier trockene Partikel entfernt, um die Erkennung des Sprühflecks zu erleichtern. Die hohen, aber dünnen Spitzen der Partikel sind wesentlich anfälliger gegenüber dieser Bearbeitung als der flache Sprühfleck, so dass letzterer nicht relevant beeinflusst wird.

### *Makroskopisches Verfließen der gesprühten Schichten*

Bei hohen Restlösemittelkonzentrationen kann der Sprühstrahl selbst zu makroskopischem Verfließen und damit z. B. bei der Erfassung der Sprühgeometrie (Kapitel 4.3.2) zu falschgroßen Öffnungswinkeln führen. Bei zu langen Sprühzeiten lässt sich dies nachträglich nicht korrigieren. Um zu erkennen, ab wann sich Verfließen auswirkt, werden die Düsen bei verschiedenen Düsenabständen und Sprühdauern untersucht und relativ zu ihrer Maximaldicke ausgewertet. Trockene Partikel sind bei hohen Restlösemittelkonzentrationen ein geringeres Problem, da sie durch das verbleibende Lösemittel angelöst werden können.

- ❖ *Skalierung und Vermessung.* Zur Bestimmung des Rands eines Sprühflecks wird eine Ebene gewählt, bei der die Schichtdicke auf 10 % der Maximaldicke abgefallen ist. Dieser Wert liegt in der Regel unter 100 nm und erlaubt eine deutliche Abgrenzung zur Grundfläche des Substrats.
- ❖ *Darstellung über Düsenabstand und Sprühdauer.* So lässt sich erkennen, ab wann sich Verfließen relevant auf die Bestimmung etwa des Öffnungswinkels auswirkt.



### 4.3.2 Bestimmung der Sprühgeometrie und des Öffnungswinkels der Mikrosprühdüsen

Durch die anisotrope Herstellung bedingt, weisen die Mikrodüsen eine nahezu rechteckige Düsenöffnung auf. Für die Erstellung eines Beschichtungsrasters und um Überlappungseffekte benachbarter Sprühlinien abschätzen zu können, ist die Form des abgeschiedenen Bereichs sowie der Öffnungswinkel des Sprühstrahls von grundlegendem Interesse.

Aus diesem Grund werden runde Sprühflecken bei unterschiedlichen Abständen und Sprühdauern abgeschieden und im Profilometer nach 8.1.2 vermessen. Diese Vermessungsmethode hat einige Einschränkungen, welche im vorherigen Kapitel diskutiert wurden, wie beispielsweise das makroskopische Verfließen bei hohen Restlösemittelkonzentrationen.

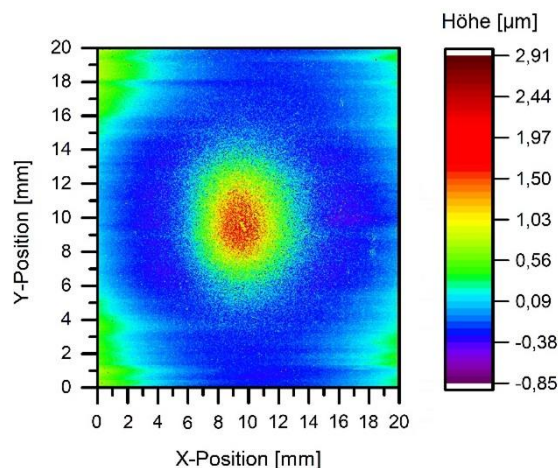


Abbildung 15. Beispielhafte Darstellung eines Sprühflecks auf einem Glassubstrat mit farblicher Darstellung der Höheninformation. Der Sprühfleck und umgebende trockene Partikel sind in der Mitte in grün bis rot erkennbar. Das Substrat weist eine verbleibende Durchbiegung auf, wie in den Ecken ersichtbar wird. Zudem sind horizontal linienförmige Messartefakte entlang der Messrichtung von links nach rechts erkennbar.

Es ist zu erwähnen, dass die hier verwendeten Werte für die Sprühdauer (2, 5, 10 und 20 s) über der realistisch auftretenden Verweildauer über einer entsprechenden Fläche liegen, sodass das Auftreten von hohen Restlösemittelkonzentrationen nicht kritisch für die Auswahl der Düsen ist, sondern lediglich in der Auswertung zu beachten ist. Eine vergleichbare Strecke wird bei einer üblichen Verfahrensgeschwindigkeit der Sprühdüse innerhalb weniger Zehntelsekunden besprüht. Zur Erzeugung von Sprühflecken ist das manuelle Abdecken der Düse oder des Substrats vor und nach der gewählten Sprühdauer notwendig, da das Verfahren sowie das An- und Abschalten der Düse zu Verzögerungen führen und die Abgrenzung des Sprühflecks erschweren würden. Die Sprühdauer muss allerdings ausreichend groß gewählt werden, um den relativen Fehler durch das manuelle Abdecken gering halten zu können und ausreichend dicke Schichten zur Vermessung im Profilometer zu erzeugen.

### 4.3.3 Bestimmung von Sprühlinienbreite und -homogenität

Um geeignete Parameter für das Sprühraster zu erhalten, werden – neben einer Sprühlinie mit  $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  – weitere Sprühlinien jeweils fünffach mit Geschwindigkeiten von 25, 50, 75 und  $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  gesprüht. Aus taktilen Linienmessungen im Profilometer quer zur Sprührichtung kann im Anschluss mit dem im Anhang unter 8.5.2 angegebenen VBA-Makro Breite, mittlere Schichtdicke und Homogenität der Sprühlinie bestimmt werden. Die Nachbearbeitung der Messdaten erfolgt analog zu 4.3.1 über eine Grundlinienkorrektur (bereits im Profilometer) und einem Medianfilter (bei Spitzen von über 130 % des Mittelwerts benachbarter  $\pm 150$  Messpunkte). Die Breite der Sprühlinie wird über den kleinsten Bereich bestimmt, der 80 % des integrierten Volumens enthält. Dieser Schwellwert wurde anhand vorhandener Messdaten experimentell bestimmt. Abbildung 16 zeigt rechts beispielhaft eine Messlinie vor und nach Anwendung des VBA Makros und die erkannten Sprühliniengrenzen.

Unterschiedliche Geschwindigkeiten werden verwendet, um geeignete Verweilzeiten für Düsen unterschiedlichen Massenflusses zu erhalten.

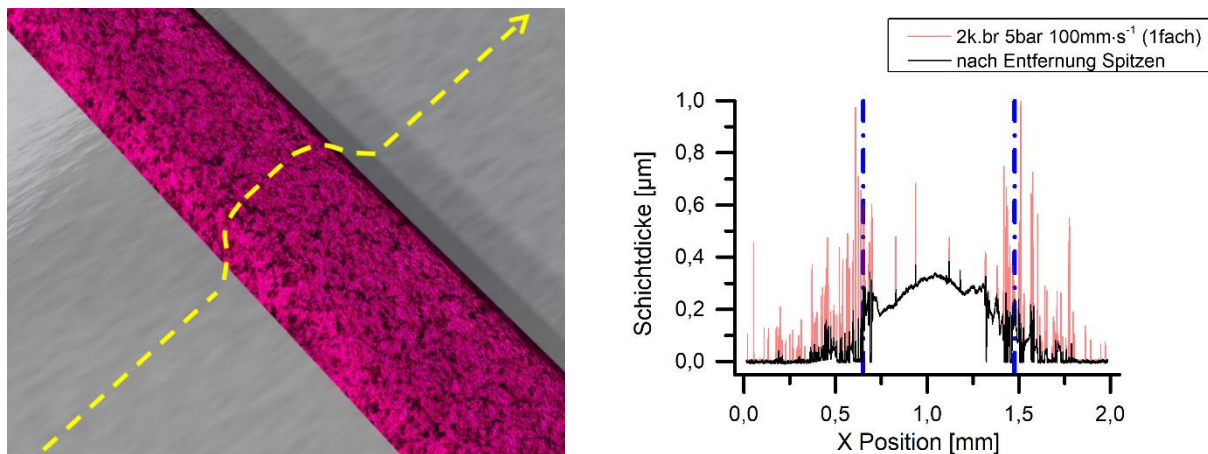


Abbildung 16. Links: Schema einer Sprühlinie mit angedeuteter Messlinie zur Bestimmung von Sprühlinienbreite und -homogenität. Rechts: Sprühlinie der Düse „2k.br“ des Evaluationsdesigns I – vermessen am Profilometer. Neben den am Profilometer nivellierten Rohdaten (rote Linie) sind der über das VBA-Makro in 8.1.2 korrigierte Datensatz (schwarze Linie) mit reduzierten Spitzen durch trockene Partikel und die erkannten Grenzen der Sprühlinie dargestellt. Die Grenzen der Sprühlinie wurden über den kleinsten Bereich definiert, welcher 80 % des vermessenen Volumens enthält.

### 4.3.4 Bestimmung von Schichtdicke und -rauheit

Bei der Bestimmung des Mittenrauheitswertes werden bei Sprühlinien alle Werte innerhalb der Sprühlinienbreite verwendet. Wie in Abbildung 16 ersichtlich, kann es auch zu Nullstellen innerhalb der Sprühlinienbreite kommen, welche den Mittenrauheitswert verfälschen, da Minima durch die Substratoberfläche begrenzt werden. Um das Ergebnis zu kontrollieren, wird deshalb eine zweite Berechnung durchgeführt. Dazu werden Werte oberhalb des arithmetischen Mittelwerts nach unten gespiegelt, um bei der Berechnung der Rauheit auch theoretische Werte bis unter die Substratoberfläche zuzulassen ohne die mittlere Schichtdicke zu beeinflussen.

Um die Dicke und die Rauheit einer vollflächig abgeschiedenen Schicht vermessen zu können, wird ein Teil des Substrats vor der Beschichtung abgeklebt und anschließend wieder freigelegt. Die Vermessung erfolgt im Profilometer, wobei mittig über die Schichtkante über eine lange Strecke von 5 mm gemessen wird. Die nichtbeschichtete Substratoberfläche (siehe Abbildung 17 blau schraffiert) wird als Referenz verwendet, während die Kante und die unmittelbar angrenzende Schicht nicht in die Berechnung einfließen, um einen Einfluss des Klebebands oder des Abziehens des Klebebands auf die gemessenen Werte zu vermeiden. Die genauen Rezeptdaten sind unter 8.1.3 zu finden. Bereits beim Aufsprühen durch eine Schattenmaske strukturierte Substrate benötigen kein Abkleben und werden an Strukturkanten mit dem gleichen Rezept vermessen.

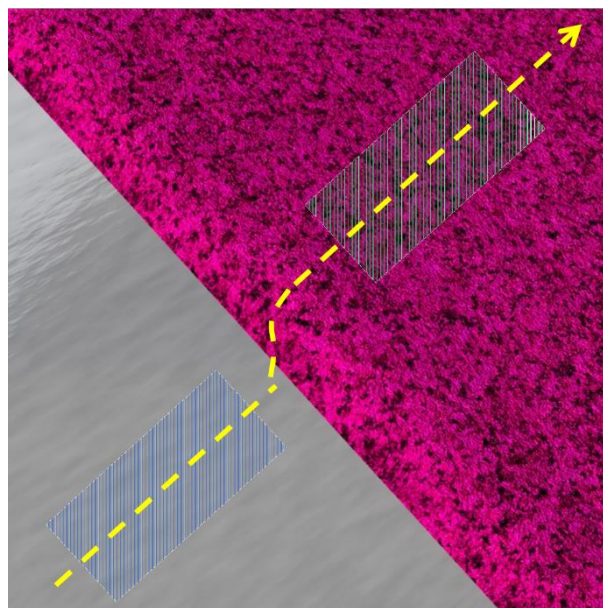


Abbildung 17. Schema einer Messlinie zur Bestimmung von Schichtdicke und -homogenität einer gesprühten Schicht.

#### 4.4 Optische Beurteilung per Highspeed-Kamera

Um die Sprühfunktion optisch darzustellen und genauer zu studieren, wird eine CMOS-basierte Hochgeschwindigkeitskamera vom Typ Photron FASTCAM SA5 mit bis zu 1,5 Mfps (abhängig von der Auflösung) verwendet. Die Aufnahme erfolgt in Seiten- und Draufsicht jeweils senkrecht zum Sprühstrahl. Aufgrund der Größe der aufzulösenden Geometrien werden zusätzlich eine manuell verstellbare Vergrößerungslinse und ein 50 W starkes LED-Gegenlicht verwendet. Da im Sprühbeschichter nicht ausreichend Platz für diesen Aufbau ist und die Ausrüstung vermutlich nicht vollständig chemisch beständig gegenüber dem Lösemittel Chlorbenzol ist, werden erste Aufnahmen in einem provisorischen Aufbau außerhalb des Sprühbeschichters mit Isopropanol als Sprühmedium durchgeführt. Einzelne Mikrosprühdüsen werden in der Folge in einem Digestorium auch beim Sprühen von Organiklösungen gefilmt.

## 4.5 Elektrische Schichteigenschaften

Die entwickelten Mikrodüsen werden bei der Siemens Healthcare GmbH in Erlangen verwendet, um organische Halbleiterschichten auf vorbereitete Glassubstrate zu sprühen, daraus Photodioden herzustellen und diese zu vermessen. Dazu werden die Düsen in einem Sprühbeschichter installiert, der einen Prototypen zu dem im Projekt entwickelten Sprühbeschichter darstellt und ebenfalls am Kompetenzzentrum Nanochem entwickelt wurde. Die Herstellung der Photodioden erfolgt, wie in Abbildung 3 in 2.2.1 dargestellt.

Über die seitlich freiliegenden Kontakte können im Anschluss sowohl die Rückseitenelektrode aller als auch die Frontseitenelektrode jeder einzelnen aktiven Fläche beschaltet werden. Die Vermessung der Dioden erfolgt in einer abgedunkelten Kammer, sodass kein Umgebungslicht eindringen kann. Dabei werden die Dioden über die Spannung schrittweise vom Sperr- in den Durchlassbereich geschaltet und dabei die Stromdichte vermessen. Während in Dunkelheit im Sperrbereich der Dunkelstrom gemessen werden kann, ermöglicht eine weitere Messung bei einer definierten Beleuchtung die Bestimmung des Photostroms und die Berechnung der externen Quanteneffizienz (EQE). Diese gibt die Effizienz der Umwandlung der Lichtenergie in elektrische Energie an – dem Anteil der eingestrahlten Energie, welcher über die erzeugten Exzitonen in Strom umgewandelt wird. Über die Vermessung des Photostroms bei verschiedenen Beleuchtungsstärken lässt sich zudem die Linearität der Dioden in diesem Bereich bestimmen.

## 5 Ergebnisse relevanter Layouts

Die Entwicklung des Düsendesigns fand über Simulationen nach der **Finite-Elemente-Methode (FEM)** durch die Software COMSOL Multiphysics® und über darauffolgende, ausführliche Evaluierungsschritte statt. Eine Vielzahl an Versuchen zur Evaluierung war im Anschluss nötig, da die Simulation nach dieser Methode mit den vorhandenen Rechenkapazitäten nur mit großen Einschränkungen möglich war. Zum Beispiel war eine Simulation des Sprühverhaltens in größerer Entfernung zur Düse, des Auftreffens der Sprühtröpfchen auf das Substrat und der Schichtbildung nicht möglich bzw. aufgrund eines zu hohen Bedarfs an Rechenkapazitäten nicht realisierbar. Sämtliche relevante Düsendesigns werden mit Ergebnissen im Folgenden behandelt. Im Anhang in Kapitel 8.3 werden zudem alle Designs dieser Entwicklung unter Angabe der Düsenparameter dargestellt.

### 5.1 Simulation einer Mikrosprühdüse

In Abbildung 18 ist die zweidimensionale Simulation eines ersten Designs der Mikrosprühdüse gezeigt. Es ist eine für den Venturi-Effekt notwendige Verengung im leitgasführenden mittleren Kanal gezeigt, zu welchem die Medienkanäle seitlich zugeführt werden. Eine kurze Videosequenz der Simulation ist im Bild und unter 8.4 verlinkt. Die Parameter der Simulation sind in 8.2.10 genauer angegeben.

Für die hier simulierten Fluida Heptan und Stickstoff kommt es laut Simulation bei einem Stickstoffdruck von 4 bar durch den Venturi-Effekt zu einer Mitnahme und dem Versprühen des Lösemittels in den ansatzweise dargestellten Sprühraum. Heptan wird zu diesem Zeitpunkt als mögliches Lösemittel für die organischen Halbleiter gehandelt – später wird aber Chlorbenzol eingesetzt. Stickstoff wird dagegen weiter als Leitgas verwendet werden. Die Verwendung von Druckluft oder anderer sauerstoffhaltiger Medien als Leitgasmedium scheidet aufgrund der Oxidationsgefahr für die organischen Halbleiter aus. Das dargestellte Design wird im Testdesign (Maske V4) realisiert, überprüft und im Folgenden weiterentwickelt. Später werden – zur Reduzierung der Komplexität – Düsen in der Regel mit einseitiger Medienanbindung entworfen.

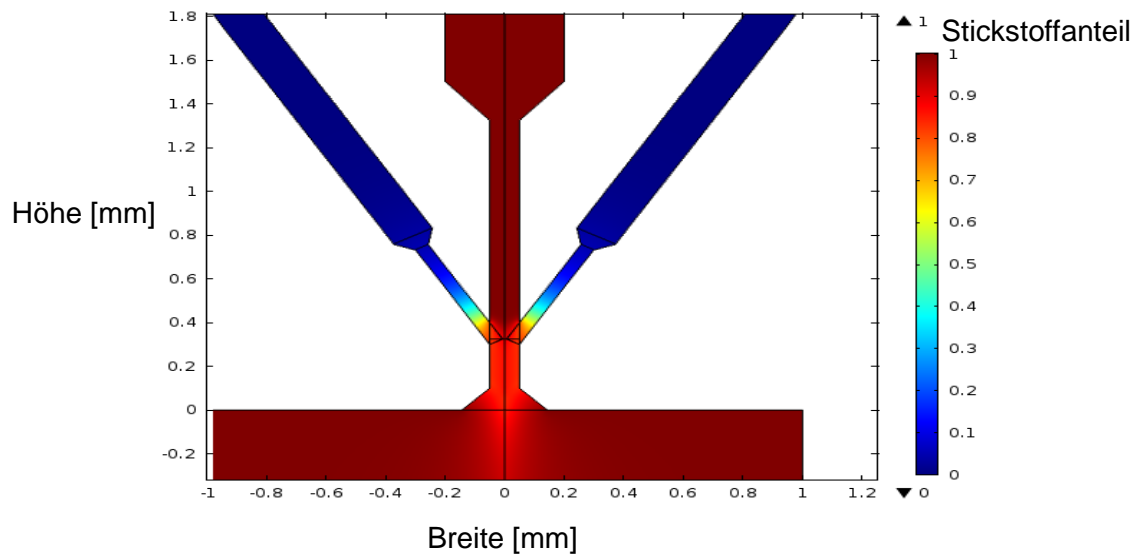


Abbildung 18. Darstellung einer FEM-Simulation einer Mikrosprühdüse in COMSOL Multiphysics®. Der Farbverlauf gibt die Konzentration der zu sprühenden Substanz an von dunkelblau (100 % Heptankonzentration) bis dunkelrot (100 % Stickstoffkonzentration). Der Stickstofffluss wird im mittleren Kanal von oben nach unten verengt und bewirkt durch den Venturi-Effekt die Mitnahme und das Versprühen von Medium in den angedeuteten Sprühraum (unteres Rechteck). Eine kurze Videosequenzen der Simulation ist über Microsoft OneDrive online verfügbar und in den digitalen Versionen mit der Abbildung verlinkt. Außerdem ist der Link unter 8.4 angegeben (Internetverbindung erforderlich).

Zur Reduktion der für die Simulation benötigten Ressourcen, wurde die Symmetrie dieses Designs genutzt und die Simulationsergebnisse an der Mittelachse gespiegelt. Der Ressourcenbedarf der Simulationen ist enorm hoch, sodass Anzahl und Detailgrad der Simulationen stark begrenzt sind. Dies zeigt sich auch in der simulierten Detailtiefe und Reproduzierbarkeit. Bei hoher Vermaschung können in Tagen nur Bruchteile von Mikrosekunden berechnet werden, bei geringer oder mittlerer Vermaschung und z. B. hohen Leitgasgeschwindigkeiten kommt es nach Tagen oft zu Abstürzen. So ist die Simulation mehr als Indiz dafür zu sehen, welcher Ansatz zur Realisierung einer Mikrosprühdüse funktionieren könnte und ist Grundlage für die in der Folge dargestellten Evaluierungszyklen mit verschiedenen Düsendesigns.

## 5.2 Testdesign (Maske V4)

Während die Maskendesigns Version 1 bis Version 3 noch vor der Simulation entstanden sind und mangels Sprühfunktion lediglich zur Optimierung des Herstellungsprozesses verwendet wurden, sollen im Testdesign (Maske V4) Düsen auf Grundlage der Simulationsergebnisse getestet werden.

Im Gegensatz zu späteren Evaluations-Designs, erfolgt die Anbindung der Düsen an Stickstoff- und Medienleitung hier noch mit Glaskapillaren, welche in die trockenchemisch erzeugten Kanäle eingeführt und verklebt werden. Es werden Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 200  $\mu\text{m}$  verwendet, um Druckverluste bis zur Düse zu minimieren. Dazu werden die Anbindungsbereiche in einem eigenen Ätzschritt tiefer geätzt als die Düsen selbst (Abbildung 19). Das Testdesign wurde so erstellt, dass es noch kompatibel mit dem bisherigen Design der Anschlüsse (Maske V1, siehe 8.3.1) ist.

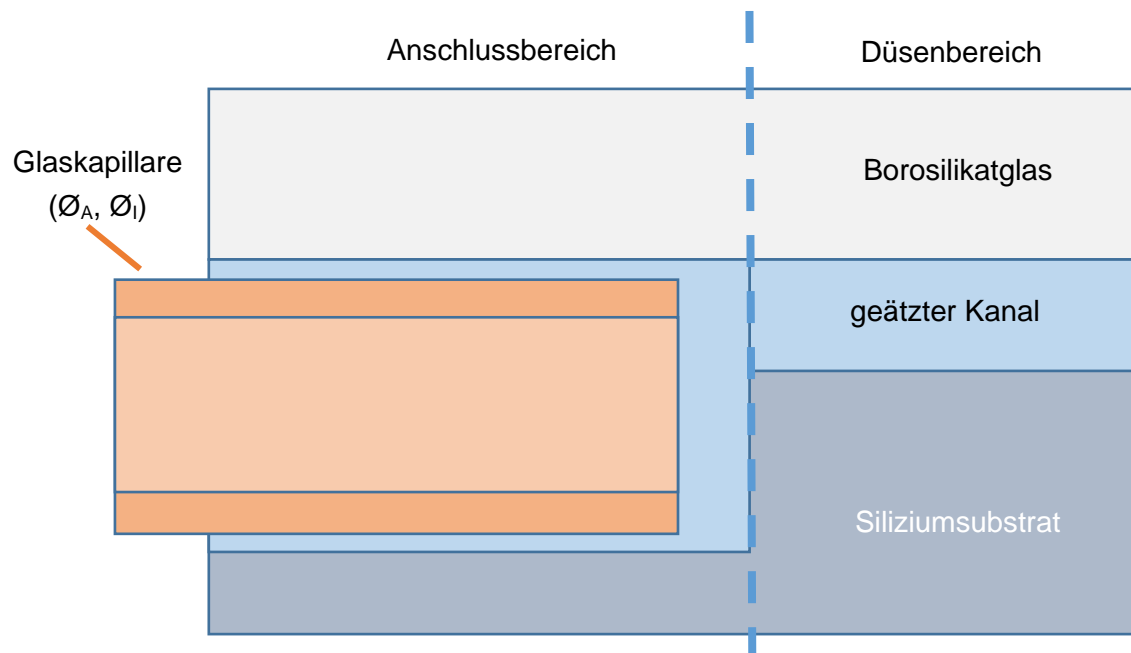


Abbildung 19. Skizze der Anbindung per Glaskapillare. Um keine Verengung in der Stickstoff-Zuführung zu erzeugen, soll die runde Querschnittsfläche in der Kapillare größer oder gleich der anisotrop geätzten, quasi-rechteckigen Querschnittsfläche des Düsenkanals sein. Bedenkt man zusätzlich die Manteldicke und notwendige Toleranzen zur Einführung der Kapillaren, muss im Anschlussbereich eine wesentlich höhere Äztiefe erzeugt werden (typ.: 300  $\mu\text{m}$  bei einer Düsentiefe von 100  $\mu\text{m}$ ).

### 5.2.1 Ziele

- Weitere Evaluation und Optimierung des Herstellungsprozesses der Mikrosprühdüsen (hier noch mit zweistufiger Ätzung)
- Erste Evaluation geeigneter Düsengeometrien zur selbstständigen Ansaugung von Sprühmedium nach dem Venturi-Prinzip basierend auf der Düsensimulation

## 5.2.2 Beschreibung

Die Düsen des Testdesigns werden noch in einem zweistufigen Ätzprozess gefertigt. Diese Notwendigkeit ergibt sich durch die Anbindung der Düsen mit Glaskapillaren deren Innenquerschnitt größer sein sollte als der Querschnitt der Düsenverengung (nominell meist  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ ), um eine Relaxation des Fluids und einen damit einhergehenden Druckabfall zu vermeiden. Es werden Kapillaren mit einem Außendurchmesser  $\varnothing_A$  von  $280\ \mu\text{m}$  und einem Innendurchmesser  $\varnothing_i$  von  $200\ \mu\text{m}$  gewählt, die diese Bedingung erfüllen. Die Ätztiefe der Anschlussbereiche wird zu  $300\ \mu\text{m}$  gewählt, um die Kapillaren nach der Vereinzelung einführen und mit einem Epoxidharz (Bindulin 2-Komponenten Glas- und Porzellankleber) verkleben zu können.

Um bei der Trockenätzung Bereiche mit unterschiedlicher Tiefe zu erzeugen, sind zwei Ätzmasken notwendig. Der erste Ätzschritt wird in diesem Design mit der Maske V1 (siehe Abbildung 20) ausgeführt. Diese weist neben den teilweise doppelt oder dreifach ausgeführten Anschlussbereichen für die Düsen noch Sägegräben der Breite  $400\ \mu\text{m}$  auf entlang welcher die Düsen nachfolgend in der Wafersäge vereinzelt werden. Zudem ist hier die Justage der beiden Photolithographieschritte zueinander (der Düsen zu den Anschlüssen) notwendig, weswegen sich insgesamt acht Justierstrukturen an mehreren Stellen auf dem Wafer befinden. Eine Vergrößerung der hier nur schwer zu erkennenden Justierstrukturen findet sich in Abschnitt 8.3.1. Um die erste Photolithographie mittig auf den Wafer erstellen zu können, werden außen Sichtfenster realisiert, in denen sich bei der Belichtung der Waferrand befinden soll.

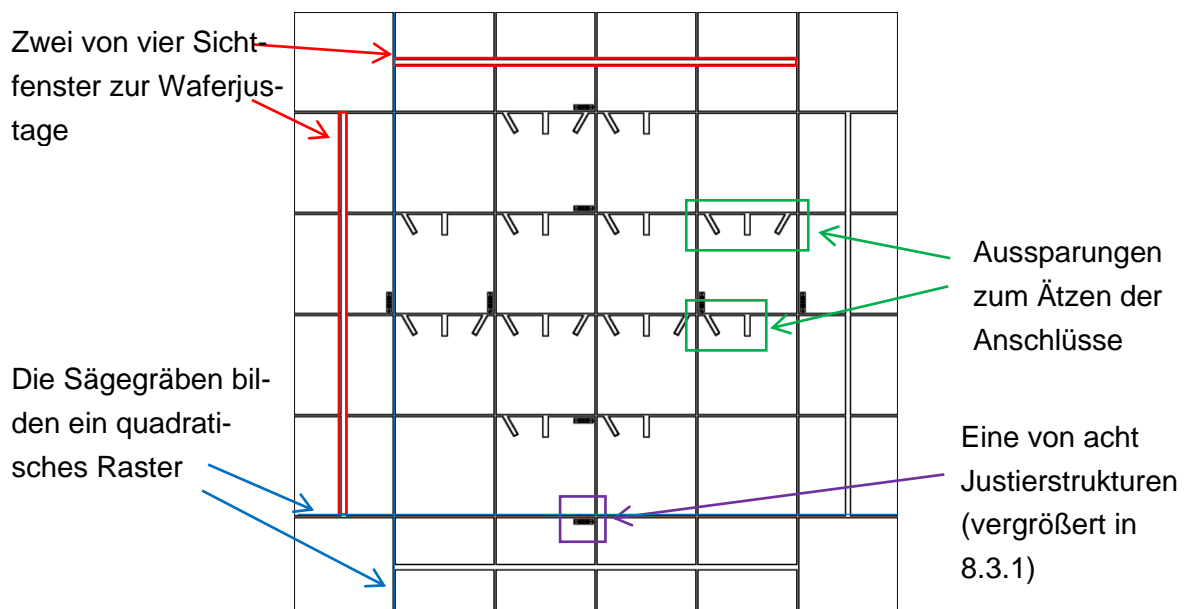


Abbildung 20. Maske V1 mit Sägegräben, Sichtfenster zur Waferjustage, Justierstrukturen und Anschlüssen. Diese Maske wird zur Herstellung der Mikrodüsen der zweistufigen Maskendesigns V3 und V4 verwendet.

Das Testdesign ist in Abbildung 21 gegeben und weist Mikrodüsen unter Variation der Verengungslänge, des Leitgaskanals, des Öffnungswinkels und der Kanalbreiten auf. Die aus der Maske V1 stammende Ausführung in teilweise einseitiger und beidseitiger Medienzuführung



ist in diesem Stadium noch nicht relevant für die Bewertung des Sprühverhaltens, da zu Beginn die Bestätigung einer fundamentalen Sprühfunktion bei geeignetem Druck Gegenstand der Untersuchung ist.

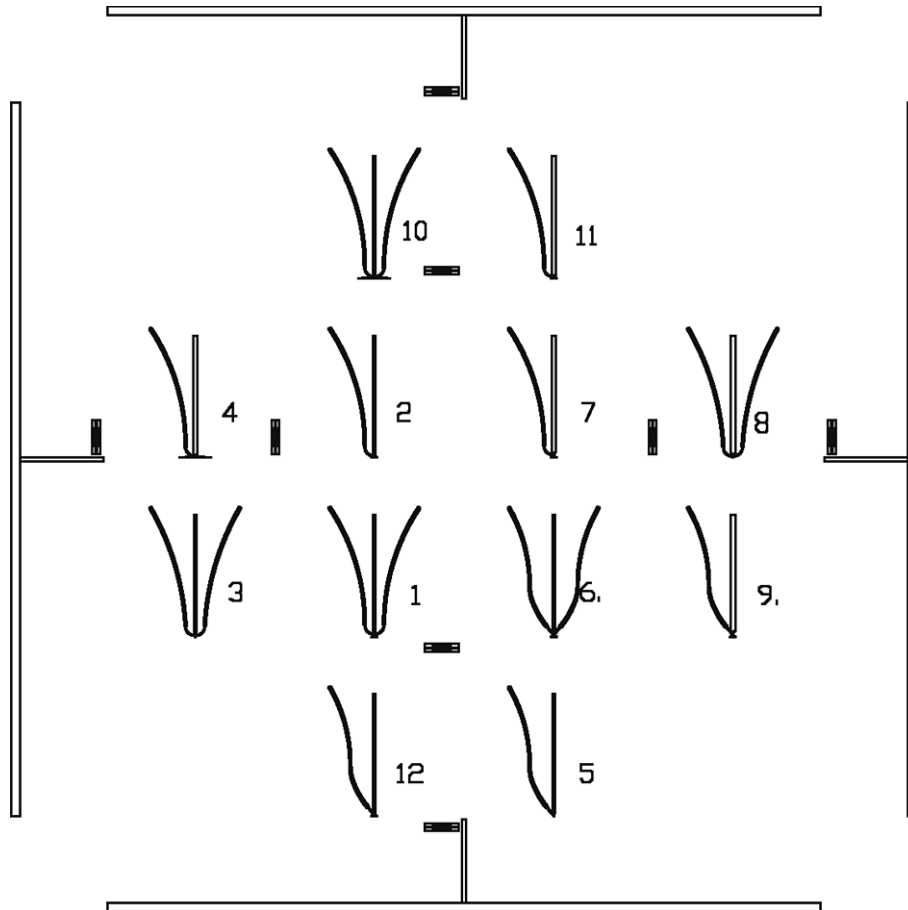


Abbildung 21. Testdesign (Maske V4). Verschiedene Mikrodüsen nach dem Prinzip der simulierten Düse unter Variation in Tabelle 3 angegebener Düsenparameter.

Die Düsendimensionen werden – soweit möglich – tabellarisch nach den in Abbildung 22 definierten Größen angegeben. Es handelt sich dabei um die Medienkanalbreite  $M$ , die Leitgas- oder Stickstoffkanalbreite  $N$ , die Düsenöffnungsbreite  $D$ , die Länge der Verengung  $L$ , der Öffnungswinkel  $W$  und die Ätztiefe  $T$ .

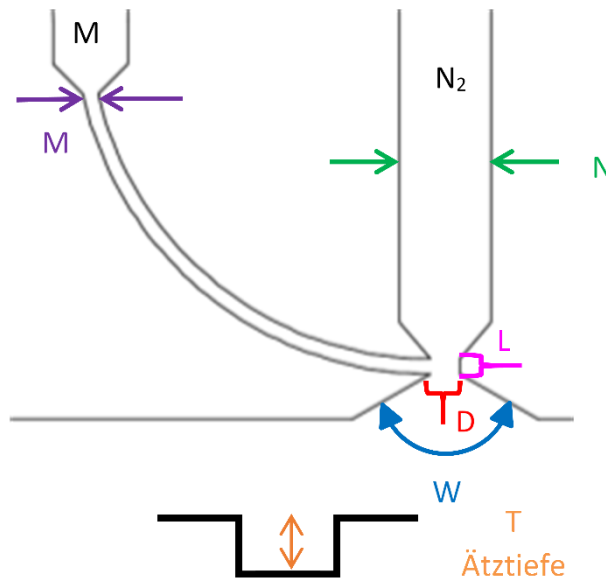


Abbildung 22. Repliziert von [30] und bearbeitet (ins Deutsche übersetzt). Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

Veranschaulichung der Düsendimensionen.

Zusätzlich befinden sich auf dem Testdesign Düsen mit der Medienzuführung im rechten Winkel (Düsen 1, 2, 3, 4, 7, 8, 10, 11) und in einem Winkel von  $50^\circ$  gegen die Sprührichtung „verkippt“ (Düsen 5, 6, 9, 12), was dem Zuführungswinkel in den Designs V2 und V3 entspricht. Ansonsten gleiche Düsenparameter sollen zeigen, ob die steilere Medienzuführung neben der geänderten effektiven Medienzuführungsbreite relevant für die Sprühfunktion ist, oder ob auf den spitzen Winkel und sich dadurch ergebende Limitationen bezüglich der Gestaltung des Leitgaskanals verzichtet werden kann. Da die Stegbreite zwischen Medien- und Leitgaskanal bei Düse „12“ zu gering geworden wäre, wird die Düse mit einer Verengungslänge von  $100\ \mu\text{m}$  realisiert statt der  $50\ \mu\text{m}$ , welche das Gegenstück mit einer Zuführung im rechten Winkel besitzt (Düse „2“). Die Düsenparameter des Testdesigns sind nach diesem Prinzip in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Düsen des Testdesigns (Maske V4) mit Düsenparametern. Düsen mit verkippter Medienzuführung sind mit einem hochgestellten v gekennzeichnet.

	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	D [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	W [ $^\circ$ ]	T [ $\mu\text{m}$ ]
1	50	300	100	300	120	100
2	50	300	100	50	120	100
3	50	300	100	300	0	100
4	50	500	100	50	170	100
5 <sup>v</sup>	50	300	100	300	0	100
6 <sup>v</sup>	50	300	100	300	120	100
7	50	500	100	300	120	100
8	50	500	100	300	0	100
9 <sup>v</sup>	50	500	100	300	120	100
10	50	300	100	50	170	100
11	50	500	100	50	120	100
12 <sup>v</sup>	50	300	100	100	120	100

Die Inspektion der Sprühfunktion der Düsen erfolgt durch Beobachtung des Ansaugverhaltens beim Versprühen von Isopropanol im Sprühbeschichter. Dabei wird der Leitgasdruck schrittweise erhöht. Isopropanol wurde verwendet, um einen leichten Zugang zu den Düsen zu ermöglichen und eine Exposition mit Chlorbenzol zu vermeiden. Die besprühten Substrate wurden vorab mit gewöhnlicher Tinte eingefärbt, da am Anlösen und Verblasen der Tinte auch eine minimale Sprühfunktion erkennbar ist.

### 5.2.3 Ergebnisse und Erkenntnisse (Learnings)

Es zeigt sich, dass Düsen mit hoher Verengungslänge  $L$  (Düsen 1, 3, 7, 8, 9) nur ein schwaches Ansaugverhalten und wenig Durchsatz bei kleinen Leitgasdrücken zeigen und es durch größere Drücke zum Zurückdrücken des Mediums in das Reservoir kommt (siehe Maximaldruck in Abbildung 23). Zudem ist der Sprühstrahl bei diesen Düsen nicht ausreichend, um die kurzen Abstände von wenigen Zentimetern zum Substrat stabil zu überbrücken.

Für alle Düsen mit einer Verengungslänge von  $50\ \mu\text{m}$  kann ein maximaler Druck von 3 bar angelegt und keine Reduktion des Ansaugverhaltens festgestellt werden. Es ist hier nicht möglich einen höheren Druck anzulegen, da die Anbindung der Düsen bei Verwendung von Glaskapillaren undicht werden würde. Es ist naheliegend, dass es durch Reibung über die Länge der Verengung zu einem Druckausgleich und Geschwindigkeitsabnahme im Leitgasstrom kommt, welcher die Ausprägung des Venturi-Effekts mindert (siehe Kapitel 2.1 für eine theoretische Betrachtung des Venturi-Effekts). Dies führt dazu, dass bei höheren Leitgasdrücken der in den Medienkanälen vorherrschende Normaldruck überschritten wird und Leitgas in die Medienkanäle gedrückt wird. Aufgrund dieses dominierenden Effekts lässt sich weitergehend nur vermuten, dass sich der verbreiterte Leitgaskanal  $N$  bei den Düsen „7“ und „9“ förderlich auf das Ansaugverhalten und den anlegbaren Maximaldruck auswirkt. Das größere Verhältnis zwischen Leitgaskanalbreite und Verengung könnte hier zu einer größeren Geschwindigkeitsdifferenz führen, was den Venturi-Effekt verstärken sollte.

Neben diesen Beobachtungen wird bei den Düsen „4“, „10“ und „11“ mit geringer Verengungslänge bei mittleren Leitgasdrücken die Bildung von Tröpfchen am Düsenauslass festgestellt, welche mit steigendem Druck in höherer Frequenz abreißen und schließlich in ein optisch konstantes Sprühen übergehen. Ursächlich dafür können Ausbrüche in Silizium oder Glas sein, die durch das Sägen an der Kante entstanden sind. In weniger ausgeprägter Form wird diese Tropfenbildung aber auch später bei der Untersuchung der Evaluationsdesigns I und II per Hochgeschwindigkeitskamera nachgewiesen werden und genauer diskutiert.

Da es bei der Herstellung der Düsen „5“, „6“ und „12“ zu Defekten und Brüchen des Siliziums gekommen war, konnten diese nicht evaluiert werden und es auch in der Folge wurde auf eine Wiederholung der Versuche verzichtet, da es sich ausschließlich um Düsen mit großer Verengungslänge handelt und diese nicht mehr als zielführend angesehen wurden.

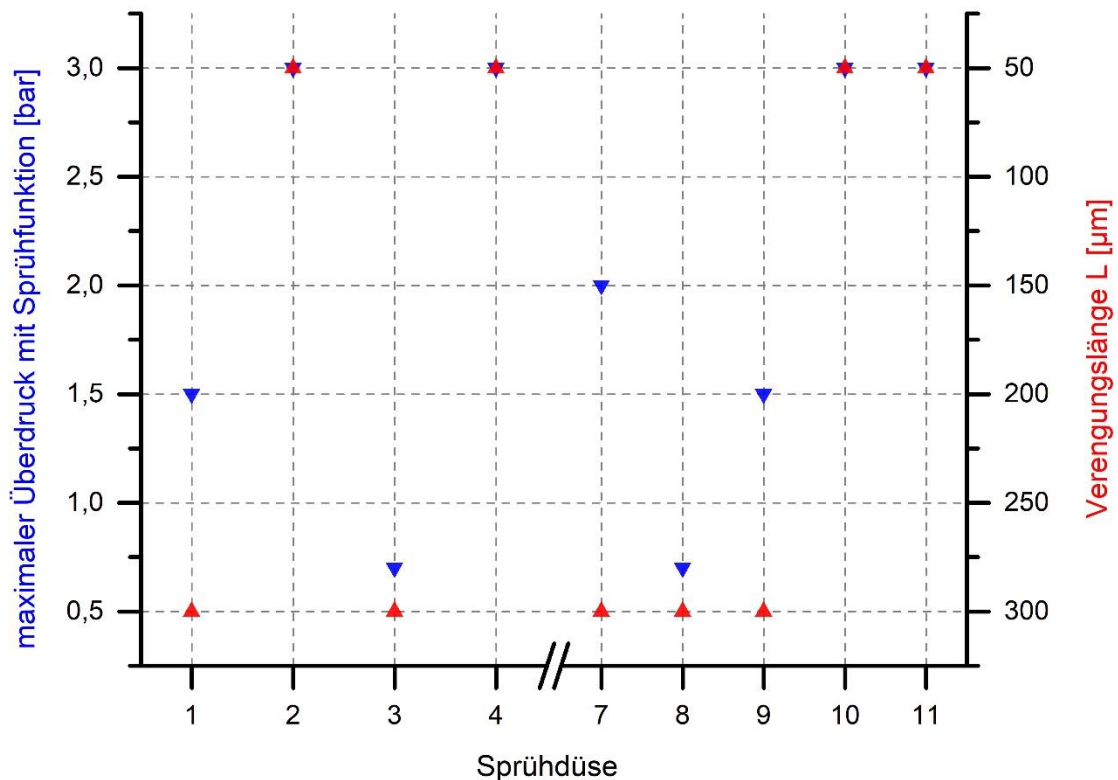


Abbildung 23. Zusammenhang von Maximaldruck für Sprühfunktion und Verengungslänge L der Düsen des Testdesigns (Maske V4). Bedingt durch die Anbindung mit Kapillaren und entsprechender Verbindungselemente können keine Drücke größer 3 bar getestet werden.

Die Düsen „2“ und „11“ mit hohem maximalem Überdruck zeigen dabei einen sehr geringen Volumenstrom, sodass die Sprühfunktion schwierig nachzuweisen ist. Der geringere Düsen-Öffnungswinkel  $W$  von  $120^\circ$  scheint hier der wesentliche Unterschied zu den Düsen „4“ und „10“ ( $170^\circ$ ) zu sein. Zudem zeigt sich bei der Kontrolle der erzeugten Düsen mit einem Öffnungswinkel von  $170^\circ$ , dass die spitze Kante zwischen Medienkanal und Düsenauslass im Silizium nicht vollständig aufgelöst werden kann und sich leicht zurückgezogen ausprägt. Dies ist in Abbildung 24 für die Düse „4“ dargestellt. Aufgrund des hohen Winkels führt dies zu einer nicht zu vernachlässigenden Verbreiterung der Düsenöffnung am Medienauslass und beeinflusst die Sprühfunktion zumindest in Hinblick auf den applizierbaren Druck positiv.

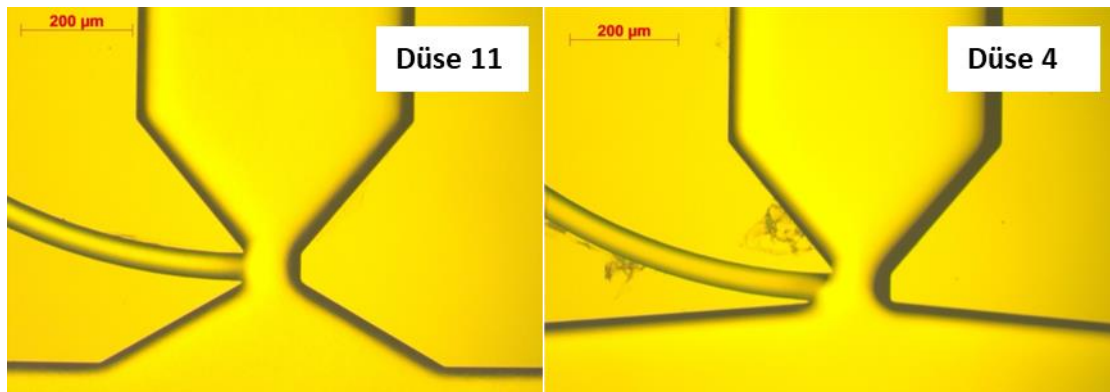


Abbildung 24. Repliziert von [2] mit freundlicher Genehmigung von Frau Deml.

Mikroskopaufnahme von Düsen mit 120 ° (links) und 170 ° Öffnungswinkel (rechts). Durch Belichtung und Entwicklung zieht sich die spitze Strukturkante zwischen Düsenöffnung und Medienkanal (rechtes Bild) um mehr als 10 µm zurück.

Während der Evaluierung der Sprühfunktion der Düsen werden zwei wesentliche Nachteile der Anbindung mit Kapillaren offensichtlich, welche zur Entwicklung der Anbindung über Fluidports führen sollte. Zum einen ist für die Anbindung der Kapillaren ein Kleber oder ein Dichtmittel notwendig, welches von außen aufgebracht bis zum innenliegenden Ende der Kapillare fließen muss, die Kapillare dadurch fixiert und sie nach außen abdichtet. Dabei darf die Kapillare weder verstopft werden, noch sollten große Totvolumina entstehen, welche später zu erschwerter Reinigung oder Kontamination führen können. Zum anderen muss dieses Dichtmittel einen Überdruck von 3 bar im Leitgaskanal erlauben und chemisch inert gegenüber möglichst vielen verschiedenen Lösemitteln sein. Aufgrund von Vorentwicklungen am Institut, wurde hier mit „Bindulin 2-Komponenten Glas- und Porzellankleber“ schnell einen Epoxidharzkleber identifiziert, der über die Polymerisation von **Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE)** und Epichlorhydrin härtet und die Verklebung prozessstabil erlaubt. Einlegeversuche über 30 Tage und weiterführende Untersuchungen per ATR-IR (engl.: **attenuated total reflection infrared spectroscopy**, Kapitel 8.2.9) legen aber eine nicht quantifizierte Unbeständigkeit des Epoxidharzes für relevante Lösemittel nahe. So zeigen sich Änderungen im Fingerprint-Bereich sowohl für Chlorbenzol als auch für Anisol, Tetralin und Xylol. Die in Anisol und Tetralin eingelegten Proben zeigen bei der Vermessung auch eine reduzierte Härte und ließen sich durch Berührung leicht deformieren. Es wird zudem eine Methode entwickelt BADGE-Monomere im GCMS (**G**aschromatographie mit **M**assenspektrometrie-Kopplung) über selektive Ionenspeicherung (SIS, engl.: **selective ion storage**) nachzuweisen. BADGE-Monomere oder deren Zerfallsprodukte können damit in ungehärtetem Epoxidharzkleber nachgewiesen werden. In den Lösemitteln der Einlegeversuche scheint die Konzentration aber unter der Detektionsgrenze zu liegen. Neben einer mechanischen Schwächung des Klebers durch Quellung, wird besonders das Auslösen und Abscheiden von Bestandteilen des Klebers in organischen Halbleiterschichten befürchtet, da dies die elektrischen Eigenschaften oder die Haltbarkeit erzeugter Halbleiterbauteile einschränken könnte.



Abbildung 25. Mikrosprühdüse mit eingeklebten Glaskapillaren. Es ist zu sehen, dass der Kleber die Anschlussbereiche etwa zur Hälfte füllt. Mittig auf dem Borosilikatglas sind leichte vertikale Spuren anionischer Bestandteile zu erkennen, die beim anodischen Bonden zur Elektrode wandern (hier wurde eine Elektrode in Sternform verwendet).

Der zweite wesentliche Nachteil ergibt sich durch die notwendige zweistufige Ätzung, um eine größere Ätztiefe für die Anbindung mit Kapillaren zu realisieren. Da beide Ätzschritte eine hohe Topographie von 300 und 100  $\mu\text{m}$  aufweisen, lassen sich die Strukturkanten der ersten Ätzung im zweiten Ätzschritt nur schwer mit Photolack maskieren und es kommt zu Anätzungen an den Strukturkanten [1].

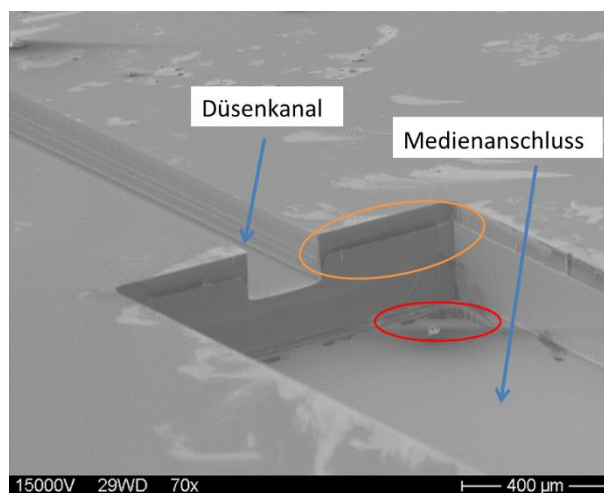


Abbildung 26. Repliziert von [2] mit freundlicher Genehmigung von Frau Deml.

Rasterelektronenmikroskopaufnahme am Übergang vom Anschlussbereich zu einem Düsenkanal. Der Anschlussbereich wurde in diesem Fall zuerst geätzt. Es sind Anätzungen am Übergang erkennbar. Anätzungen im unteren Kanalbereich (roter Bereich) können über eine Erhöhung der Lackdicke vermieden werden.

Ursächlich ist neben den langen Trockenätzprozessen die begrenzte Kantenabdeckung durch den maskierenden Photolack sowohl über Beschichtungen im Spin-on- als auch im Sprühverfahren. Hierbei hat die Reihenfolge der Ätzschritte nur Auswirkung darauf auf welcher Seite

der Kante die Anätzungen auftreten. Dies wurde von Sonja Deml, Stephanie Maier und Christoph Ott im gleichen Projekt untersucht und der Masterarbeit [2] und den Projektarbeiten [6,7] veröffentlicht. Aufgrund der Überschneidung der Forschungsarbeiten sind hier relevante Ergebnisse referenziert.

Trotz Versuchen die Kantenbedeckung durch die Aufbringung des Photolacks im Sprühverfahren zu verbessern, kann im Folgenden darauf verzichtet werden, da Frau Sonja Deml im Rahmen ihrer Masterarbeit [2] ein Klemmkonzept für die Anbindung der Mikrodüsen entwickeln konnte, bei dem die Medien über Fluidports durch Bohrungen im Glasdeckel in die Düse geführt werden können. Um vollständig auf die tiefe Ätzung verzichten zu können, wird der Sägegraben in die Ätzmaske für die Düsen integriert und fortan auch in Düsentiefe geätzt.



Abbildung 27. Klemmvorrichtung zur Anbindung der Sprühdüsen über Fluidports. In die Fluidports lassen sich PFA-Schläuche einschrauben und Sprühdrukke von bis über 7 bar anlegen.

Die Vereinzelung erfolgt weiterhin per Wafersäge, wobei die Düsenöffnungen direkt freigelegt werden. Da die Reproduzierbarkeit der Düsengeometrien eine große Rolle spielt, wird versucht die Homogenität der Trockenätzung dadurch zu erhöhen, dass alle Düsenöffnungen einander zugewandt und damit im zentralen Bereich des Wafers liegen. Die Anzahl der Düsen wird dazu reduziert und alle Düsen im Sägeraster zur Wafermitte ausgerichtet.

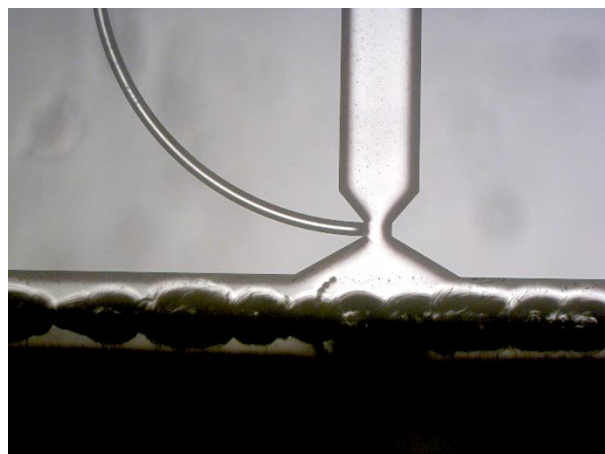


Abbildung 28. Dieses Mikroskopbild zeigt den Abstand der Sägekante zum Düsenauslass. An der Sägekante im Borosilikatglas spiegeln sich die hier stark ausgeprägten Ausbrüche am Glas.

Als kritisch ist zu diesem Zeitpunkt die Qualität und Positioniergenauigkeit des Sägeprozesses zur Vereinzelung der Düsen. In Abbildung 28 sind sowohl Überstand als auch Ausbrüche an

der Sägekante gut zu erkennen. Die untere Kante der Düse lässt sich an der Spiegelung der Ausbrüche identifizieren. Dies soll in der Folge mit der bereits in 3.6 erwähnte Bachelorarbeit von Herrn Stefan Merthan [4] optimiert werden.

Die Maskendesigns Version 5 bis Version 7 werden nicht beschrieben, da sie zu großen Teilen der Einstellung der Prozessparameter der Herstellung dienen (Trockenätzung, Vereinzeln). Die Vergleichbarkeit ist durch die Optimierung der Parameter nur begrenzt gegeben und die Erkenntnisse sind nicht wesentlich für die weitere Entwicklung. Grundsätzlich kann allerdings gesagt werden, dass das Ansaugverhalten durch jedwede Gegendruck-erzeugende Strukturen nach der Medienzuführung abgeschwächt wird (Überstand der Düse nach dem Sägen, lange Verengung, geringer Öffnungswinkel). Dies entspricht den bereits mit dem Testdesign erhaltenen Ergebnissen und ist vermutlich auf die damit jeweils verbundene erhöhte Reibung und Druckverluste beziehungsweise Geschwindigkeitsabnahme im Leitgas zurückzuführen.

Zur Übersichtlichkeit werden die in der Folge wichtigsten Erkenntnisse (Learnings) dieser Versuchsreihe kurz und kondensiert gelistet, sodass in den folgenden Versuchsreihen darauf Bezug genommen werden kann:

- L1: Die Düsenherstellung in einem zweistufigen Ätzprozess führt zu unerwünschten Anätzungen, die sich auf die Düsengeometrie und dadurch auf das Sprühverhalten auswirken können.
- L2: Die Position der Düsenvereinzelnung beeinflusst die Sprühfunktion und damit die Reproduzierbarkeit der Düsenherstellung.
- L3: Die Größe der Ausbrüche während des Sägeprozesses kann den Düsenüberstand und somit ebenfalls die Reproduzierbarkeit beeinflussen.
- L4: Manche Düsen zeigen ein Ansaugverhalten und eine Sprühfunktion nach dem Venturi-Prinzip bis zu dem maximal getesteten Druck von 3 bar. Strukturen, die den Gegendruck der Düse erhöhen – wie eine große Verengungslänge – können den Leitgasdruck reduzieren, bei dem das Zurückdrücken von Medium beginnt.

Zur weiteren Evaluation werden die Düsensdesigns mit einer bestätigten, stabilen Sprühfunktion bei hohem Überdruck im Evaluationsdesign I variiert. Ausgehend von der Düse „4“ und einer als „2k“ bezeichneten Abwandlung der Düse „2“ (Reduzierung der Verengungslänge auf 0  $\mu\text{m}$  und des Öffnungswinkels auf 60 °, siehe Abbildung 29) werden Verengungs- und Medienkanalbreite variiert. Bei der Düse „2k“ beginnt die Verbreiterung der Düsenöffnung durch die Reduzierung der Verengungslänge bereits direkt nach der Verengung und die Medienzuführung liegt im Düsenauslass. Da damit die untere Kante der Medienzuführung bewusst verkürzt wird, ähnelt dies der zurückgezogenen Kante bei den Düsen mit einem Öffnungswinkel von 170 °. Diese Änderung ist notwendig, da wie bereits in Kapitel 5.2.3 erwähnt, die Ansaugleistung der Düse „2“ in ihrer Grundform als unzureichend für eine stabile Prozessführung erachtet wird. Diese Düsenform zeigte in der hier nicht weiter diskutierten Maskenversion V5 zur Sägeoptimierung vielversprechende Ergebnisse.



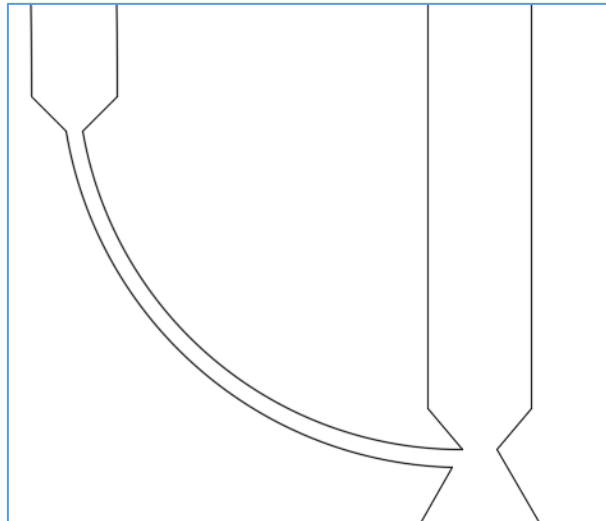


Abbildung 29. Skizze der Mikrodüse „2k“ mit 60 ° Düsenöffnung und einer Verengungslänge L von 0 µm. Ähnlich dem Design der Düse „4“ kommt es dadurch bei hohem Leitgasdruck nicht zum Zurückdrücken von Medium in den Medienkanal und hohe Leitgasgeschwindigkeiten können genutzt werden.

Im Design der Düse „4“ wird die Ecke, die nicht korrekt aufgelöst werden kann (siehe Abbildung 24 in 5.2.1), in der bisher erzeugten Ausprägung nun direkt in der Maske realisiert, sodass die Düse reproduzierbar hergestellt werden kann. Die Auswahl der Düsen wird so getroffen, da diese Grundformen das konstanteste Ansaugverhalten bis hin zu Drücken von 7 bar zeigen.

## 5.3 Evaluationsdesign I (Maske V8)

### 5.3.1 Ziele

Die Erkenntnisse aus der Masterarbeit von Frau Sonja Deml sollen genutzt werden und ein einstufiger Ätzprozess zur Herstellung der Düsen zusammen mit der Anbindung per Fluidport durch den Glasdeckel der Düsen verwendet werden (L1).

Um eine reproduzierbare Herstellung der Düsen zu gewährleisten, wird der Sägeprozess im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Stefan Merthan evaluiert und optimiert. Mit dem Sägeblatt R07-SD600-BB200-75, einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 40 000 pro Minute und einem Vorschub von  $0,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  kann eine ausreichende Kantenqualität im Laborvolumen ohne Probleme erreicht werden [4]. Wenngleich die Fertigbarkeit im Volumen nicht Ziel dieser Arbeit ist, so zeigte eine Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit auf  $4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  keine signifikanten Unterschiede bezüglich Ausbrüche [4] und auch höhere Geschwindigkeiten sind bei guter Justage vorstellbar (typischerweise  $10\text{-}50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Es wird definiert, dass eine Sägeposition von  $\pm 10 \text{ µm}$  zu gewährleisten ist und Ausbrüche in Nähe des Düsenauslasses ebenfalls nicht größer als  $10 \text{ µm}$  sein sollen. Größere Ausbrüche abseits der Düsenöffnungen werden hingegen toleriert (L2, L3).

Funktionierende Düsen sollen in Hinblick auf die Sprühfunktion genauer evaluiert und optimiert werden. Der Versuchsaufbau mit der Anbindung über Fluidports erlaubt dabei Sprühdrücke

über 4 bar. Welches Sprühbild dabei wünschenswert ist, soll auf Basis dieser Ergebnisse in der Diskussion mit den Projektpaten erörtert und im Praxistest bei der Herstellung von organischen Photodioden überprüft werden (L4).

Die Variation der Medienkanal- und Verengungsbreite erfolgt ausgehend von den Grundformen der Düsen je in einer Ausführung mit geringerer Öffnungsbreite (Zusatz „.05“), mit verbreitertem Medienkanal („.br“) und als Kombination dieser beiden Variationen („.br.05“). Die dadurch zu erwartenden Unterschiede im Sprühbild bezüglich mikro- und makroskopischer Homogenität, Bedeckungsgrad und Tröpfchengröße sollen das Verständnis der grundlegenden Düsenfunktion verbessern und Grundlage für die Auswahl des Düsensdesigns zur Herstellung erster organischer Photodioden sein.

Tabelle 4. Parameter der Düsen des Evaluationsdesigns I (Maske V8). Eine Verengungslänge L von 0 bedeutet, dass die Düsenöffnung mit dem Winkel W bereits an der oberen Kante der Verengung beginnt und sich die Medienzuführung demnach schon in der Verbreiterung des Düsenauslasses befindet.

Düse	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	D [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	W [°]	T [ $\mu\text{m}$ ]
2k	50	300	100	0	60	100
2k.05	50	300	50	0	60	100
2k.br	150	300	100	0	60	100
2k.br.05	150	300	50	0	60	100
4	50	300	100	50	170	100
4.05	50	300	50	50	170	100
4.br	150	300	100	150	170	100
4.br.05	150	300	50	150	170	100

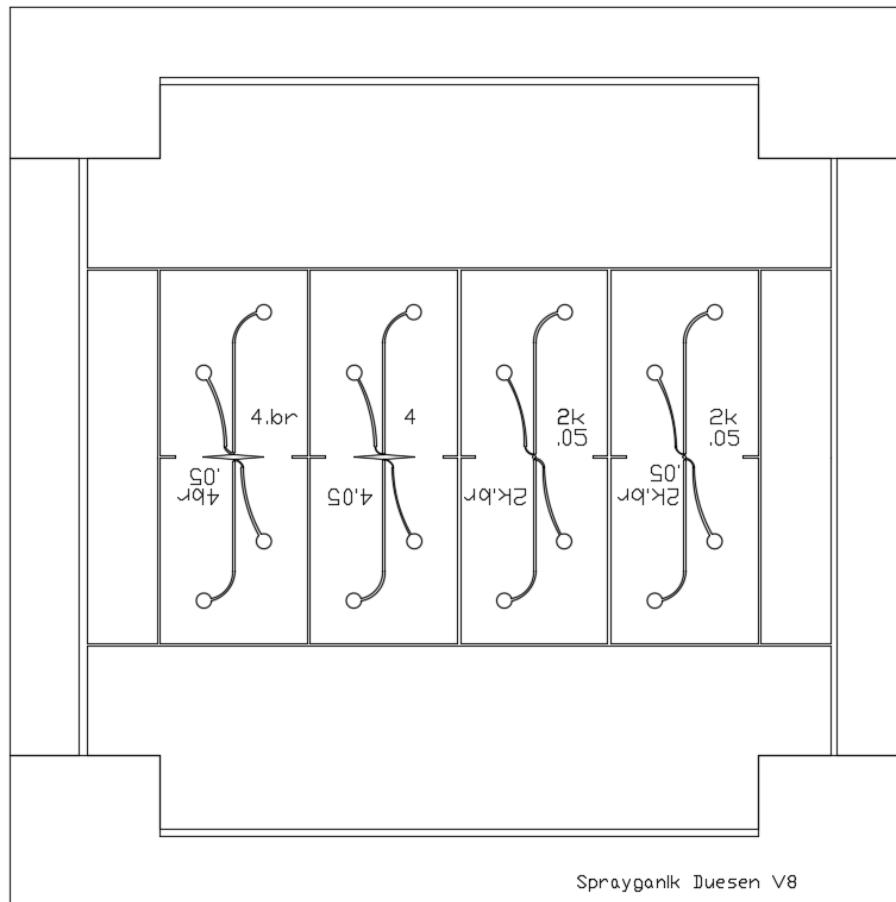


Abbildung 30. Repliziert von [30] und bearbeitet (angedeuteter 4<sup>te</sup>-Wafer entfernt). Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

Evaluationsdesign I (Maske Spraykanal Düsen V8) für den einstufigen Ätzprozess mit Anbindung über Fluidports. Die Sägegräben an den Düsenöffnungen wurden entfernt und die Düsenöffnungen im Winkel  $W$  bis zur gegenüberliegenden Düse verlängert.

Während das Testdesign noch in einem zweistufigen Prozess mit zwei Ätztiefen für Düsen und Sägegräben realisiert wurde, werden hier alle Strukturen mit nur einer Ätztiefe erzeugt. Dies war notwendig, weil es nicht möglich war die Strukturkanten der ersten Ätzung während der zweiten DRIE-Ätzung vollständig zu schützen und es zu Anätzungen kam. Auf die tiefe Anschlussebene kann nun verzichtet werden, weil keine Glaskapillaren mehr verwendet werden, die in den Düsenchip eingeklebt werden müssen. Stattdessen werden Fluidports von oben auf die fertige Düse gepresst und binden die Düse über eine Bohrung im Glas an.

Da die Düsen des Evaluationsdesigns I bis zu einem Überdruck von 6 bar problemlos Medium ansaugen und versprühen, werden alle Düsen einer genaueren Charakterisierung unterzogen. Zuerst werden allgemeine Sprüheigenschaften wie erzeugte Linienbreite, Tröpfchengrößenverteilung und Homogenität der Beschichtung mit verdünntem Photolack vermessen (siehe Kapitel 4.2 und 4.3). Auf Grundlage dieser Ergebnisse soll eine Vorauswahl für weitere Versuche mit organischen Halbleitern getroffen werden.

Grundlage für die Unterpunkte 5.3.2 und 5.3.3 stellen gesprühte Linien in einem Abstand von 5 cm zum Substrat bei unterschiedlicher Verfahrensgeschwindigkeit der Düse dar. Damit sich eine

deutliche Sprühlinie ausbildet, werden diese Linien fünfmal abgefahren. Zusätzlich wird eine Sprühlinie nur einfach und bei maximaler Geschwindigkeit von  $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  gesprüht. Die unterschiedlichen Parameter werden verwendet, um Düsen mit hohem und niedrigem Medienverbrauch gleichermaßen evaluieren zu können. Zudem wird die einfach gesprühte Linie im Unterpunkt 5.3.5 zur Inspektion und Analyse der Tröpfchengrößen verwendet. Als Sprühdruck werden 5 und 6 bar verwendet.

Zur Auswertung von Schichtdicke und Linienbreite werden die Sprühlinien quer zur Verfahrungsrichtung im Profilometer vermessen und darauf das in 8.5.2 angegebene Makro angewandt. Dabei wird die Linienbreite relativ zur Höhe bestimmt, indem der kleinste Bereich identifiziert wird, der mindestens 80 % des Integrals über die Messlinie enthält. Es hat sich gezeigt, dass dieser Prozentsatz zu einer stabilen Erkennung der Linienbreite führt und Spitzen durch getrocknete Partikel weitestgehend ignoriert werden (siehe 4.3 und Abbildung 16 zur Diskussion dieses Effekts).

### 5.3.2 Schichtdicken

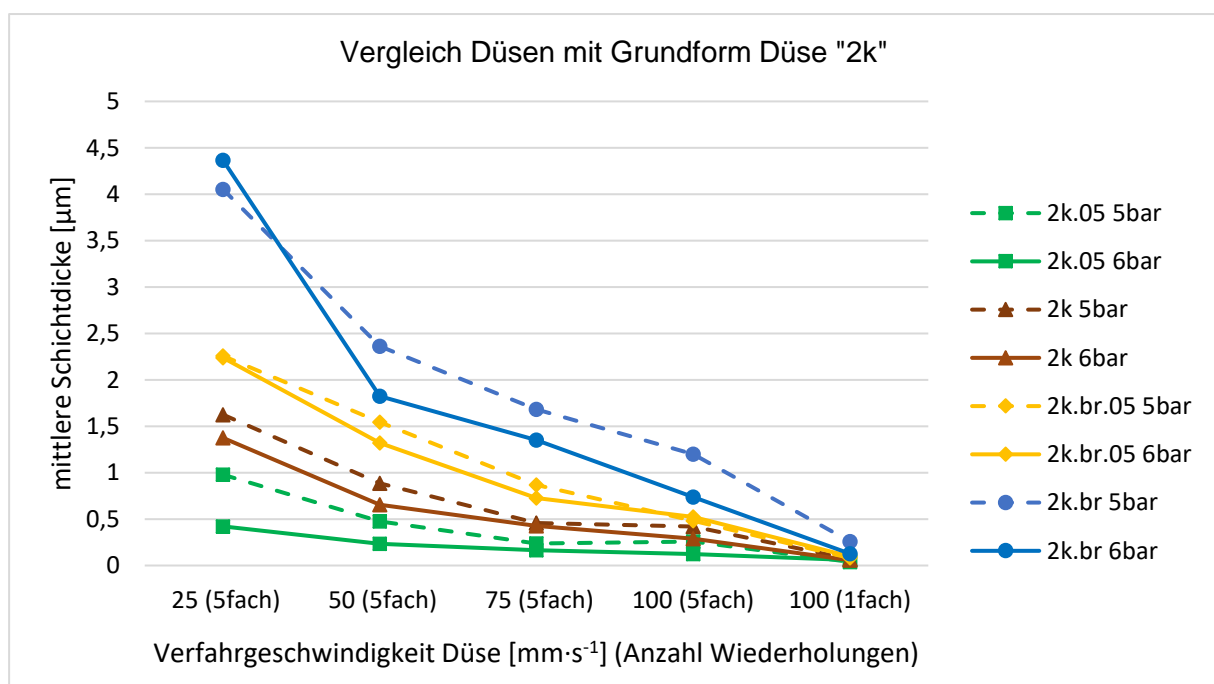


Abbildung 31. Mittlere Schichtdicken für Variationen der Düse „2k“. Es werden nach 4.3.3 Linien mit Verfahrensgeschwindigkeiten von 25 bis  $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  gesprüht.

Für die Variationen der Düse „2k“ zeigt sich in Abbildung 31, dass die erzeugte mittlere Schichtdicke mit der Medienkanalbreite und der Düsenöffnungsbreite steigt. Bei einem verringerten Leitgasdruck von 5 bar zeigt sich für nahezu alle Messpunkte eine erhöhte Schichtdicke, was darauf hindeutet, dass die Abscheiderate in diesem Design nicht weiter mit dem Druck steigt und sich die Ansaugung durch steigenden statischen Druck verringert. Eine hohe Abscheiderate kann für einen schnellen Prozess förderlich sein, für die Prozessführung und genaue Abscheidung sehr dünner Schichten ist sie aber eventuell sogar hinderlich. Zudem kann ein hoher Leitgasdruck auch eine stärkere Zerstäubung des versprühten Mediums und

damit eine größere Homogenität in Tröpfchengrößenverteilung und Schicht bedeuten. Dies wird in der Folge noch weiter diskutiert. Eine Wertung der Daten der nachfolgenden Kapitel und die Auswahl eines Düsentyps zur Herstellung von Photodioden erfolgt im Unterpunkt 5.3.8.

Während für die Variationen der Düse „4“ in Abbildung 32 die mittlere Schichtdicke ebenfalls mit der Medienkanalbreite steigt, so ist kein eindeutiger Zusammenhang mit der Düsenöffnungsweite oder dem Leitgasdruck zu erkennen. Man könnte argumentieren, dass die Reduktion der Verengungsweite bei der Düse „4.br.05“ zu einer Verstärkung des Venturi-Effekts führt, welcher die Abscheiderate auch bei einer Erhöhung von 5 auf 6 bar noch steigert.

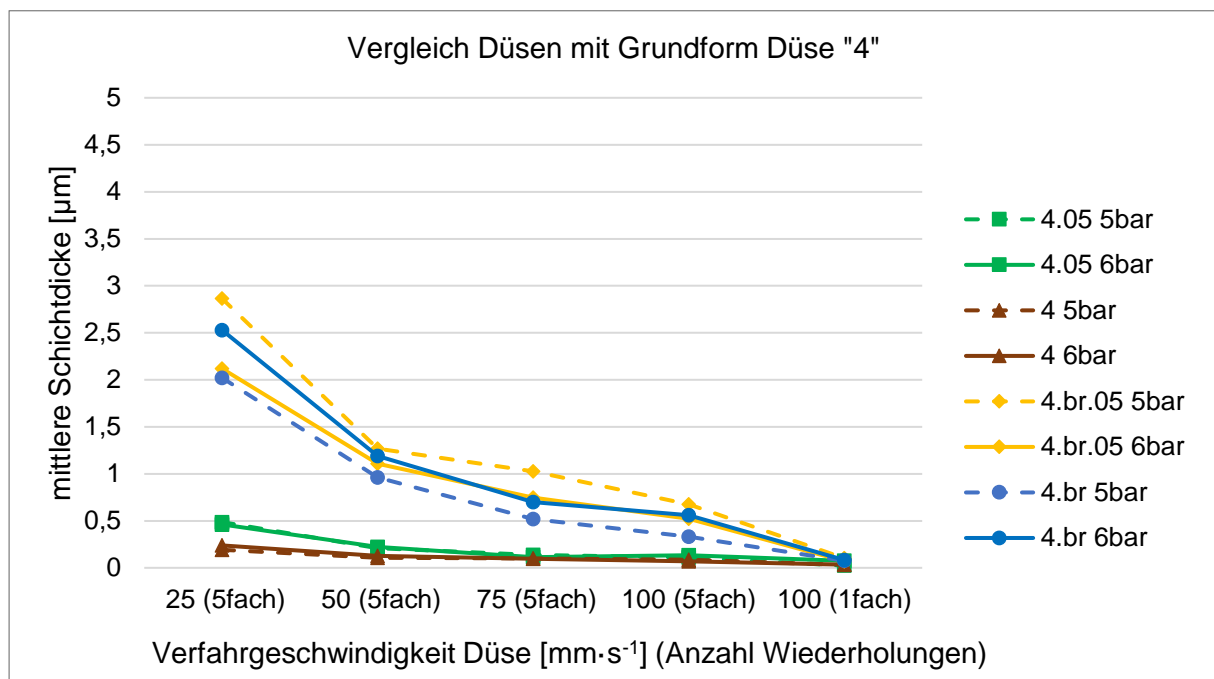


Abbildung 32. Mittlere Schichtdicken für Variationen der Düse „4“. Es werden nach 4.3.3 Linien mit Verfahrensgeschwindigkeiten von 25 bis 100 mm·s<sup>-1</sup> gesprüht.

In beiden Designs, besonders deutlich aber für die Abarten der Düse „4“, zeigen Düsen mit breiter Medienzuführung die höchste Abscheiderate, was sich auch in der ausgebildeten Schicht und der Restlösemittelkonzentration unter anderem in Kapitel 5.3.4 zeigen wird.

### 5.3.3 Linienbreite und Rauheit

Die Linienbreiten für alle mehrfach gesprühten Linien liegen in einem Bereich von 8 mm ± 2 mm und es lassen sich keine Unterschiede zwischen Sprühdruk oder Verfahrensgeschwindigkeit erkennen. Lediglich die einfach gesprühten Linien weichen ab und zeigen eine erhöhte Schwankung. Dies ist vermeintlich bedingt durch die sehr geringe Schichtdicke und dem relativ dazu größeren Fehler bei der Integration zur Bestimmung der Sprühlinienbreite.

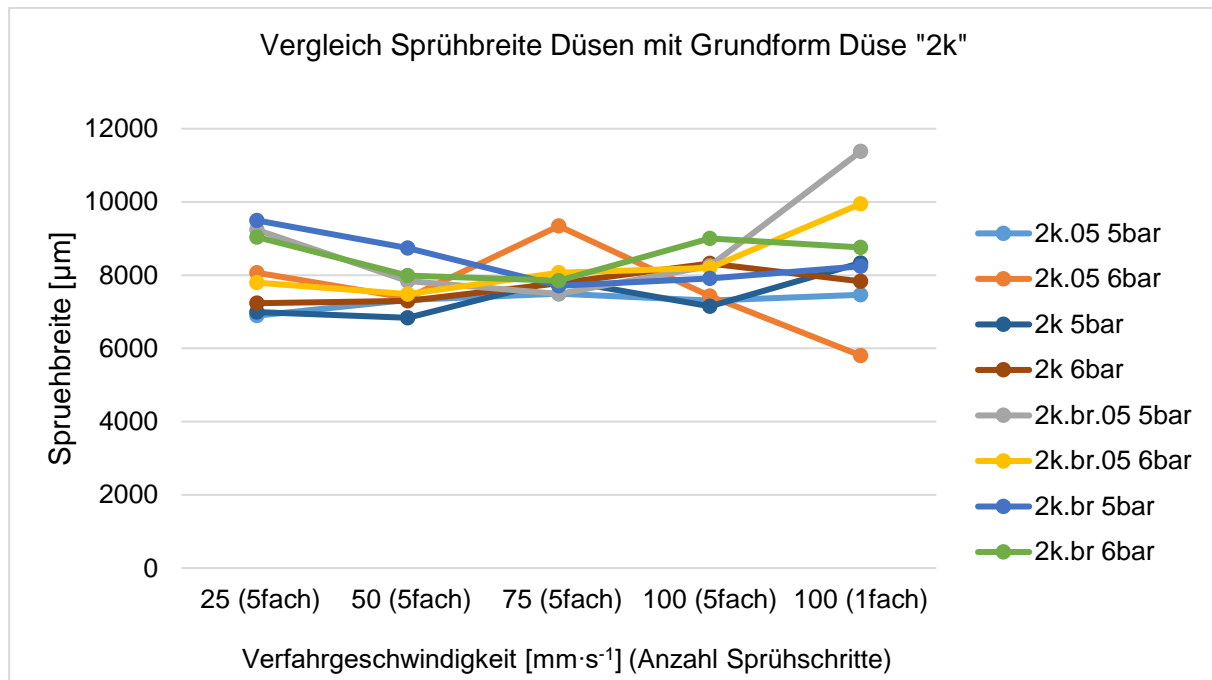


Abbildung 33. Sprühbreiten der Abarten von Düse „2k“ des Evaluationsdesigns I bei unterschiedlichen Verfahrensgeschwindigkeiten. Die Sprühbreite wird über das Makro unter 8.5.2 relativ zum Integral der Sprühlinie ausgewertet.

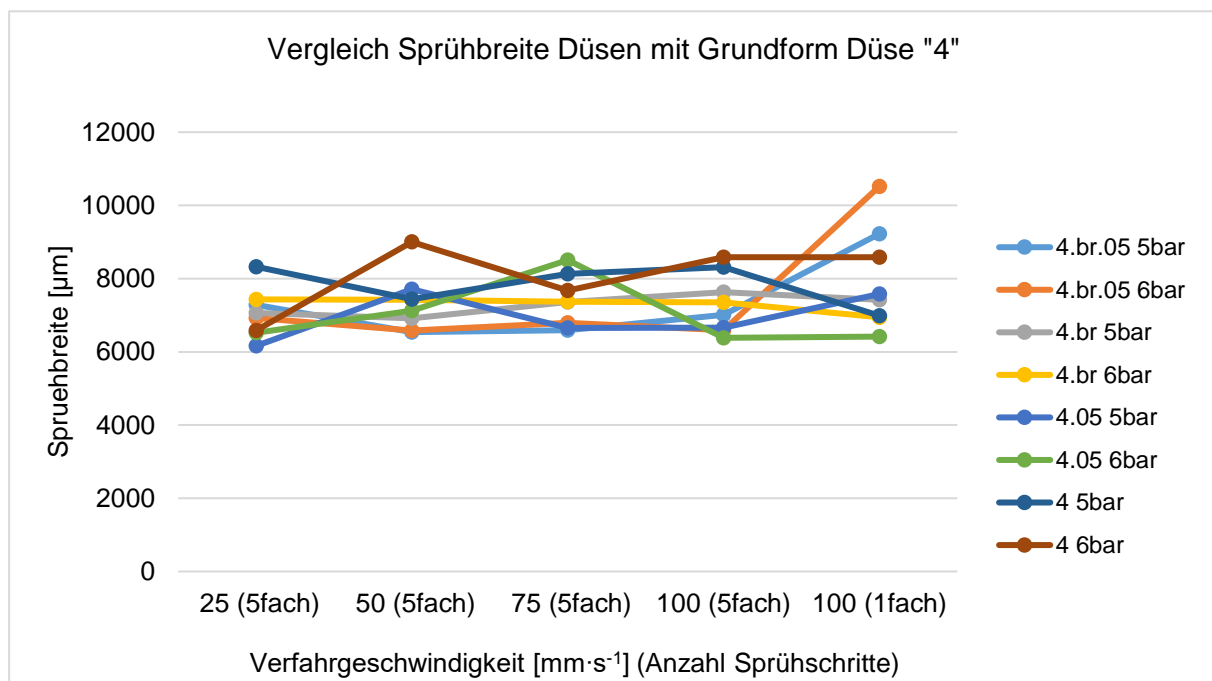


Abbildung 34. Sprühbreiten der Abarten von Düse „4“ des Evaluationsdesigns I bei unterschiedlichen Verfahrensgeschwindigkeiten. Die Sprühbreite wird über das Makro unter 8.5.2 relativ zum Integral der Sprühlinie ausgewertet.

Die Variationen der Düse „4“ zeigen mit einem Mittelwert von 7,4 mm eine im Vergleich zu den Abarten der Düse „2k“ (8,0 mm) leicht niedrigere Sprühbreite. (Konfidenzintervall 95 %, p=0,005). Bei einem Sprühabstand von 5 cm ergibt sich ein mittlerer Öffnungswinkel des Sprühstrahls von etwa 10 °. Das Sprühraster für spätere Flächenbeschichtungen sollte unter-

halb der Sprühbreite liegen, um eine vollflächige Beschichtung ohne Fehlstellen zu gewährleisten. Ergebnisse nach der Methode in 4.3.2 bestätigen Öffnungswinkel in dieser Größenordnung, werden aber nicht dargestellt, da sie keinen zusätzlichen Mehrwert bringen.

Als ein wesentliches Merkmal zur Unterscheidung und Auswahl der Düsen soll die Rauheit der abgeschiedenen Linien dienen. Dazu sollen arithmetischer Mittenrauwert  $R_a$  und quadratische Rauheit  $R_q$ , welche auch als RMS-Rauheit (engl.: **r**oot **m**ean **s**quare roughness) bezeichnet wird, bestimmt werden. Wie in 4.3.4 erläutert, werden die Werte innerhalb der Sprühlinienbreite zur Berechnung verwendet und in einer zweiten Berechnung validiert. Für die Validation werden Werte über dem Mittelwert an diesem gespiegelt. Das erlaubt Werte unterhalb der Substratoberfläche und verhindert, dass unbeschichtete Bereiche die gemessene Rauheit unerkannt positiv beeinflussen. Es werden sowohl direkt berechnete Rauheiten als auch die Werte nach der Spiegelung angegeben. In Abbildung 35 werden die minimalen Rauheiten der verschiedenen Datensätze jeder Düse verglichen, die bei verschiedenen Sprühgeschwindigkeiten von 25 bis 100  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  erreicht werden. Es werden die minimalen Werte verwendet, um die besten Parametersätze für die unterschiedliche Düsen zu vergleichen. So kommt es zum Beispiel bei Düsen mit hohem Mediendurchsatz und bei langsamer Verfahrensgeschwindigkeiten zu sehr feuchten Schichten, die durch den Sprühstrahl verblasen werden. Dies kann gemessene Welligkeit Rauheit negativ beeinflussen. Für eine solche Düse würde man also eine höhere Verfahrensgeschwindigkeit wählen als für Düsen mit besonders geringem Durchsatz.

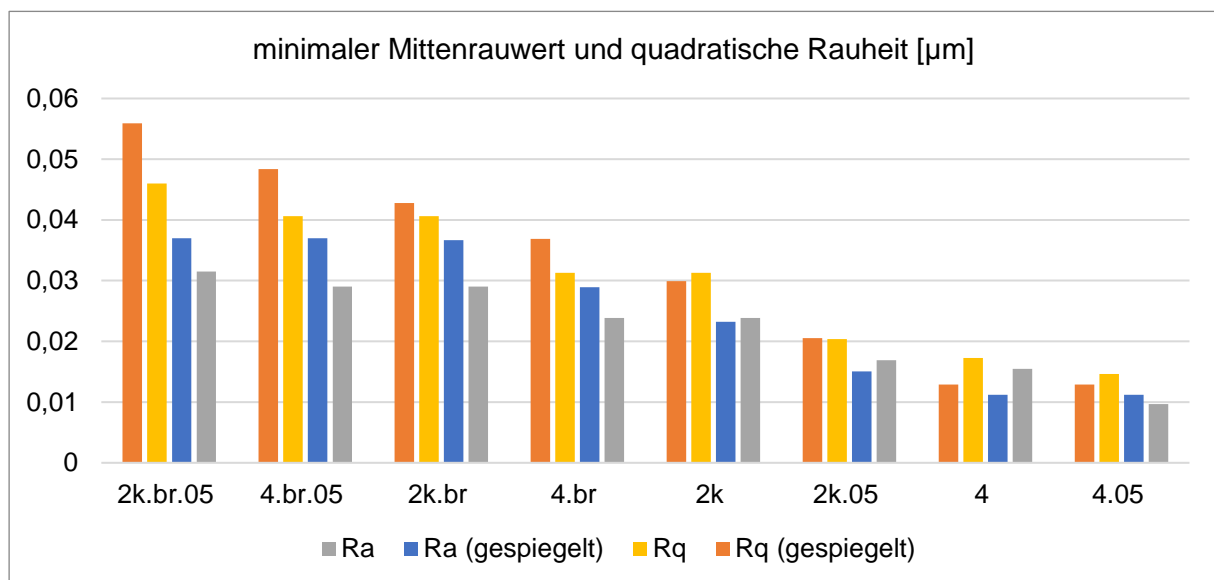


Abbildung 35. Dargestellt sind der minimale Mittenrauwert  $R_a$  und die minimale quadratische Rauheit  $R_q$  für die Düsen des Evaluationsdesigns I. Zusätzlich sind zur Validation berechnete Rauheiten angegeben, bei denen Ausschläge nach oben am Mittelwert nach unten gespiegelt werden, um Einflüsse von unbeschichteten Bereichen aufzuzeigen.

Es zeigen sich geringe Rauheiten für Düsen ohne breiten Medienkanal („br“) und hier im Speziellen für die Düsen „4“ und „4.05“ (mit schmalerer Düsenöffnungsbreite  $D$ ). Auch wenn Unterschiede zwischen den eigentlichen Datensätzen und den gespiegelten Werten erkennbar sind, so ist die Tendenz in allen Fällen gleich. Der Fehler durch nicht beschichtete Bereiche scheint hier nicht zu dominieren.

### 5.3.4 Sprühbilder

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Tröpfchengröße und des Mediendurchsatzes auf ab-geschiedene Schichten organischer Halbleiter anhand von Mikroskopbildern diskutiert wer-den. Während vorab für alle Düsen dieses Maskendesigns Versuche mit verdünntem Photo-lack gemacht wurden, so werden für die nun gezeigten Mikroskopbilder organische Halbleiter-Lösungen der Zusammensetzung P3HT:PCBM:CB (Massenanteile: 1:0,75:98,25) versprüht, wie sie auch bei der Herstellung organischer Photodioden zum Einsatz kommen.

Es zeigt sich, dass bei Düsen mit hohem Mediendurchsatz der Restlösemittelgehalt in der Schicht noch sehr hoch ist und es zu einem Verfließen der organischen Halbleiterlösung kommt. Beispielhaft sind Bereiche einer Sprühlinie der Düse „2k.br“ in Abbildung 36 darge-stellt. Die getrockneten Randbereiche der großen Tröpfchen werden nicht vollständig aufge-löst, sind deutlich sichtbar und überragen die restliche Schicht um mehrere hundert Nanome-ter. Eine Erhöhung des Leitgasdrucks scheint zu einer stärkeren Zerstäubung des Sprühme-diums zu führen und reduziert die Größe der verbleibenden Tröpfchenhüllen. Es kann auch sein, dass Tropfen, die sich an der Düsenöffnung bilden, bei einem höheren Leitgasdruck in größerer Frequenz abreißen und somit im Mittel kleiner werden.

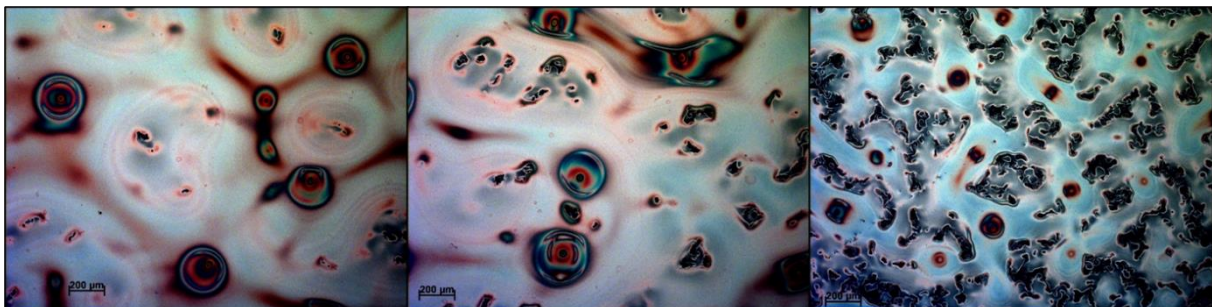


Abbildung 36. Gesprühte Schichten der PCBM:P3HT:CB Lösung mit der Düse „2k.br“ bei 5, 6 und 7 bar (v. links). Die angehärteten Hüllen der großen Tröpfchen werden mit höherem Leitgasdruck et-was kleiner und das Verfließen ist vermutlich wegen einer geringeren Restlösemittelkonzentration ver-mindert.

Die Höhenbilder in Abbildung 37 werden von den in Abbildung 36 gezeigten Schicht bei 6 bar und 7 bar im Profilometer erzeugt und zeigen die unterschiedliche Ausprägung der dargstell-ten gehärteten Tröpfchenhüllen.



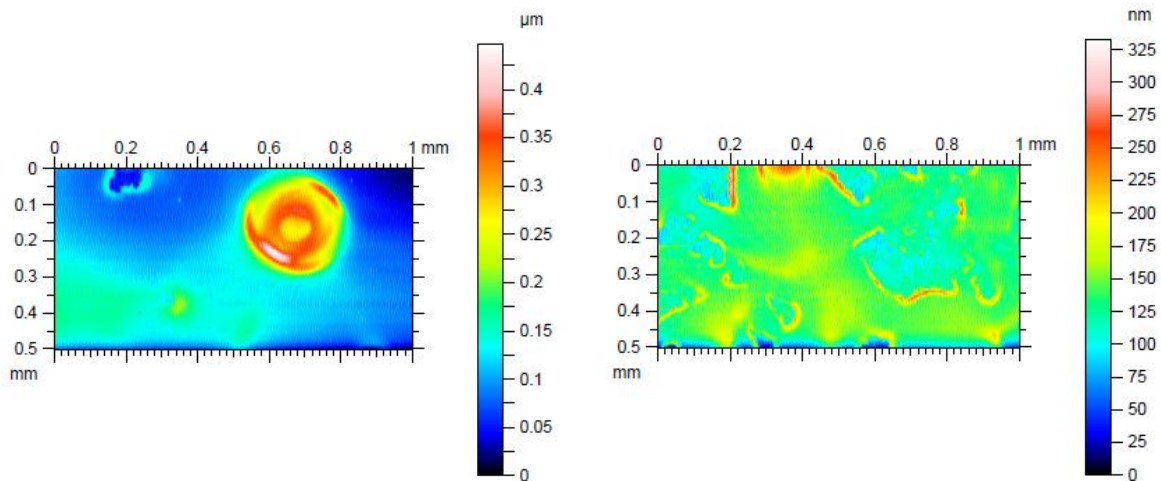


Abbildung 37. Es sind zwei Ausschnitte der Schichten bei 6 und 7 bar (v. links) aus Abbildung 36 dargestellt. Diese werden am Profilometer vermessen, sodass links eine gehärtete Hülle eines Tröpfchens erkennbar wird, der die Schicht deutlich überragt. Stattdessen zeigt sich rechts ein etwas homogeneres Bild. Vermutlich da kleinere Tröpfchen auf das Substrat treffen und damit kleinere Tröpfchenhüllen verbleiben.

Wenngleich Schichten mit hoher Abscheiderate wie in Abbildung 36 sehr homogene, ineinander verflozene Teilbereiche zeigen und dort eine geringe Anzahl an Fehlstellen und potenziell kleine Dunkelströme erwarten lassen, so sieht man in Abbildung 37 große Höhenunterschiede, die zu Kurzschlüssen oder geringerer Photonenausbeute führen können. Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 50 °C wurde getestet, um das Verfließen des Mediums auf dem Substrat zu verbessern. Stattdessen scheint die beschleunigte Anhärtung der Tröpfchenhüllen in der Flugphase zu überwiegen, sodass beobachtete angehärtete Tröpfchenhüllen zwar etwas kleiner werden, aber sich deutlicher abgrenzen und Restlösemittelkonzentration und Verfließen reduziert ist.

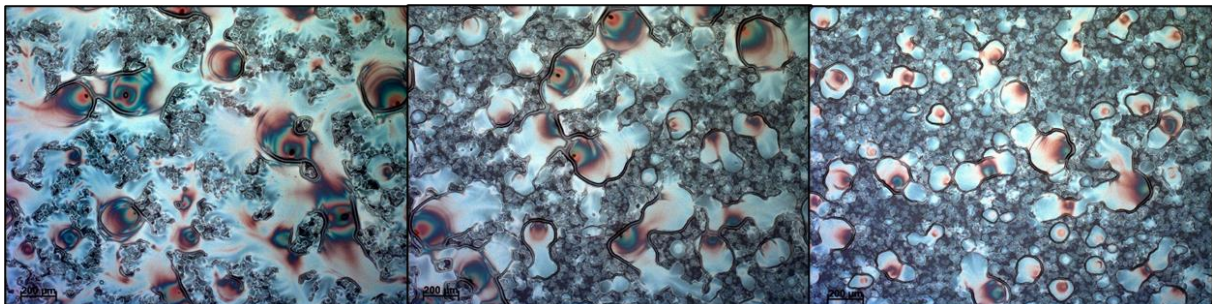


Abbildung 38. Gesprühte Schichten der PCBM:P3HT:CB Lösung mit der Düse „2k.br“ bei 5, 6 und 7 bar (v. links). Das Substrat wird bei Beschichtung auf 50 °C gehalten. Die erhöhte Temperatur bewirkt vermutlich eine verstärkte Verdampfung bereits in der Flugphase, sodass sich die gehärteten Tröpfchenhüllen auf dem Substrat kleiner darstellen. Auf dem Substrat ist die Ausprägung des Verfließens trotz temperaturbedingt vermeintlich geringerer Viskosität bei 50 °C reduziert. Ursächlich kann ein bereits reduzierter Restlösemittelgehalt oder ebenfalls beschleunigtes Verdampfen auf dem Substrat sein.

Im Vergleich zu Düsen mit hohem Mediendurchsatz, erzeugen Düsen mit geringem Mediendurchsatz sehr viel kleinere Tröpfchen und Schichten mit geringerem Restlösemittelgehalt, sodass das Verfließen der Lösung auf dem Substrat nicht mehr sichtbar ist. Beispielhaft ist das für die Düse „4.05“ in Abbildung 39 dargestellt.

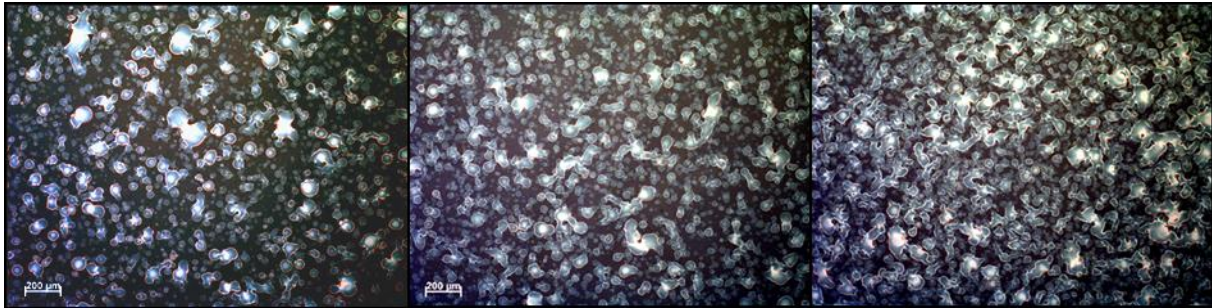


Abbildung 39. Diese Mikroskopbilder zeigen gesprühte Schichten der PCBM:P3HT:CB Lösung mit der Düse „4.05“ bei 5, 6 und 7 bar (v. links).

Dieses Sprühbild entspricht im Wesentlichen dem in anderen Veröffentlichungen üblichem Sprühbild bei über Chlorbenzol aufgetragenen organischen Halbleitern [61], wenngleich sich hier noch keine ganzflächige Schicht ausbildet.

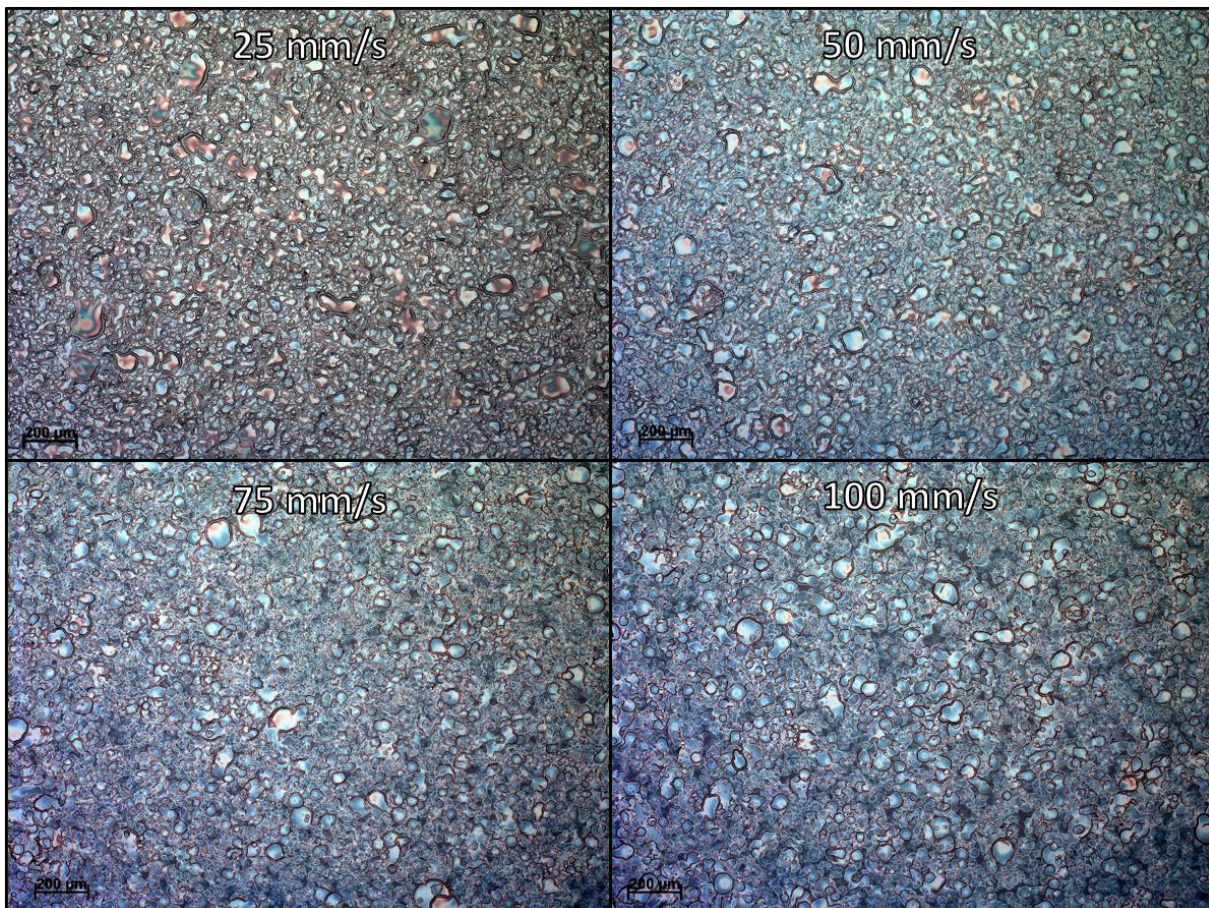


Abbildung 40. Über Mehrfachbeschichtung (5x) gesprühte Schichten mit der Mikrosprühdüse „4.05“ bei unterschiedlichen Verfahrensgeschwindigkeiten. Es ist optisch kein wesentlicher Einfluss der Verfahrensgeschwindigkeit erkennbar. Eine geringere Verfahrensgeschwindigkeit erhöht allerdings die Gesamtverweildauer über dem Substrat und somit die Schichtdicke bei ansonsten gleichen Sprühparametern, wie unter anderem bereits in 5.3.2 dargestellt wurde.

Um eine ausreichende Schichtdicke und eine vollflächige Beschichtung sicherzustellen, ist für solche Düsen eine Mehrfachbeschichtung oder eine geringere Verfahrensgeschwindigkeit sinnvoll. Abbildung 40 zeigt Schichten, die über eine fünffache Beschichtung mit verschiedenen

Verfahrgeschwindigkeiten hergestellt werden. Neben einer dichten Überlagerung feiner Tröpfchen sind einzelne größere Tröpfchen sichtbar, die entweder schlicht durch größere Tröpfchen verursacht werden oder zuletzt aufgetroffene Tröpfchen darstellen, die sich aufgrund der bestehenden Topographie stärker verteilen und leichter sichtbar sind.

### 5.3.5 Tröpfchengröße

Die Tröpfchengröße wird bei verschiedenen Leitgasdrücken für alle Düsen bestimmt, indem – wie in Kapitel 4.2 gezeigt – die getrockneten Tröpfchen am Mikroskop vermessen werden. Bei Düsen mit zu hohem Mediendurchsatz und hoher Restlösemittelkonzentration (v. a. bei Düsen mit breiter Medienzuführung (Zusatz „br“)) ist dies leider nicht möglich, da die Lösung auf dem Substrat zu stark ineinander verfließt, wie beispielhaft in Abbildung 41 gezeigt.

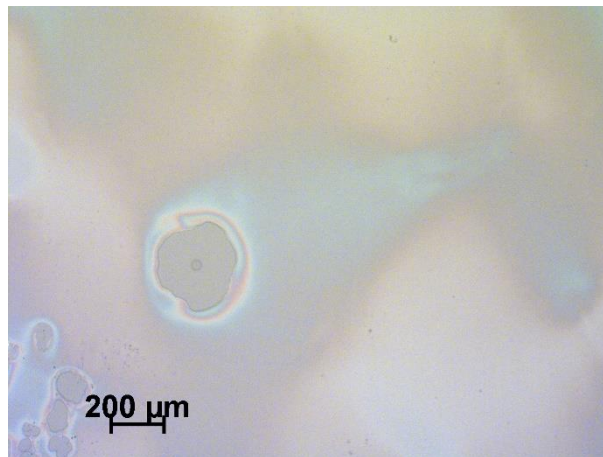


Abbildung 41. Diese Abbildung zeigt eine Schicht verdünnten Photolacks abgeschieden mit der Düse „2k.br.05“ bei maximaler Verfahrgeschwindigkeit ( $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) und einfacher Beschichtung. Es sind nur kleine Bereiche ohne Beschichtung zu erkennen, sodass für diese Düse keine Bestimmung der Tröpfchengröße möglich ist.

Von den acht Düsen des Evaluationsdesigns I zeigen nur die Düsen „4“ und „4.05“ in diesen Versuchen bei allen Drücken einen ausreichend geringen Mediendurchsatz, um ausgewertet zu werden. Da die Verteilung der getrockneten Tröpfchen nur positive Werte annehmen kann und somit einseitig bei  $0 \mu\text{m}$  begrenzt ist, zeigt eine Näherung über eine logarithmische Normalverteilung die besten Ergebnisse. Es werden der geometrische Erwartungswert und die geometrische Varianz der Lognormalverteilungen verglichen.

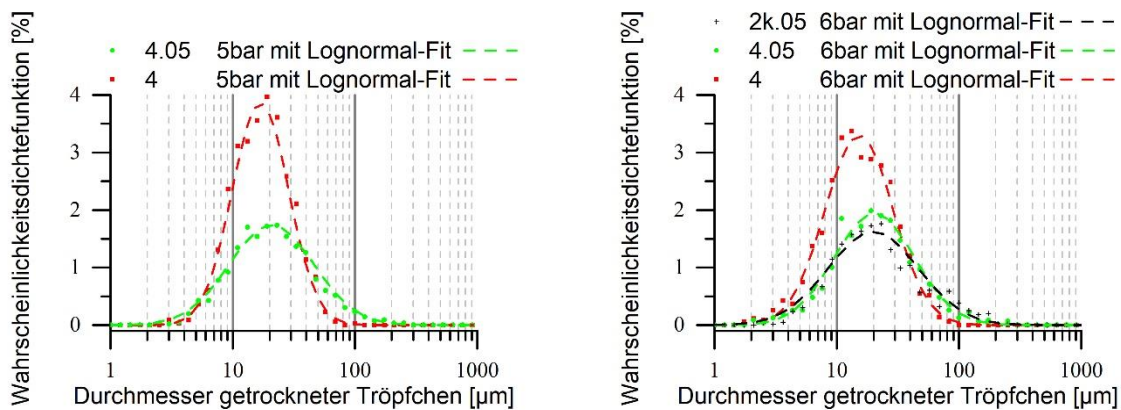


Abbildung 42. Gezeigt sind die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der getrockneten Tröpfchendurchmesser für die Düsen des Evaluationsdesigns I mit Lognormal-Näherung. Links sind die Ergebnisse der Düsen „4“ und „4.05“ bei einem Leitgasdruck von 5 bar gezeigt, rechts die Ergebnisse dieser Düsen und der Düse „2k.05“ bei 6 bar. Die getrockneten Tröpfchen anderer Düsen (oder der Düse „2k.05“ bei 5 bar) waren auch bei höchster Verfahrensgeschwindigkeit durch Überlagerung und Schichtbildung nicht am Mikroskop bestimmbar.

Neben den Düsen mit breiter Medienzuführung, zeigten auch die Düsen „2k“ und „2k.05“ aufgrund von Überlagerung und Schichtbildung keine oder nur teilweise am Mikroskop auswertbare Sprühbilder. Die Auswertung der restlichen Ergebnisse zeigt sehr vergleichbare Resultate bei 5 und 6 bar Leitgasdruck für die Düsen „4“ und „4.05“. Die Düse „4“ erzeugt dabei eine etwas geringere geometrische Varianz der Lognormal-Näherung und weniger große Tröpfchendurchmesser. Die Verteilung getrockneter Tröpfchen der Düse „2k.05“ ist bei 6 bar vergleichbar mit der Verteilung der Düse „4.05“. Die wesentlichen Parameter der Näherungsfunktionen sind in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5. Diese Tabelle zeigt Bestimmtheitsmaße und wesentliche Eigenschaften der Näherungen aus Abbildung 42.

	Korrigiertes Bestimmtheitsmaß $R_{adj}^2$	Geometrischer Erwartungswert $e^\mu$	Geometrische Varianz $e^{2\sigma}$
4 5 bar	98,87 %	22,37 µm	1,33 µm
4.05 5 bar	98,76 %	39,59 µm	1,91 µm
2k.05 6 bar	95,87 %	41,51 µm	2,09 µm
4 6 bar	98,84 %	23,10 µm	1,51 µm
4.05 6 bar	98,13 %	36,20 µm	1,78 µm

Mit den bisherigen Ergebnissen soll ein Düsentyp gewählt werden mit welchem im Folgenden organische Photodioden hergestellt werden. Es werden Düsen mit breiter Medienzuführung ausgeschlossen, da kein Weg gefunden wurde die Anhärtung der Tröpfchenhüllen und die resultierende Topographie zu vermeiden. Wie in Kapitel 5.3.3 gezeigt, erzeugen diese Düsen auch die höchsten Rauheiten dieser Maskenversion und eine geringe Schichthomogenität. Für

die Abscheidung dünner Schichten organischer Halbleiter sind diese Düsen damit weniger geeignet. Eine Rücksprache mit den Projektpaten ergab auch, dass eine Überlagerung kleiner Tröpfchen das von konventionellen Zweistoffzerstäubungsdüsen bekannte und gewünschte Schichtbild darstellt. Von den restlichen Düsen zeigen die Düsen „4“ und „4.05“, die sich nur in einer unterschiedlichen Länge der Verengung unterscheiden, die geringste Rauheit und die kleinsten Tröpfchengrößen. Für die Herstellung der Photodioden bei der Siemens Healthcare GmbH in Erlangen wird die Düse „4.05“ gewählt, da die Düse „4“ kurz vor den Versuchen beim Einbau in den Düsenhalter gebrochen war. Für die Düse „4.05“ werden weiterführende Untersuchungen der Tröpfchengröße mit organischer Halbleiterlösung und Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera durchgeführt. Diese sollen vor der Herstellung der Photodiode präsentiert werden. Wesentliche Teile der Ergebnisse der Kapitel 5.3.6, 5.3.7 und 5.3.8 sind Bestandteil unserer Veröffentlichung [30] und darin bereits publiziert.

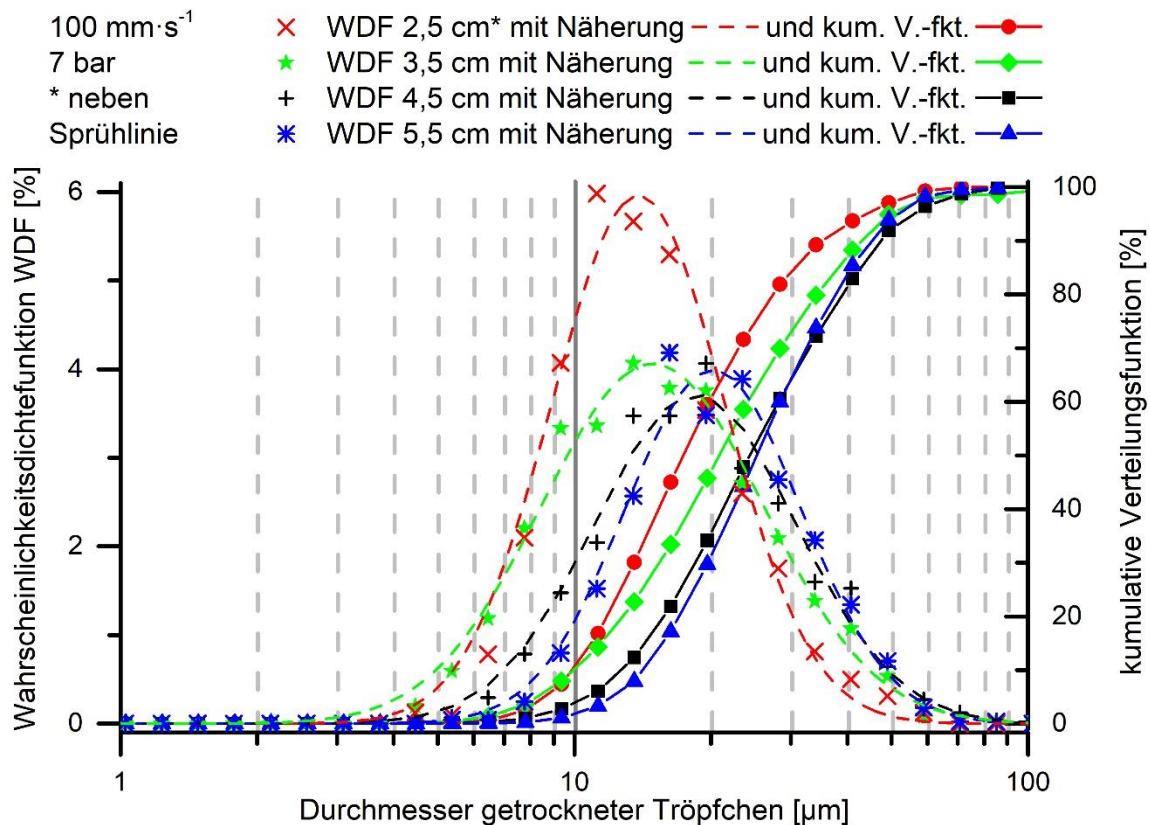


Abbildung 43. Verteilung getrockneter Tröpfchendurchmesser der Düse „4.05“ bei verschiedenen Abständen der Düse zum Substrat als Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen und kumulative Verteilungsfunktionen. Bei 2,5 cm Abstand ist die Überlagerung der Tröpfchen so dicht, dass in der Mitte des Sprühstrahls keine Bestimmung der Tröpfchen mehr möglich ist. Stattdessen werden Tröpfchen am Rand des Sprühstrahls ausgewertet.

Die Düse „4.05“ im Aufbau mit Fluidports erlaubt auch eine stabile Sprühfunktion bei einem erhöhten Leitgasdruck von 7 bar. Da sich ein erhöhter Leitgasdruck bei dieser Düse positiv auf die Verteilungsbreite der Tröpfchengröße auswirkt und die mittlere Tröpfchengröße reduziert, wird der Sprühdruk für die folgende Evaluierung entsprechend auf 7 bar erhöht.

Abbildung 43 zeigt die Verteilung der Durchmesser getrockneter Tröpfchen der Düse „4.05“ mit organischer Halbleiterlösung bei verschiedenen Abständen. Diese werden an einer Sprühlinie vermessen, welche mit  $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  in einer einfachen Beschichtung erzeugt wurde. Der Unterschied in den Erwartungswerten zu den Versuchen mit der Photolack-Lösung erschließt sich im Wesentlichen durch die unterschiedliche Zusammensetzung und den Lösemittelanteil der Sprühmedien. Der geometrische Erwartungswert nimmt mit dem Abstand der Düse zu.

Tabelle 6. Diese Tabelle zeigt Bestimmtheitsmaße und wesentliche Eigenschaften der Näherungen aus Abbildung 43. [\*] Der Datensatz bei 2,5 cm konnte aufgrund von dichter Überlagerung von Tropfen in der Mitte des Sprühstrahls nur am Rand des Sprühstrahls vermessen werden.

	Korrigiertes Bestimmtheitsmaß $R_{adj}^2$	Geometrischer Erwartungswert $e^{\mu}$	Geometrische Varianz $e^{2\cdot\sigma}$
4.05 7 bar 2,5 cm*	98,23 %	16,79 $\mu\text{m}$	1,21 $\mu\text{m}$
4.05 7 bar 3,5 cm	99,18 %	20,44 $\mu\text{m}$	1,37 $\mu\text{m}$
4.05 7 bar 4,5 cm	98,55 %	23,94 $\mu\text{m}$	1,29 $\mu\text{m}$
4.05 7 bar 5,5 cm	98,57 %	24,72 $\mu\text{m}$	1,22 $\mu\text{m}$

Mit der in Kapitel 4.2, Abbildung 12 gezeigten Umrechnung der getrockneten Tröpfchen in Volumen und der im Ausheizschritt (engl. annealing) vermeintlich vollständig verdampften Restlösemittelkonzentration, lässt sich die theoretische Tröpfchengröße am Düsenauslass vor Verdampfen des Lösemittels berechnen. Diese Korrelation wird für jeden Datensatz neu bestimmt. In Abbildung 44 sind die so aus den Daten in Abbildung 43 berechneten Tröpfchengrößen als Durchmesser bei kugelförmiger Tröpfchenform dargestellt. Im Gegensatz zum Durchmesser getrockneter Tröpfchen werden diese Daten als „feuchter“ Tropfendurchmesser bezeichnet, da in diesem theoretischen Zustand noch kein Lösemittel verdampft ist.

Da sich weiter ein Zusammenhang zwischen dem Abstand der Düse und dem Tröpfchendurchmesser zeigt, ist entweder von einer Agglomeration der Tröpfchen im Flug auszugehen oder von einem Einfluss der Restlösemittelkonzentration auf die Volumenmessung. Es ist vorstellbar, dass beim Verdampfen des Restlösemittels aus einer abgeschiedenen Schicht eine größere Topographie verbleibt als wenn das Lösemittel bereits während der Flugphase verdampft und die organischen Halbleiter bereits in einer verdichteten Form abgeschieden werden. Die Verteilung bei größtem Düsenabstand scheint dadurch am realistischsten.

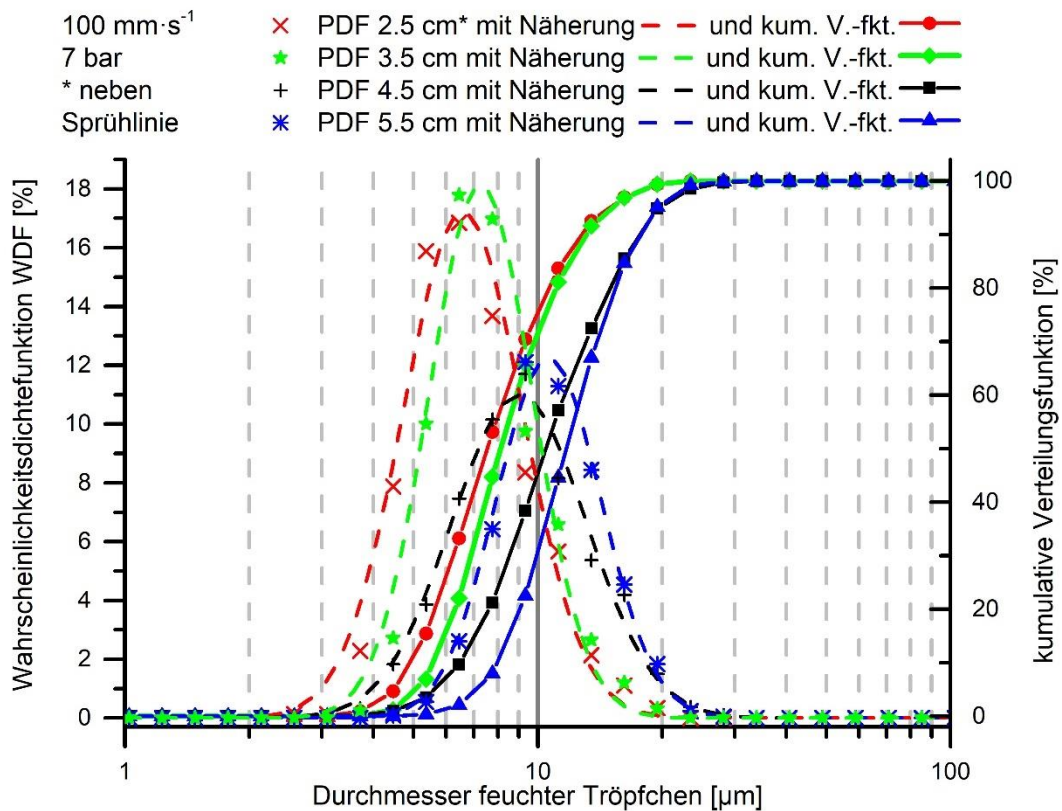


Abbildung 44. Repliziert von [30] und bearbeitet (ins Deutsche übersetzt). Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

Verteilung der berechneten, „feuchten“ Tröpfchendurchmesser beim Verlassen der Düse „4.05“ als Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen und kumulative Verteilungsfunktionen bei verschiedenen Abständen der Düse zum Substrat. Bei 2,5 cm Abstand ist die Überlagerung der Tröpfchen so dicht, dass dort keine Bestimmung der Tröpfchen mehr möglich ist. Stattdessen werden Tröpfchen am Rand des Sprühstrahls ausgewertet.

Tabelle 7 zeigt wiederum die wesentlichen Eigenschaften der lognormalen Näherungen.

Tabelle 7. Diese Tabelle zeigt Bestimmtheitsmaße und wesentliche Eigenschaften der lognormalen Näherungen aus Abbildung 44. [\*] Der Datensatz bei 2,5 cm konnte aufgrund von dichter Überlagerung von Tropfen in der Mitte des Sprühstrahls nur am Rand des Sprühstrahls gewonnen werden.

	Korrigiertes Bestimmtheitsmaß $R_{adj}^2$	Geometrischer Erwartungswert $e^\mu$	Geometrische Varianz $e^{2\sigma}$
4.05 7 bar 2,5 cm*	98,32 %	7,36 µm	1,12 µm
4.05 7 bar 3,5 cm	98,09 %	7,92 µm	1,09 µm
4.05 7 bar 4,5 cm	99,06 %	10,37 µm	1,15 µm
4.05 7 bar 5,5 cm	98,41 %	11,58 µm	1,09 µm

### 5.3.6 Vergleich von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen einer mechanischen Zweistoffzerstäubungsdüse mit einer Mikrosprühdüse

Um ein besseres Verständnis für die Sprühfunktion der Mikrosprühdüsen im Vergleich zu konventionellen Düsen zu gewinnen, werden Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera gemacht und in den folgenden Einzelbildern dargestellt. In den digitalen Versionen dieser Arbeit sind auch die kurzen Videosequenzen hinterlegt, aus denen diese Bilder entnommen wurden. Die Internetverknüpfungen dazu finden sich auch in 8.4. Aufgrund der unsteten Natur der zu zeigenden Sprühfunktion und technischen Limitationen bei der Darstellung mikroskopischer Tropfen bei hoher Geschwindigkeit ist die Betrachtung dieser kurzen Aufnahmen zum besseren Verständnis ratsam.

Zuerst werden Ergebnisse der Mikrosprühdüsen mit dem Lösemittel Isopropanol (2-Propanol) als Sprühmedium für verschiedene Düsen dargestellt. Es wird dabei je eine Drauf- und eine Seitenansicht abgebildet, welche aber nicht zeitgleich aufgenommen werden. Stattdessen werden zuerst alle Düse in der Seitenansicht dokumentiert und der Aufbau anschließend angepasst, um die Düsen in der Draufsicht zu untersuchen. Es wird versucht auf den Sprühstrahl oder sich bildende Tropfen zu fokussieren. Da die Tiefenschärfe aber stark begrenzt ist, bewegen sich die Tröpfchen des Sprühstrahls immer wieder aus der Fokusebene heraus und teilweise auch wieder hinein. Der Sprühstrahl erfolgt im Bild immer nach rechts, teilweise ist aber auch die Spiegelung des Sprühstrahls in der Oberfläche der Düse erkennbar und man meint auch einen Sprühstrahl nach links zu erkennen. Die Sprühfunktion wird von einem bis sieben Bar dokumentiert, um den Einfluss des Leitgasdrucks diskutieren zu können. Da sich die Sprühfunktion und -ausprägung z. B. in der Frequenz unterscheiden, kann eine einzelne Übersicht im Gegensatz zur Videoaufnahme nur bedingt repräsentativ sein. Der dargestellte Messbereich von etwa 1 mm x 1,1 mm wird alle 20  $\mu$ s aufgenommen (50 kfps) und in den Aufnahmen mit 30 fps wiedergegeben. Die Erkenntnisse werden für jeden Düsentyp kurz zusammengefasst.

#### 4.br

Besonders bei niedrigen Drücken sind in den Seitenansichten der Abbildung 45 Tropfen über und unter dem Düsenauslass erkennbar, die sich vermeintlich durch austretendes Medium bilden. Die sichtbare Sprühfunktion ist im Wesentlichen auf Abrisse dieser Tropfen begrenzt, welche mit steigendem Druck höherfrequenter werden und die Größe anhaftender Tropfen begrenzt. Es gibt keine Anzeichen dafür, dass sich im Sprühstrahl noch kleinere Tröpfchen befinden, die in diesen Ansichten nicht sichtbar sind. In den Draufsichten ist erkennbar, dass die beobachtete Abscheidung in einem Winkel von 15 bis 30 ° in Richtung des Medienkanals abweicht (im Bild nach unten).



1 bar		2 bar		5 bar		6 bar	
Seiten-ansicht	Draufsicht	Seiten-ansicht	Draufsicht	Seiten-ansicht	Draufsicht	Seiten-ansicht	Draufsicht
Seiten-ansicht	Draufsicht	Seiten-ansicht	Draufsicht	Seiten-ansicht	Draufsicht		
3 bar		4 bar		7 bar			

Abbildung 45. Diese Abbildung zeigt je zwei Einzelbilder aus kurzen Videosequenzen zur Düse „4.br“ für die Leitgasdrücke 1-4 bar und 5-7 bar. Die Videosequenzen sind über Microsoft OneDrive online verfügbar und in den digitalen Versionen mit den Einzelbildern verlinkt sowie unter 8.4 angegeben (Internetverbindung erforderlich).

4.05

Bei dieser Düse sammelt sich ebenfalls hauptsächlich über und unter dem Düsenauslass Medium an. Dies ist vor allem bei den Seitenansichten bei niedrigem Druck in Abbildung 46 gut erkennbar. Mit höherem Leitgasdruck steigt die Frequenz in der Medium sichtbar die Düse oder diese Tropfen verlässt und dabei die Größe der anhaftenden Tropfen sinkt. Im Vergleich zur Düse „4.br“ ist die Größe der anhaftenden Tropfen reduziert. Die Abscheiderichtung scheint in den Draufsichten nur leicht in Richtung des Medienkanals (im Bild nach unten) abgelenkt.

1 bar		2 bar		5 bar		6 bar	
Seiten-ansicht	Draufsicht	Seiten-ansicht	Draufsicht	Seiten-ansicht	Draufsicht	Seiten-ansicht	Draufsicht
Seiten-ansicht	Draufsicht	Seiten-ansicht	Draufsicht	Seiten-ansicht	Draufsicht		
3 bar		4 bar		7 bar			

Abbildung 46. Diese Abbildung zeigt zwei Einzelbilder aus kurzen Videosequenzen zur Düse „4.05“ mit den Leitgasdrücken 1-4 bar und 5-7 bar. Die Videosequenzen sind über Microsoft OneDrive online verfügbar und in den digitalen Versionen mit den Einzelbildern verlinkt sowie unter 8.4 angegeben (Internetverbindung erforderlich).

2k.br

Im Gegensatz zur Düse „4.br“ bilden sich bei dieser Düse Tropfen an allen vier Seiten neben dem Düsenauslass, wie in Abbildung 47 zu erkennen ist. Das Medium scheint ausgehend von

allen Tropfen geradlinig Richtung Substrat beschleunigt zu werden. Eine einseitige Ablenkung ist nicht erkennbar. Die Frequenz der Abrisse nimmt mit dem Leitgasdruck zu.

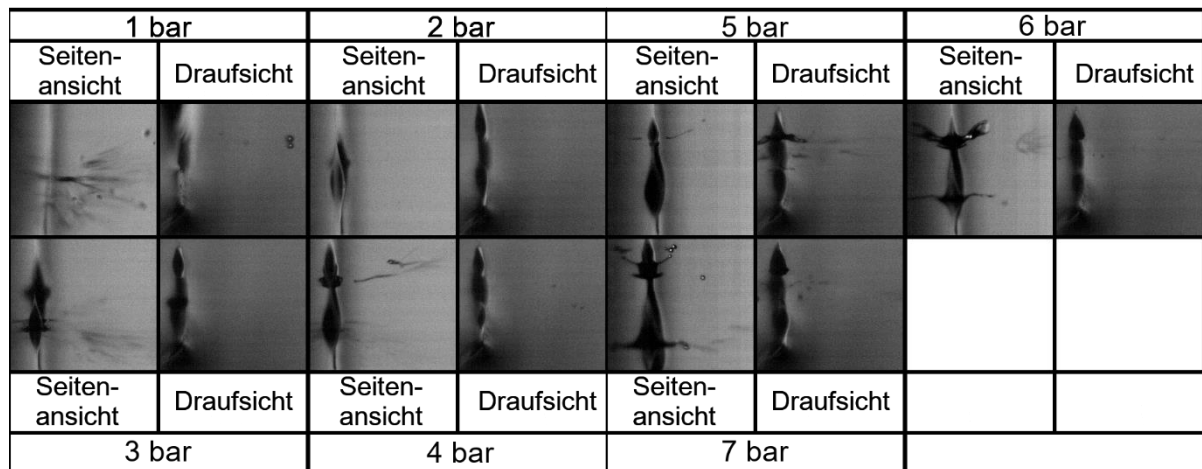


Abbildung 47. Diese Abbildung zeigt zwei Einzelbilder aus kurzen Videosequenzen zur Düse „2k.br“ mit den Leitgasdrücken 1-4 bar und 5-7 bar. Die Videosequenzen sind über Microsoft OneDrive online verfügbar und in den digitalen Versionen mit den Einzelbildern verlinkt sowie unter 8.4 angegeben (Internetverbindung erforderlich).

2k

Diese Düse zeigt nur bei einem und zwei Bar eine wesentliche Tropfenbildung um den Düsenauslass. Ab drei Bar scheint das Sprühmedium direkt aus dem Medienkanal in den Sprühstrahl überzugehen und sich dabei nur minimal Tropfen auszubilden. Bei höheren Leitgasdrücken ist in den Draufsichten eine deutlich einseitige Abscheidung in einem Winkel von 15 bis 30 ° in Richtung des Medienkanals (nach unten) erkennbar.

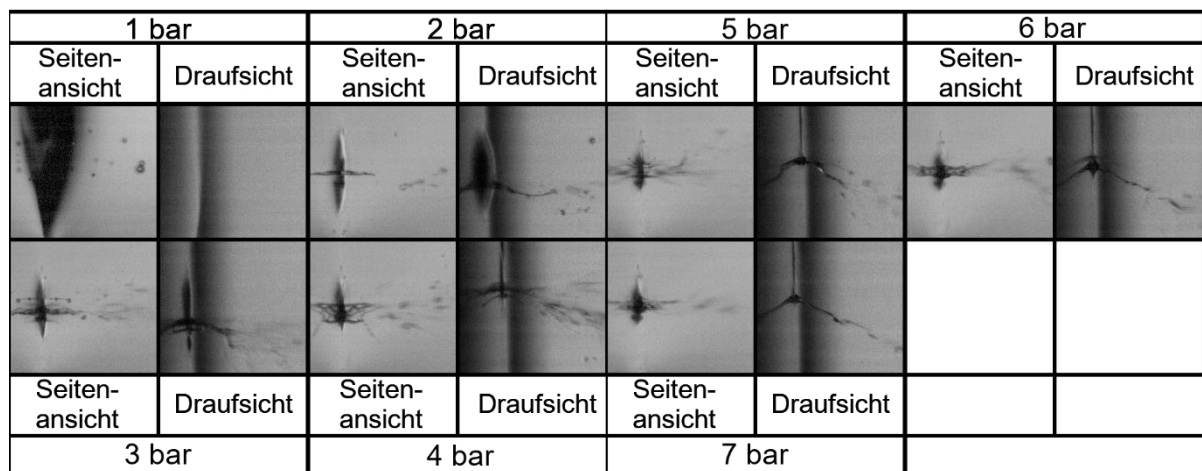


Abbildung 48. Diese Abbildung zeigt zwei Einzelbilder aus kurzen Videosequenzen zur Düse „2k“ mit den Leitgasdrücken 1-4 bar und 5-7 bar. Die Videosequenzen sind über Microsoft OneDrive online verfügbar und in den digitalen Versionen mit den Einzelbildern verlinkt sowie unter 8.4 angegeben (Internetverbindung erforderlich).

Die Versuchsergebnisse mit Isopropanol deuten darauf hin, dass Düsen mit breiter Medienzuführung zu einer stärkeren Tropfenbildung am Düsenauslass neigen. Es wird davon ausgegangen, dass größere Tropfen potenziell größere Abrisse zeigen und damit auch eine erhöhte

Tröpfchengröße und Schichtinhomogenität erzeugen. Dies stimmt mit den Ergebnissen in Kapitel 5.3.5 überein. Eine hohe mittlere Tröpfchengröße führt vermeintlich zu einer erhöhten Inhomogenität in der erzeugten Schichtdicke. Die Ergebnisse sollen für die Düse „4.05“ mit einer organischen Halbleiterlösung verifiziert und mit einer konventionellen Zweistoffzerstäubungsdüse verglichen werden.

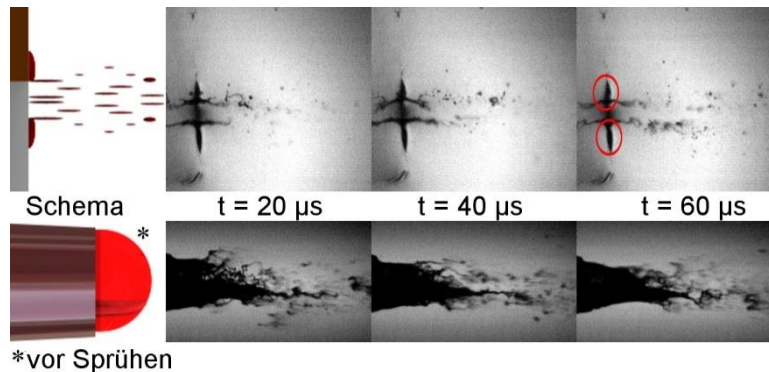


Abbildung 49. Repliziert von [30] und bearbeitet (ins Deutsche übersetzt). Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

Es sind jeweils Schemata und drei Einzelbilder der Seitenansichten mit einem zeitlichen Abstand von  $20 \mu\text{s}$  für die Mikrosprühdüse „4.05“ (oben) und eine konventionelle Zweistoffzerstäubungsdüse (unten) dargestellt. Der Leitgasdruck beträgt jeweils 7 bar. Die Ausprägung der Sprühfunktion mit Tropfen über und unter der Mikrosprühdüse ist mit den Ergebnissen mit Isopropanol vergleichbar. Die Zweistoffzerstäubungsdüse zeigt ein höherfrequentes Abreißen von Medium aus einer Art Tropfen, der sich um die Nadelspitze bildet, und eine deutlich höhere Abscheiderate. Verknüpfung der Videosequenzen (Internetverbindung erforderlich): [Zweistoffzerstäubungsdüse](#), [Mikrosprühdüse „4.05“](#), sowie unter 8.4.

Abbildung 49 zeigt eine schematische Darstellung einer Zweistoffzerstäubungsdüse (unten, Harder & Steenbeck, 0,15 mm Düsendurchmesser) mit Nadel und beispielhaft der Mikrosprühdüse „4.05“ während des Sprühvorgangs (oben). Zudem sind drei Aufnahmen der beiden Düsen mit einem zeitlichen Abstand von je  $20 \mu\text{s}$  dargestellt. Diese Einzelbilder sind Videosequenzen entnommen, zugeschnitten und zur besseren Darstellung gespiegelt worden. Die zugehörigen Videosequenzen sind in [30] veröffentlicht und die Internetverknüpfungen in der Beschriftung zu Abbildung 49 eingebettet. Der Aufnahmebereich beträgt in beiden Fällen 512 Pixel x 272 Pixel was etwa einem Bereich von 1,9 mm x 1 mm entspricht.

Abschließend zu den Untersuchungen mit der Hochgeschwindigkeitskamera, soll eine weitere Simulation der Mikrosprühdüse „4.05“ die Bildung von Medium am Düsenrand visualisieren. Die Simulation der Mikrosprühdüsen war zwar, wie in 5.1 erwähnt, nur sehr begrenzt erfolgreich, trotzdem ist hier gelungen die Bildung eines Tropfens auch in einer Simulation darzustellen. Abbildung 50 zeigt ein Einzelbild Videosequenz der Simulation, welche wiederum im Bild verlinkt und in 8.4 angegeben ist. Die Simulationsparameter finden sich in 8.2.10.

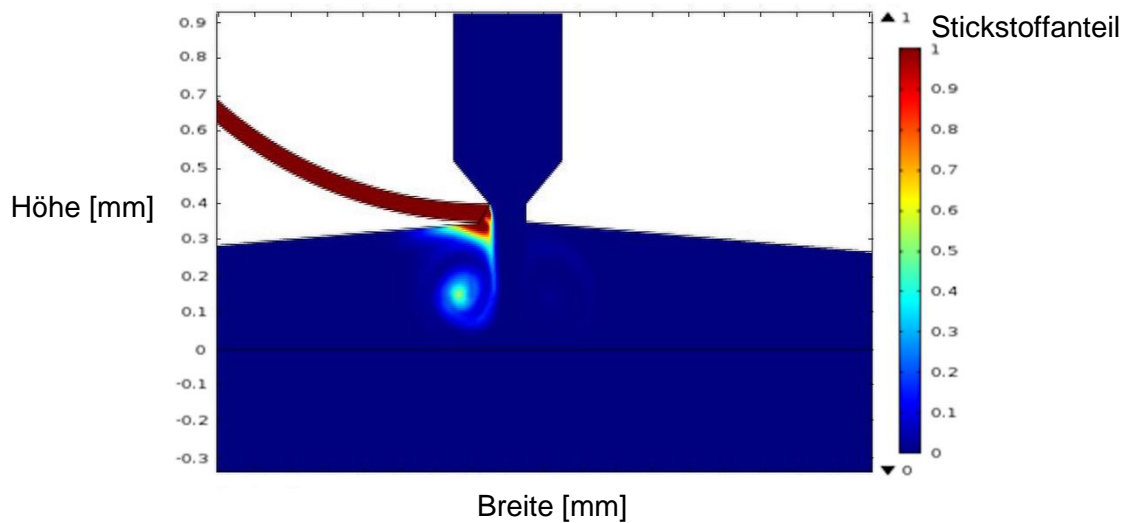


Abbildung 50. Ausschnitt aus einer simulierten Videosequenz der Düse „4.05“ beim Versprühen von Lösemittel. Es zeigt sich ein Tropfen, der sich auf der Seite der Medienzuführung bildet und von welchem Medium aus der Düsenöffnung beschleunigt wird. Die kurze Videosequenz der Simulation ist in den digitalen Versionen im Bild verlinkt. Zusätzlich ist die Verknüpfung in 8.4 angegeben.

Der dargestellte Tropfen unterscheidet sich etwas von den Beobachtungen mit der Hochgeschwindigkeitskamera, was aber aufgrund der Limitationen der Simulation zu erwarten war. Weiterhin werden in der Simulation nur die ersten Millisekunden des Sprühvorgangs gezeigt. Im weiteren Verlauf ist es wahrscheinlich, dass sich auch größere Tropfen bilden und Material durch die Strömung auch an andere Bereiche der Düsenöffnung gelangt.

### 5.3.7 Verbrauch und Effizienz

Der Eindruck, dass die Airbrush-/Zweistoffzerstäubungsdüse einen höheren Verbrauch und damit eine höhere Abscheiderate zeigt, kann nach der Methode in 4.1 mit einer organischen Halbleiterlösung nachgewiesen werden. Die Messdaten und Ergebnisse dazu sind in Tabelle 8 dargestellt. Der Verbrauch ist nach diesen Ergebnissen etwa 40-mal (38- bis 62-mal) höher als bei der Mikrosprühdüse „4.05“. Der geringere Verbrauch der Mikrosprühdüse „4.05“ in der dritten Messung ist vermutlich auf Verdampfen von Lösemittel und damit einer Aufkonzentration und Viskositätssteigerung in der Lösung zurückzuführen.

Tabelle 8. Repliziert von [30] und bearbeitet (formatiert und ins Deutsche übersetzt). Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

Ergebnisse der Bestimmung des Verbrauchs für die Mikrosprühdüse „4.05“ und die Airbrush-/Zweistoffzerstäubungsdüse mit der bekannten organischen Halbleiterlösung im Massenverhältnis P3HT:PCBM:Chlorbenzol 1:0,75:98,25.

Düse	Innen-durchmesser [mm]	Abstand der Markierung [cm]	Berechnetes Volumen [ $\mu\text{l}$ ]	Zeit zur Leerung [min]	Verbrauch [ $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ ]
„4.05“	1.016 (0.04 “)	16,65	134,99	2:37	51,59
		16,65	134,99	2:48	48,21
		16,95	137,42	4:29	30,65
Airbrush	4	15	1884,96	1:57	1966,64

Mit diesen Daten, der Schichtdicke und des Schichtvolumens, lässt sich auch die Effizienz der Düsen berechnen. Der hohe Mediendurchsatz der Zweistoffzerstäubungsdüse erfordert allerdings einen größeren Düsenabstand und eine höhere Verfahrgeschwindigkeit, um zu feuchte Schichten und das Verblasen von Medium zu vermeiden und eine homogene Schicht zu erreichen. Im direkten Vergleich zur konventionellen Airbrush-/Zweistoffzerstäubungsdüse in Tabelle 9 ergibt die Verwendung der Mikrosprühdüse eine etwa 2,37-fache Effizienz (20,7 % zu 8,74 %). Durch den geringeren Düsenabstand und einem damit kleineren Beschichtungsbereich lässt sich das Sprühraster sogar weiter verkleinern und die Effizienz steigern (35,1 %). Je größer das Substrat bzw. der zu beschichtende Bereich, desto weniger wird sich dieser Effekt jedoch auswirken. Die Beschichtungseffizienz der Düse „4.05“ sollte sich an etwa 44 % und die der Zweistoffzerstäubungsdüse an etwa 15 % annähern, wenn die Überlappung an Randbereichen vernachlässigt werden kann.

Tabelle 9. Repliziert von [30] und bearbeitet (formatiert und ins Deutsche übersetzt). Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

Berechnung der Sprüheffizienz für die Düse „4.05“ und die Airbrush-/Zweistoffzerstäubungsdüse mit der bekannten organischen Halbleiterlösung im Massenverhältnis P3HT:PCBM:Chlorbenzol 1:0,75:98,25. Der Linienabstand im Sprühraster ist zu 1 mm gewählt.

Düse	Sprühabstand [cm]	Verfahrgeschwindigkeit [ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Sprührasterbreite [ $\text{mm}^2$ ]	Sprühschritte	Verbrauch [ $\mu\text{l}/\text{min}$ ]	Ab-scheidezeit [min]	Schichtdicke [nm]	Beschichtungseffizienz [%]
„4.05“	3,0	45	66x66	5	51,59	12,00	821	20,66
			<b>56x56</b>	5	48,21	9,33	1085	<b>35,10</b>
	2,5	45	66x66	5	30,65	12,02	453	19,16
			66x66	1		3,52	166	24,02
	4,5	25	66x66	5		17,58	673	19,46
			66x66	1		7,62	341	22,73
5,5	10	66x66	6	45,70		2007	22,32	
		66x66	6	45,70		2007	22,32	
Airbrush	8	100	66x66	1	1966,64	1,37	741	8,74

### 5.3.8 Vermessung organischer Photodioden

Nachdem das Prinzip der Abscheidung verstanden, visualisiert und charakterisiert wurde, soll die Eignung der Mikrosprühdüsen für die Herstellung von organischen Photodioden getestet werden. Dazu wird eine Mikrosprühdüse zur Abscheidung der Zwischenschicht aus P3HT und der organischen Halbleiterschicht aus P3HT und PCBM verwendet. Beides wird in Lösung mit Chlorbenzol aufgebracht und anschließend ausgeheizt, wie in 2.2.1 dargestellt. Hier aus eben jenem Kapitel ein kurzer Rückgriff zur Funktion der Zwischenschicht:

*„Diese Zwischenschicht soll einen erhöhten Widerstand gegenüber Kurzschlüssen (engl.: shunt resistance) erzeugen und durch die HOMO-Niveaus des Defektelektronleiters eine höhere Selektivität für positive Ladungsträger an der Grenzschicht zur Kathode bieten.“*

Um diese dünnen Schichten ohne Fehlstelle zu erzeugen, wird mit der Düse „4.05“ eine Düse gewählt, welche intensiv untersucht wurde, die geringste Rauheit erzeugt und deren geringe Abscheiderate geringe Sprühlinienabstände und eine Mehrfachbeschichtung mit geringer Gefahr für Kurzschlüsse erlaubt. Der Abstand der Sprühlinien wird mit 1 mm auf den minimal möglichen Abstand des Sprühbeschichters gesetzt.

Abbildung 51 zeigt verkapselte Photodioden, deren aktive Schicht mit der Düse „4.05“ und einer passenden Schattenmaske erzeugt wurde. Es ist ein Sprühdruck von 7 bar, eine Verfahrensgeschwindigkeit von  $45 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und ein Düsenabstand zum Substrat von 2,5 cm gewählt worden. Die Zwischenschicht wird dabei in einem Sprühschritt aufgebracht, während die aktive Schicht in einer Mehrfachbeschichtung in fünf Sprühschichten erzeugt wird. Um die Schichtdicke messen zu können, ohne die Schicht unnötig lange der Umgebungsluft auszusetzen, wird zusätzlich zur aktiven Schicht ein Referenzbereich außerhalb des verkapselten Bereichs beschichtet und dieser nach Fertigstellung der Diode vermessen. Es zeigt sich am Profilometer eine mittlere Schichtdicke von etwa 750 nm bei einer Rauheit  $R_q$  von 206,3 nm. Auf die organische Schicht werden Aluminiumkontakte gesputtert, bevor der Bereich mit einem Glasplättchen und einem Epoxidharzkleber verkapselt wird.

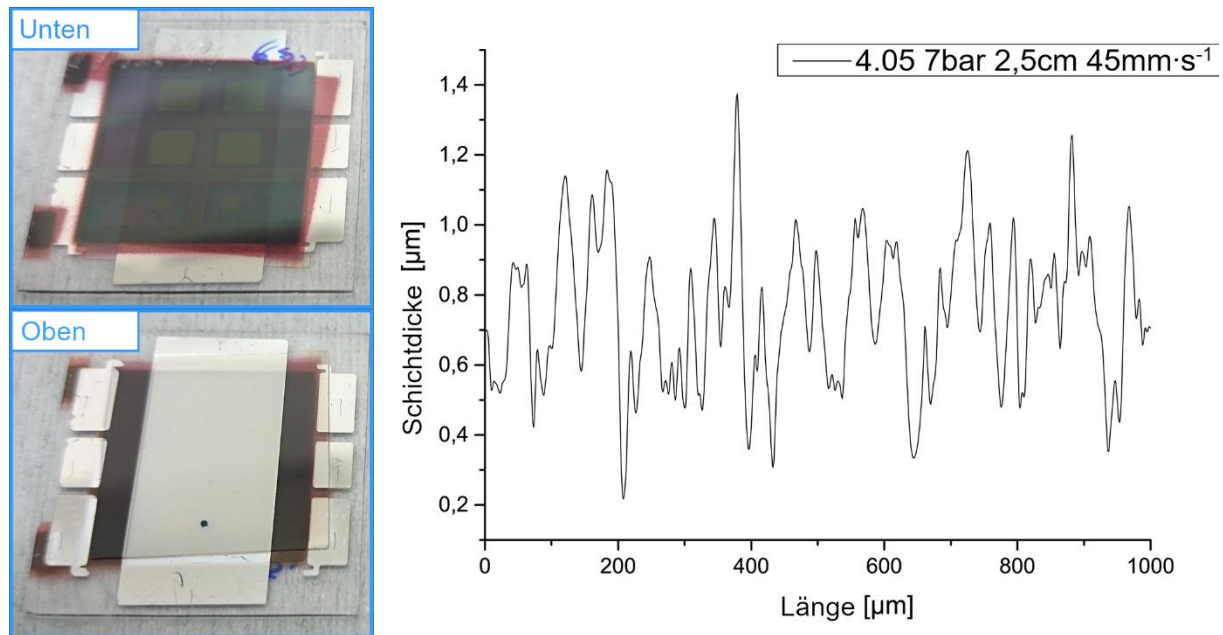


Abbildung 51. Repliziert von [30] und bearbeitet (ins Deutsche übersetzt). Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

Es sind verkapselte Photodioden gezeigt und eine taktile Oberflächenmessung der während der Beschichtung im Referenzbereich abgeschiedenen organischen Halbleiterschicht.

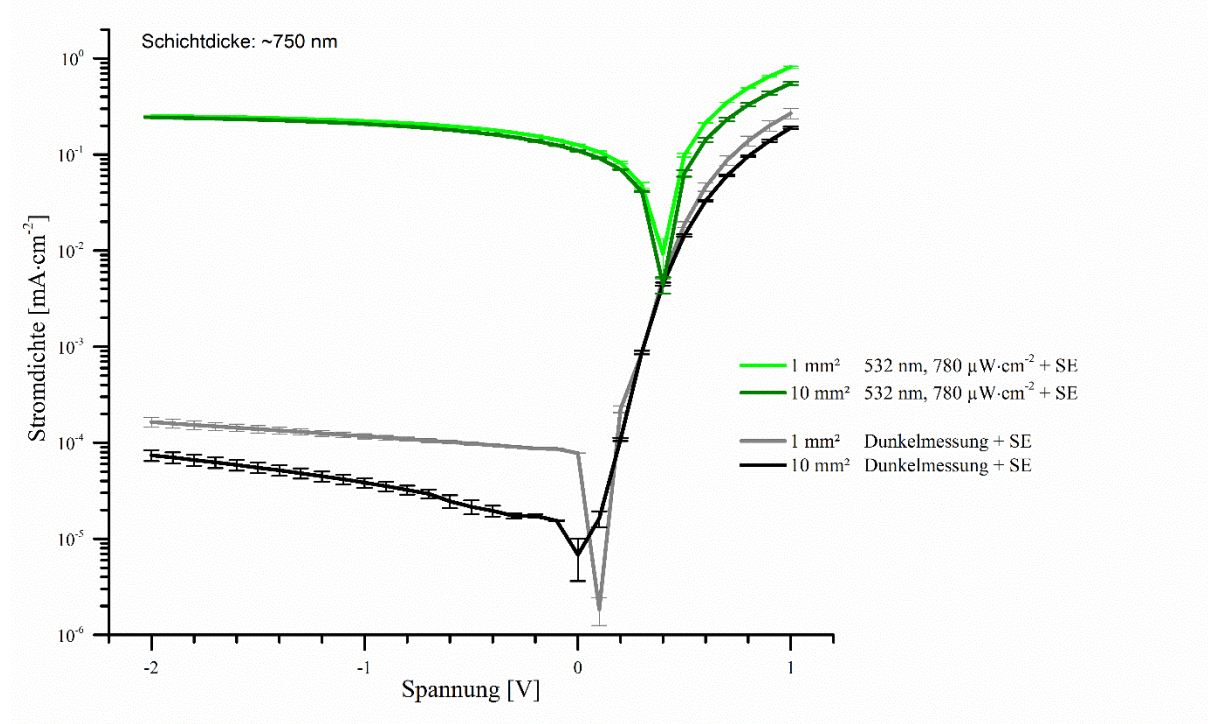


Abbildung 52. Repliziert von [30] und bearbeitet (ins Deutsche übersetzt und Daten hinzugefügt). Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

Es sind die gemittelten Stromdichtekurven für Dioden mit 1 mm<sup>2</sup> (2 Dioden) und 10 mm<sup>2</sup> (4 Dioden) angegeben. Es ist ein erhöhter Dunkelstrom bei 1 mm<sup>2</sup> Dioden auffällig (graue Kurve).

Die elektrische Charakterisierung dieser Photodioden bei Dunkelheit und bei einer Beleuchtung von  $780 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  bei  $532 \text{ nm}$  ist in Abbildung 52 dargestellt. Dabei werden die Dioden mit  $1 \text{ mm}^2$  und  $10 \text{ mm}^2$  jeweils gemittelt und der resultierende Standardfehler (SE) an den Kurven dargestellt. Es zeigt sich in beiden Fällen ein geringer Standardfehler. Der Dunkelstrom bei  $1 \text{ mm}^2$ -Dioden (im Mittel  $1,64\cdot 10^{-4} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ist erhöht gegenüber den Werten der  $10 \text{ mm}^2$ -Dioden (im Mittel  $7,41\cdot 10^{-5} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Es ist naheliegend, dass diese Erhöhung der verringerten aktiven Fläche bei gleichbleibender Bauteilgröße und vergleichbarem thermisch induziertem Dunkelstrom geschuldet ist.

Mit den Stromdichten in Sperrrichtung und der bekannten Beleuchtungsstärke lässt sich nach Formel (6) die externe Quanteneffizienz (EQE) bestimmen. Es ergeben sich über alle Dioden gemittelte Werte von  $73,8 \%$  bei  $-2 \text{ V}$  und  $63,8 \%$  bei  $-1 \text{ V}$ .

$$\frac{\frac{J_I - J_D}{e}}{\frac{E_L}{h \cdot \frac{c_0}{\lambda}}} = \frac{(0,247 - 1,04 \cdot 10^{-4}) \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 780 \frac{\mu\text{W}}{\text{cm}^2} \cdot 532 \text{ nm}} = 73,8 \% \quad (6)$$

$J_I$  = Stromdichte beleuchtet ;  $J_D$  = Dunkelstromdichte ;  $e$  = Elementarladung ;  $E_L$  = Beleuchtungsdichte  
 $h$  = Plank'sches Wirkungsquantum ;  $c_0$  = Lichtgeschwindigkeit ;  $\lambda$  = Wellenlänge

### 5.3.9 Ergebnisse und Erkenntnisse (Learnings)

Ausgehend von einer sehr grundlegenden Sprühfunktion der Düsen im Testdesign, kann mit den Düsen des Evaluationsdesigns I eine stabile Sprühfunktion erzielt werden. Die Veränderungen der Düsengeometrien, die zu einem geringeren Gegendruck am Düsenauslass führen, erlauben das Betreiben bei weit höheren Sprühdrukken und eine bessere Zerstäubung des Sprühmediums.

Die Anbindung über Fluidports ist wesentlich einfacher, verursacht weniger Komplikationen in der Prozesskette und erlaubt höhere Sprühdrukke als die ursprüngliche Anbindung über Glaskapillaren. Die Freilegung der Düsenöffnung im Vereinzlungsschritt verringert die Gefahr von Medienrückständen neben der Düsenöffnung, welche das Sprühen beeinflussen können. Es stellt aber hohe Anforderung an Sägequalität und Justage der Sägelinie. Trotz guter Kantenqualität neben der Düsenöffnung, besteht weiter ein im Vergleich zu einer konventionellen Zweistoffzerstäubungsdüse erhöhtes Risiko von Rückständen mit teils wesentlichem Einfluss auf die Sprühfunktion, wie die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zeigen.

Die Verarbeitung von organischen Halbleitern stellt hohe Anforderungen an das Lösemittel. Wenngleich es eine feine und homogene Beschichtung von wenigen hundert Nanometern und ein mikroskopisches Verfließen in einen Bulk-Heteroübergang ermöglichen soll, so soll es auch im „Annealing“-Schritt rückstandsfrei ausdampfen, eine gute Ausrichtung benachbarter organischer Halbleiter erlauben und damit eine hohe Leitfähigkeit ermöglichen. Dies kann durch Düsen, wie der Düse „4.05“, mit geringem Mediendurchsatz und guter Zerstäubung erreicht werden. Das Sprühbild zeichnet sich für diese Düsen durch eine hohe makroskopische



Homogenität aus, während die Rauheit dagegen lokal hoch und ein Verfließen nicht nachweisbar ist. Im Gegensatz dazu zeigen Düsen mit einem höheren Mediendurchsatz – wie die „br“-Varianten – ein makroskopisches Verfließen auf dem Substrat mit geringen lokalen Rauheiten aber stärkerer Welligkeit und höherer Schichtdicke in Bereichen in denen größere Tropfen aufkommen. Bei organischen Halbleitern wird die angetrocknete Hülle dieser großen Tropfen auf dem Substrat nicht mehr angelöst, wie es bei den Versuchen mit Photolack der Fall war. Veränderungen im verwendeten Lösemittel oder die Verwendung der Mikrosprühdüsen in anderen Anwendungen könnten also auch die Wahl einer geeigneten Düse beeinflussen. Mit einem fein verteilten, eher trockenen Sprühbild und geringem Mediendurchsatz ist eine maximale Überlappung der Sprühlinien und damit ein möglichst geringer Sprühlinienabstand sinnvoll.

Bei der Beschichtung von Photodioden kann eine sehr hohe Effizienz in der Abscheidung von organischen Halbleitern festgestellt werden, welche mindestens vergleichbar mit typischen Sprühdüsen in dieser Anwendung ist. Teilweise lässt sich dies mit einem geringeren Abstand zum Substrat, dem geringen Medienverbrauch und damit weniger Materialverlust in Totzeiten des Beschichtungsvorgangs erklären. Zudem ist nicht auszuschließen, dass es bei geringem Verfließen auf dem Substrat zum Einschluss von gasförmigem Stickstoff aus der Umgebung im Sprühbeschichter kommt, was die Volumenbestimmung über die Schichtdicke verfälschen würde. Sollte dies der Fall sein, ist zumindest kein direkter negativer Effekt auf die Funktionalität der gesprühten Schichten erkennbar. Mit Quanteneffizienzen über 70 % bei 532 nm und - 2 V liegen die erzeugten Photodioden mindestens im Bereich anderer berichteter Forschungsergebnisse für dieses Materialsystem [62]. Ein Vergleich mit weiteren Veröffentlichungen über den gesamten optischen Wellenlängenbereich soll in Kapitel 5.4.6 mit den Ergebnissen des Evaluationsdesigns II erfolgen. Eine ausführlichere Diskussion von Material- und Quanteneffizienzen erfolgt in Kapitel 6.

- L5: Ein niedriger Gegendruck durch das Düsendesign ist wesentlich für hohe Sprühdru­cke und starke Zerstäubung. Eine starke Zerstäubung ist wesentlich für geringe Tröpfchengrößen und hohe makroskopische Homogenität.
- L6: In der Anwendung als Photodiode ist eine hohe Schichtdickenhomogenität bei hoher lokaler Rauheit einer erhöhten Welligkeit vorzuziehen.
- L7: Anhaftende Tropfen neben der Düsenöffnung wirken sich auf die Sprühfunktion aus und tragen zur Materialabscheidung bei. Je nach Düsentyp sammelt sich Medium in unterschiedlichen Bereichen und Mengen an. Große Tropfen bilden sich besonders bei Düsen mit breiter Medienzuführung und bei niedrigen Leitgasdrücken. Diese Tropfen können zu einzelnen, sehr großen Tropfen und geringer Homogenität führen.
- L8: Die verwendeten Düsen erlauben das Abscheiden organischer Schichten zur Herstellung von organischer Photodioden, welche in den initialen elektrischen Eigenschaften mit aktuellen Forschungsergebnissen vergleichbar sind.



Leitgaskanäle zum Medienkanal benötigen, wird dieser Winkel als Parameter V ebenfalls angegeben. Alle weiteren Parameter entsprechen der Definition für das Testdesign und das Evaluationsdesign I aus Kapitel 5.2.2. Positiver Nebeneffekt in diesem Ansatz ist, dass sich bei relevanten Düsen keine spitzen Ecken mit weniger als  $60^\circ$  ausbilden und somit nicht zu befürchten ist, dass sich Kanten wie bei der Düse „4“ durch den Lithographie- und Ätzschritt zurückbilden (siehe Abbildung 24 in Kapitel 5.2.3). Dies gilt allerdings nicht für die Varianten „A70-2kV“ und „A70-2koV“, wie im nächsten Unterkapitel gezeigt wird.

#### 5.4.2 Vorergebnisse (Maske V10) und Maskendesign

Kritisch ist weiter die Sägequalität und -genauigkeit, was bei diesem neuen Design besonders deutlich wird. So kam es in Vorversuchen mit der Maskenversion V10 (siehe 8.3.11) zu einem deutlichen Sägeversatz von etwa  $50\ \mu\text{m}$ , welcher die Sprühergebnisse dieser Düsen beeinflussen sollte. Beispiele für durch Versatz kürzere und längere Abstände zwischen Düsenöffnung und Sägekante sind in Abbildung 54 gezeigt. Ursächlich ist die Justage über die Sägelnien im Silizium, die sich unterhalb des Borosilikatglases befinden. Durch den Brechungsindexunterschied des Glases zur Luft und einer wohl nicht absolut senkrechten Ausrichtung von Kamera zu Substrat, kommt es zur Lichtbrechung und falschen Justage der Sägelinie. Dies muss manuell vorgehalten werden.

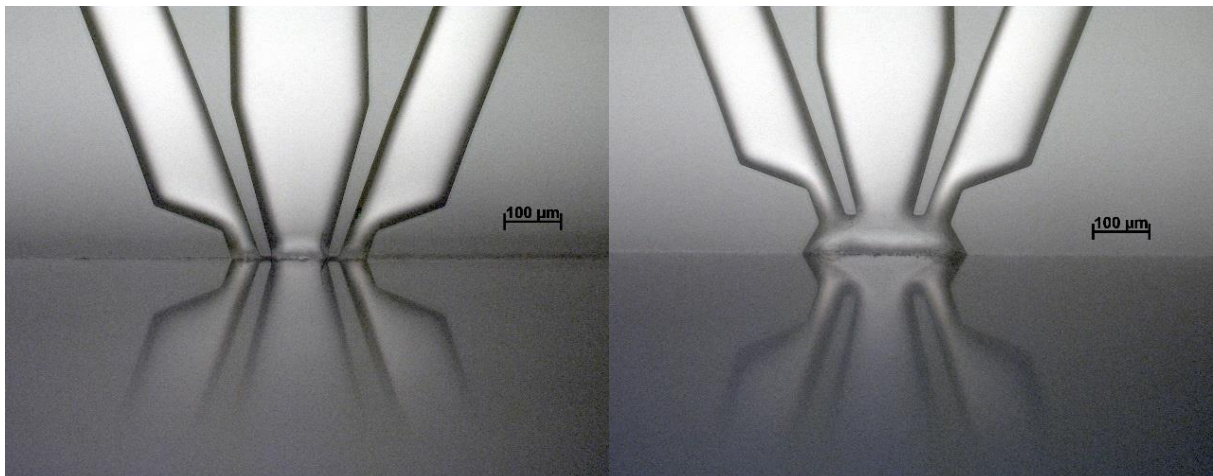


Abbildung 54. Versatz bei der Justage der Sägelinie durch optische Verzerrung durch den Glaswafer. Links wurde die Düse etwa  $50\ \mu\text{m}$  zu nahe an der Düsenöffnung getrennt, sodass beinahe der Steg zwischen Medien- und Leitgaskanälen angesägt wurde. Rechts liegt die Sägekante um  $50\ \mu\text{m}$  zu weit von der Düsenöffnung entfernt.

Tabelle 10. Parameter der Düse „A70“ aus der Maske Sprayganik V10. Auf die Angabe der Ätztiefe T in der Tabelle, welche weiterhin  $100\ \mu\text{m}$  beträgt, wird aus Platzgründen in der Folge verzichtet. Die Düsenöffnungsbreite D entspricht in diesen Designs der Medienkanalbreite M am Verbindungspunkt und wird nur als solche angegeben. Für die dargestellten Ergebnisse wurde eine Düse mit einem Sägeversatz von  $50\ \mu\text{m}$  verwendet, sodass sich der Wert A für diese Düse in Realität nur  $150\ \mu\text{m}$  statt  $200\ \mu\text{m}$  betrug.

	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	V [ $^\circ$ ]	S [ $\mu\text{m}$ ]	W [ $^\circ$ ]	A [ $\mu\text{m}$ ]
A70	100	150	68,2	70	20	60	200

Die so erzeugte Düse „A70“ mit besonders geringem Abstand zwischen Düsenöffnung und Sägekante erzeugte eine sehr starke Zerstäubung und geringe Tröpfchengrößen, wie in Abbildung 55 dargestellt ist. Die Auswertung erfolgte in diesem Fall bei einem Düsenabstand von 5 cm, da die Überlagerung bei geringerem Düsenabstand zu groß war, um einzelne Tropfen zu separieren. Als Referenz sind Daten bei vergleichbarem Düsenabstand für die Düse „4.05“ angegeben. Weitere Details zu dieser Maskenversion finden sich im Anhang unter 8.3.10.

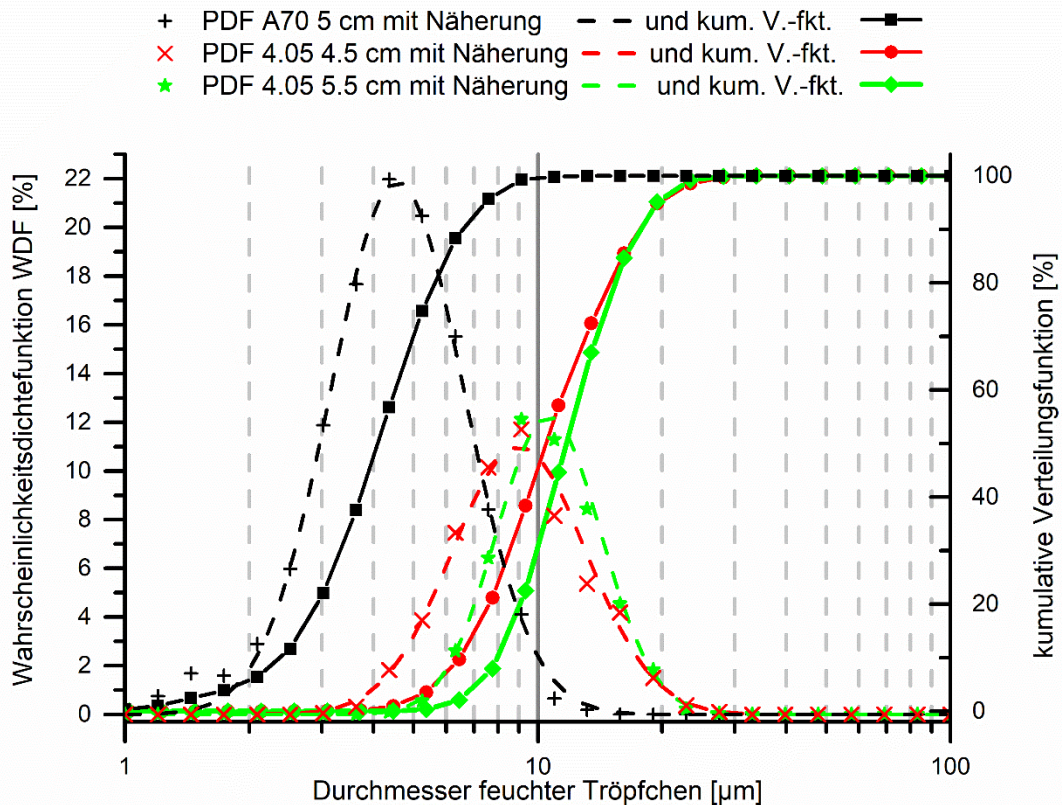


Abbildung 55. Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion und kumulative Verteilungsfunktion für die „feuchten“ Tröpfchengrößen der Düse „A70“ bei einem Düsenabstand von 5 cm. Als Referenz werden die Werte der Düse „4.05“ aus Abbildung 44 eingefügt. Der Durchmesser feuchter Tröpfchen wird über eine Volumenkorrelation aus dem Durchmesser getrockneter Tröpfchen bestimmt.

Die Lognormal-Näherung der Verteilung zeigt einen im Vergleich zur Düse „4.05“ wesentlich reduzierten geometrischen Erwartungswert von nur 5,25 µm, wie in Tabelle 11 dargestellt ist.

Tabelle 11. Diese Tabelle zeigt die Bestimmtheitsmaße und die wesentlichen Eigenschaften der Näherungen aus Abbildung 55.

	Korrigiertes Bestimmtheitsmaß $R_{adj}^2$	Geometrischer Erwartungswert $e^{\mu}$	Geometrische Varianz $e^{2\cdot\sigma}$
A70 7 bar 5 cm	99,69 %	5,25 µm	1,15 µm
4.05 7 bar 4,5 cm	98,32 %	10,37 µm	1,15 µm
4.05 7 bar 5,5 cm	98,09 %	11,58 µm	1,09 µm

Wenngleich die geringen Tröpfchengrößen für diese Düse einen hohen Zerstäubungsgrad aufzeigen und sehr kleine Tröpfchen und eine hohe Homogenität erwarten lassen, ist das bewusste Absägen so nahe an der Düsenöffnung aufgrund von Sägetoleranzen nicht praktikabel. Es wäre eine sehr starke Abhängigkeit der Sprüheigenschaften vom Sägeversatz zu erwarten. Gleichzeitig wird aber auch gezeigt, dass ein geringer Gegendruck eine stärkere Zerstäubung erlaubt. Aufgrund dieser Vorergebnisse weisen die Düsen des Evaluationsdesigns II Modifikationen der Düse „A70“ auf unter Variation des Düsenöffnungswinkels  $W$ , der Stegbreite  $S$  und des Abstands  $A$  zwischen 150 und 200  $\mu\text{m}$ .

Bei Düsen mit einer flacheren Zuführung des Leitgases ( $V = 60^\circ$ ), welche ebenfalls in der Maskenversion V10 getestet wurden, führte der Leitgasdruck zu einem Zurückdrücken von Sprühmedium in den Medienkanal, sodass dieser Parameter im Evaluationsdesign II nicht mehr berücksichtigt wurde.

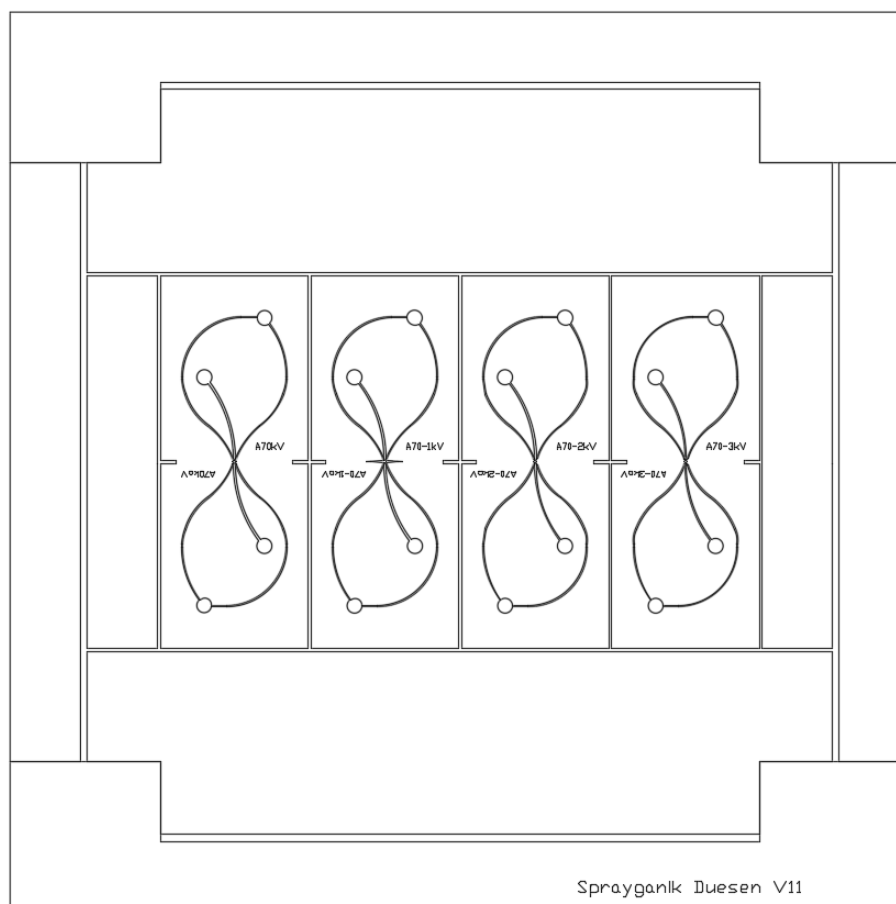


Abbildung 56. Maske für das Evaluationsdesign II (Maske V11) für den einstufigen Ätzprozess mit Anbindung über Fluidports. Neben den Düsen weist die Maske Sägegräben zwischen den einzelnen Düsenchips und Sichtfenster zur Waferjustage auf.

Abbildung 56 zeigt die Lithographie-Maske des Evaluationsdesigns II. Die beiden Leitgaskanäle der Düse werden je über einen einzelnen Fluidport gespeist. Die Positionen der Fluidports werden so gewählt, dass ausreichend Abstand für die Fluidports verbleibt und eine homogene Druckverteilung in der Klemmvorrichtung erreicht werden kann.

Tabelle 12. Parameter der Düsen des Evaluationsdesigns II (Maske V11). Auf die Angabe der Ätztiefe T in der Tabelle, welche weiterhin 100  $\mu\text{m}$  beträgt, wird aus Platzgründen verzichtet. Die Düsenöffnungsweite D entspricht in diesen Designs der Medienkanalbreite M am Verbindungspunkt und wird nur als solche angegeben.

Düse	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	V [ $^\circ$ ]	S [ $\mu\text{m}$ ]	W [ $^\circ$ ]	A [ $\mu\text{m}$ ]
A70kV	100	150	63,9	70	20	60	200
A70-1kV	100	150	63,9	70	20	170	200
A70-2kV	100	150	63,9	70	5	60	200
A70-3kV	50	150	63,9	70	20	60	200
A70koV	100	150	63,9	70	20	70	150
A70-1koV	100	150	63,9	70	20	170	150
A70-2koV	100	150	63,9	70	5	70	150
A70-3koV	50	150	63,9	70	20	70	150

Es hat sich gezeigt, dass die verringerte Stegbreite von 5  $\mu\text{m}$  zwischen Medien- und Leitgaskanälen in den Varianten „A70-2kV“ und „A70-2koV“ nicht zielführend ist, da diese Stege im Lithographie-Schritt nicht mehr ausreichend gut aufgelöst und im Trockenätzschritt geätzt werden. Dieser Effekt ist in Abbildung 57 dargestellt und ist vergleichbar mit Beobachtungen an einer spitzen Kante im Düsendesign „4“. Auf eine weiterführende Evaluation wurde deshalb verzichtet.

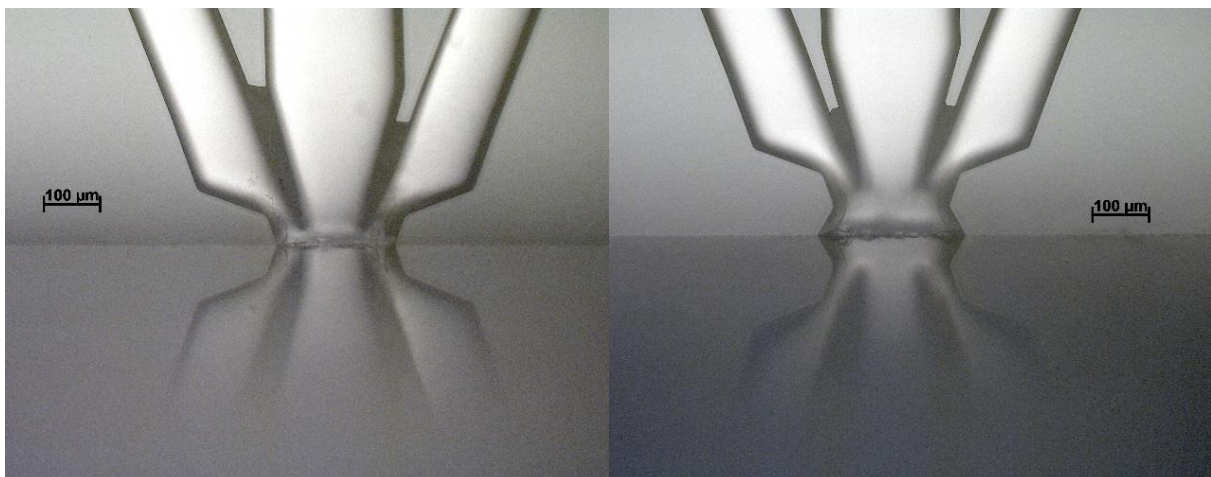


Abbildung 57. Aufnahmen der Düsen „A70-2koV“ (links) und „A70-2kV“ (rechts) nach der Vereinzelung. Die Stege zwischen den Kanälen konnten aufgrund der geringen Breite in der Lithographie nicht mehr vollständig aufgelöst werden, wodurch es im Trockenätzschritt zu einer Ätzung dieser Bereiche kommt.

Im Folgenden werden wesentliche Evaluierungsergebnisse weiterer Düsen des Evaluationsdesigns II vorgestellt.

### 5.4.3 Tröpfchengröße

Wie in 4.2 beschrieben und bereits für das Evaluationsdesign I in 5.3.5 dargestellt, werden die Durchmesser getrockneter Tröpfchen optisch und im Profilometer vermessen. Aus dem Zusammenhang zwischen Volumen und Durchmesser wird der Tröpfchendurchmesser bestimmt, so wie er in etwa beim Austritt aus der Düse vorherrscht. Aus Gründen der Übersicht-

lichkeit, wird nun auf die Zwischenschritte verzichtet und direkt der Vergleich feuchter Tröpfchen dargestellt. Neben den Düsen mit verringerter Stegbreite  $S$ , welche nicht vollständig abgebildet werden konnten, sind auch Düsen mit verringerter Medienkanalbreite nicht Teil dieser Evaluierung. Die Düse „A70-kV“ zeigte keine geeignete Sprühfunktion, sodass keine Tröpfchengrößen bestimmt werden können. Auf die Darstellung der kumulativen Verteilungsfunktion wird aus Gründen der Übersichtlichkeit ebenfalls verzichtet.

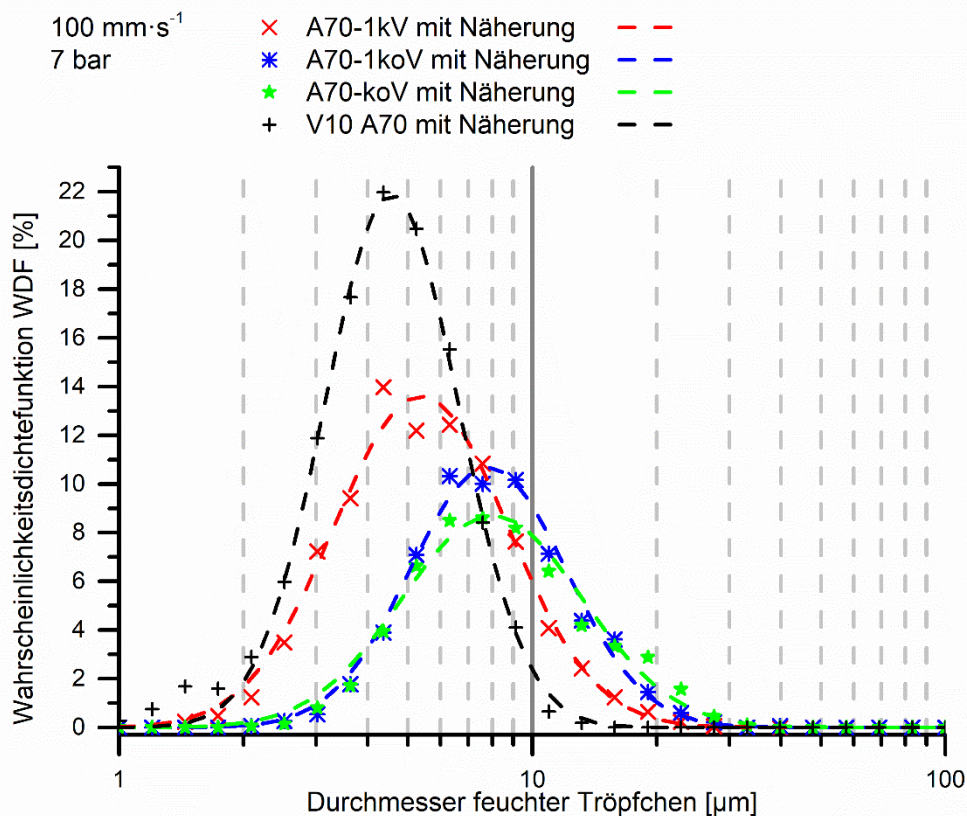


Abbildung 58. Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der „feuchten“ Tröpfchengrößen der Düsen „A70-koV“, „A70-1kV“ und „A70-1koV“ bei einem Düsenabstand von 5 cm. Als Referenz wird die Verteilung der Düse „A70“ aus Abbildung 55 eingefügt. Der Durchmesser feuchter Tropfen wird über eine Volumenkorrelation aus dem Durchmesser trockener Tröpfchen bestimmt.

Es zeigt sich, dass das Maß der Zerstäubung der Düse „A70“ mit den Düsen des Evaluationsdesigns II nicht ganz erreicht wird. Der geometrische Erwartungswert liegt für die Düse „A70-1kV“ aber trotzdem noch knapp unter den Werten der Düse „4.05“ des Evaluationsdesign I mit welcher organische Photodioden hergestellt wurden.

Es ist naheliegend, dass der Maximaldruck und die Sprühfunktion dieser Düsen im Wesentlichen vom Gegendruck der Düsenöffnung beeinflusst werden. Durch die Variation des nominalen Abstands zur Sägekante, dem Sägeversatz und dem Winkel der verbleibenden Düsenöffnung wird so ein höherer Sprühdruk möglich und die Zerstäubung verstärkt. Es ist zudem zu vermuten, dass sich der Öffnungswinkel im Düsendesign gering auswirkt, besonders bei Düsen mit geringem Abstand  $A$  oder größerem Sägeversatz zur Düsenöffnung, da der Großteil dieses Öffnungswinkels weggesägt wird. Neben diesem Parameter wird durch den Sägeversatz und den Düsentyp nur noch der Abstand  $A$  variiert. Es soll nun für die Düse „A70-1kV“

getestet werden, wie gut sich dieser neue Düsentyp durch die leicht verstärkte Zerstäubung oder eine verringerte Tropfenbildung am Düsenauslass zur Abscheidung organischer Halbleiter für Photodioden eignet. Dafür sollen geeignete Sprühparameter evaluiert werden.

Tabelle 13. Diese Tabelle zeigt die Bestimmtheitsmaße und wesentlichen Eigenschaften der Näherungen aus Abbildung 58.

	Korrigiertes Bestimmtheitsmaß $R_{adj}^2$	Geometrischer Erwartungswert $e^\mu$	Geometrische Varianz $e^{2\cdot\sigma}$
A70-1kV 7 bar 5 cm	99,15 %	6,80 $\mu\text{m}$	1,09 $\mu\text{m}$
A70-1koV 7 bar 5 cm	99,13 %	9,45 $\mu\text{m}$	1,27 $\mu\text{m}$
A70-koV 7 bar 5 cm	98,40 %	10,32 $\mu\text{m}$	1,29 $\mu\text{m}$
V10 A70 7 bar 5 cm	99,69 %	5,25 $\mu\text{m}$	1,15 $\mu\text{m}$

#### 5.4.4 Sprühbilder

Die Linienbreite wird für diese Designs nicht mehr bestimmt, da bei der Beschichtung eine maximale Überlagerung der Sprühlinien unabhängig von deren Breite angestrebt wird. In den Versuchen zeigten sich aber etwa vergleichbare Sprühbreiten und Öffnungswinkel. In diesem Kapitel sollen erneut die Sprühbilder verschiedener Parameter verglichen werden, um geeignete Prozessparameter für die Herstellung organischer Photodioden zu finden. Zuerst wird der Düsenabstand variiert. Neben 5 cm werden 3 cm und 8 cm getestet.

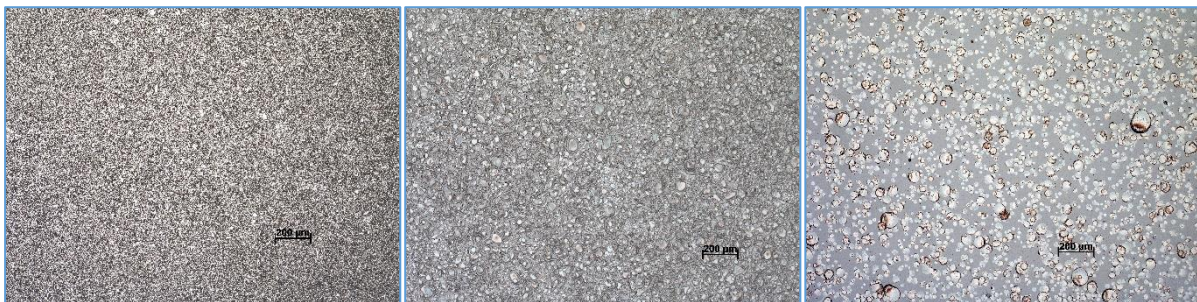


Abbildung 59. Vergleich des Sprühergebnisses der Düse „A70-1kV“ bei einem Sprühdruk von 7 bar und Düsenabständen von 3, 5 und 8 cm (v. links) und einer Verfahrensgeschwindigkeit von  $11 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Das Sprühmedium entspricht dem Mischungsverhältnis für die aktive Schicht einer organischen Photodiode (P3HT:PCBM:CB (1:0,75:98,25)).

Bei 8 cm sind große Bereiche des Substrats unbeschichtet. Das Sprühbild wird mit geringem Düsenabstand homogener. Nachdem weitere Sprühparameter evaluiert wurden, soll ein noch niedrigerer Düsenabstand von 2 cm getestet werden, um zu sehen, ob es zu einer weiteren Verbesserung der Homogenität kommt. Zuerst wird mit 3 cm gearbeitet.



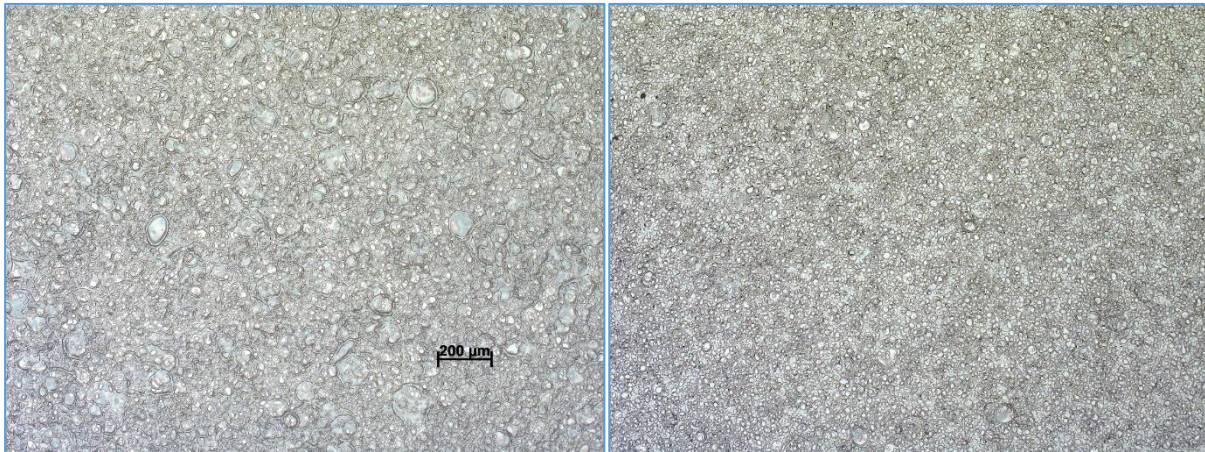


Abbildung 60. Vergleich des Sprühergebnisses der Düse „A70-1kV“ bei einem Sprühdruk von 6 bar (links) und 7 bar (rechts) bei einem Düsenabstand von 3 cm und einer Verfahrensgeschwindigkeit von  $11 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Das Sprühmedium entspricht dem Mischungsverhältnis für die aktive Schicht einer organischen Photodiode (P3HT:PCBM:CB (1:0,75:98,25)).

Bei 7 bar Sprühdruk sind eindeutig weniger große Tropfen auf dem Substrat sichtbar und es wird eine höhere optische Homogenität erreicht. Dies könnte mit einer höherfrequenten Sprühfunktion korrelieren, wie für das Evaluationsdesign I in 5.3.8 gezeigt werden konnte.



Abbildung 61. Vergleich des Sprühergebnisses der Düse „A70-1kV“ bei einer Verfahrensgeschwindigkeit von  $11 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (links) und  $8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (rechts) bei einem Düsenabstand von 3 cm und einem Sprühdruk von 7 bar. Das Sprühmedium entspricht dem Mischungsverhältnis für die aktive Schicht einer organischen Photodiode (P3HT:PCBM:CB (1:0,75:98,25)).

Optisch wirkt eine geringere Verfahrensgeschwindigkeit noch homogener. Die erreichte mittlere Schichtdicke steigt allerdings von etwa 175 nm auf 250 nm.

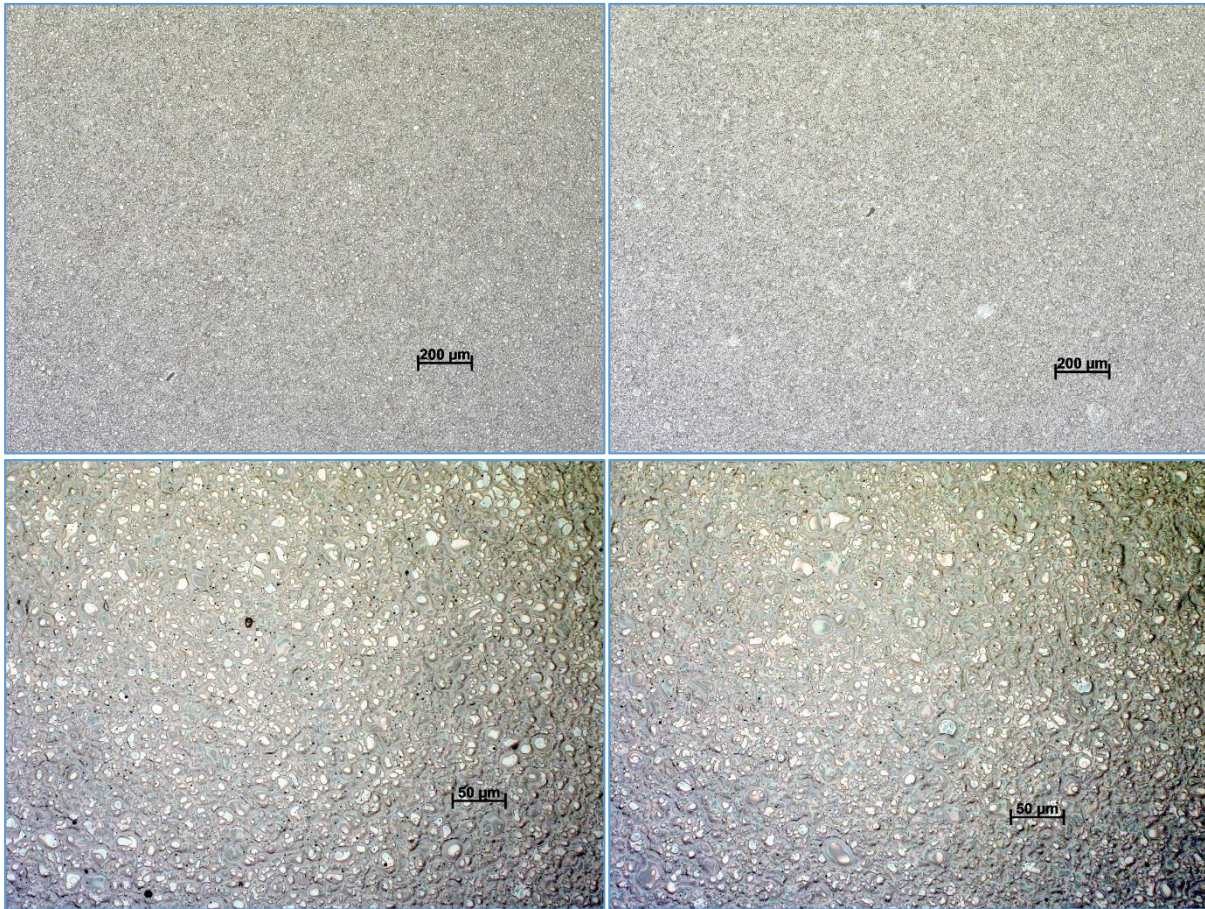


Abbildung 62. Vergleich des Sprühergebnisses der Düse „A70-1kV“ in je zwei Vergrößerungen bei einem Düsenabstand von 3 cm (links) und 2 cm (rechts) bei einer Verfahrensgeschwindigkeit von  $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einem Sprühdruk von 7 bar. Das Sprühmedium entspricht dem Mischungsverhältnis für die aktive Schicht einer organischen Photodiode (P3HT:PCBM:CB (1:0,75:98,25)).

Die Ergebnisse in Abbildung 62 zeigen ein leichtes, lokales Verfließen der Schicht bei 2 cm. Dies muss in der Anwendung nicht negativ sein, könnte aber in der sehr lokal begrenzten Ausprägung die Homogenität der Schicht reduzieren. Zur Herstellung von organischen Photodioden soll ein Abstand von 3 cm bei einem Sprühdruk von 7 bar und einer Verfahrensgeschwindigkeit von  $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  gewählt werden. Um die nötige Schichtdicke zu erreichen und Fehlstellen zu vermeiden, wird eine dreifache Beschichtung gewählt.

#### 5.4.5 Vergleich von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen

Zum Vergleich mit der Düse „4.05“ wird die Sprühfunktion der Düse „A70-1kV“ vor der Herstellung der Photodioden mit derselben Hochgeschwindigkeitskamera wie in Kapitel 5.3.6 beim Versprühen der Organiklösung bei 7 bar dokumentiert. Ein Übersichtsbild ist in Abbildung 63 dargestellt. Sofern Sie eine digitale Version dieser Arbeit verwenden, sei es Ihnen erneut empfohlen die verknüpften Videos zu betrachten. Erneut werden Aufnahmen mit 50 kfps verlangsamt mit 30 fps dargestellt. Während die Leitgaskanäle die Tropfenbildung seitlich neben der Düsenöffnung unterbinden, so kann die Düsenoberflächen über und unter der Düsenöffnung weiter zur Ausbildung von Tropfen beitragen. Abrisse von diesen Tropfen tragen zur Sprühfunktion bei.

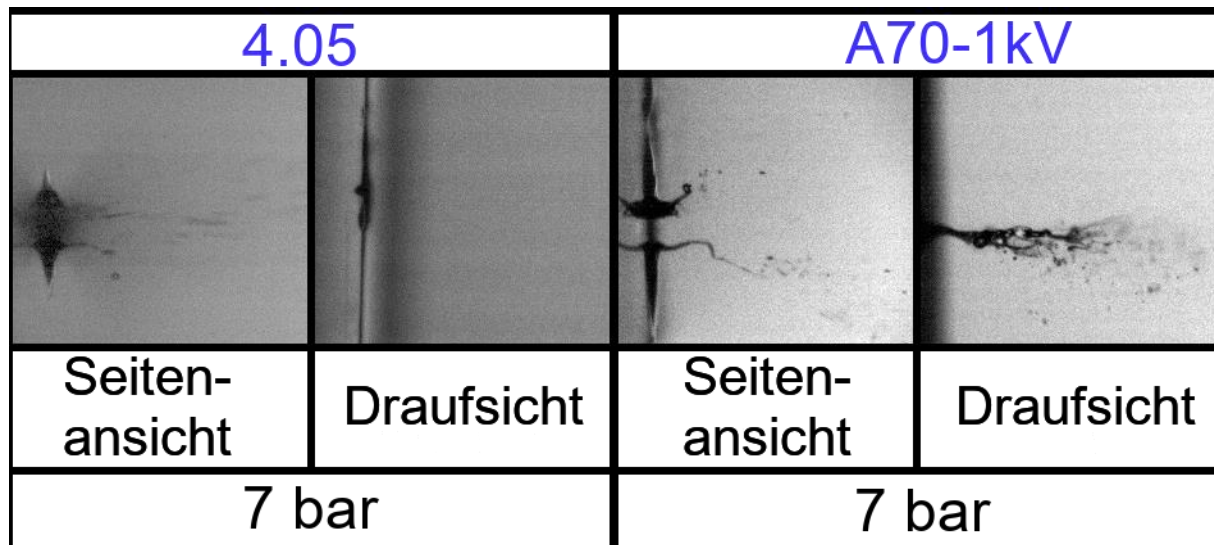


Abbildung 63. Beim Vergleich der Düsen „4.05“ und „A70-1kV“ wird sichtbar, dass es weiter zur Ausbildung von Tropfen über und unter der Düsenöffnung kommt. Von diesen Tropfen reißt hochfrequent Medium ab und wird im Sprühstrahl zum Substrat hin beschleunigt. Während bei der Düse „4.05“ auch eine Tropfenausprägung neben dem Medienkanal zu erkennen ist, so bilden sich diese bei „A70-1kV“ nur über und unter der Düsenöffnung aus und sind damit in der Draufsicht kaum erkennbar.

#### 5.4.6 Vermessung organischer Photodioden

Auch mit diesem neuen Düsendesign soll gezeigt werden, dass funktionierende Photodioden gesprüht werden können. Der Vergleich mit den Ergebnissen des Evaluationsdesign I ist leider nur begrenzt möglich. Zum einen wurde eine etwas geringere Schichtdicke der organischen Schicht von etwa 560 nm erreicht, zum anderen wurden bereits mit TFB (poly(2,7-(9,9-di-n-octylfluorene)-alt-(1,4-phenylene-((4-sec-butylphenyl)imino)-1,4-phenylene)) beschichtete ITO-Glassubstrate verwendet. Diese Schicht hatte in der Zwischenzeit aufgrund einer besseren Defektelektronenaukopplung reines P3HT als Zwischenschicht abgelöst, sodass unbeschichtete Substrate nicht mehr verfügbar waren. Es ist zu erwarten, dass dies die Ausbeute von detektierten Photonen und damit die externe Quanteneffizienz unabhängig von der Mikrosprühdüse erhöht. TFB unterscheidet sich von der P3HT-Zwischenschicht durch ein etwas niedrigeres HOMO-Niveau bei 5,3 eV und eine geringere Minoritätsladungsträgerbeweglichkeit von  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [63] – letztere wird natürlich wesentlich auch von Schichtqualität und Defektdichte beeinflusst. Trotzdem sollen die Ergebnisse gegenübergestellt und die Eignung der Mikrosprühdüsen für diese Anwendung diskutiert werden.

Abbildung 64 zeigt die Kennlinien einer mit der Düse „A70-1kV“ hergestellten  $10 \text{ mm}^2$ -Diode. Neben der Dunkelkennlinie werden nun auch Kennlinien bei mehreren verschiedenen Beleuchtungsstärken aufgenommen. Der Dunkelstrom beträgt in diesem Fall nur  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  bei  $-2 \text{ V}$  und damit nur etwa 4 % des mittleren Dunkelstroms vergleichbarer Dioden, die mit der Düse „4.05“ des Evaluationsdesigns I hergestellt wurden (siehe Kapitel 5.3.8). Diese drastische Reduzierung kann nur zu einem sehr geringen Teil auf die geringere Schichtdicke zurückgeführt werden. Vielmehr scheinen in der aktiven Schicht und am Über-

gang zu den Elektroden weniger Störstellen vorzuliegen, welche thermisch induzierten Dunkelstrom begünstigen. Ursächlich hierfür kann die geänderte Zwischenschicht aus TFB sein. Auch eine etwas höhere Restlösemittelanteil durch eine verringerte Verfahrensgeschwindigkeit und folglich ein verstärktes Verfließen in der gesprühten Schicht zusammen mit einer erhöhten Homogenität durch verstärkte Zerstäubung sein können sich auf die Defektdichte auswirken.

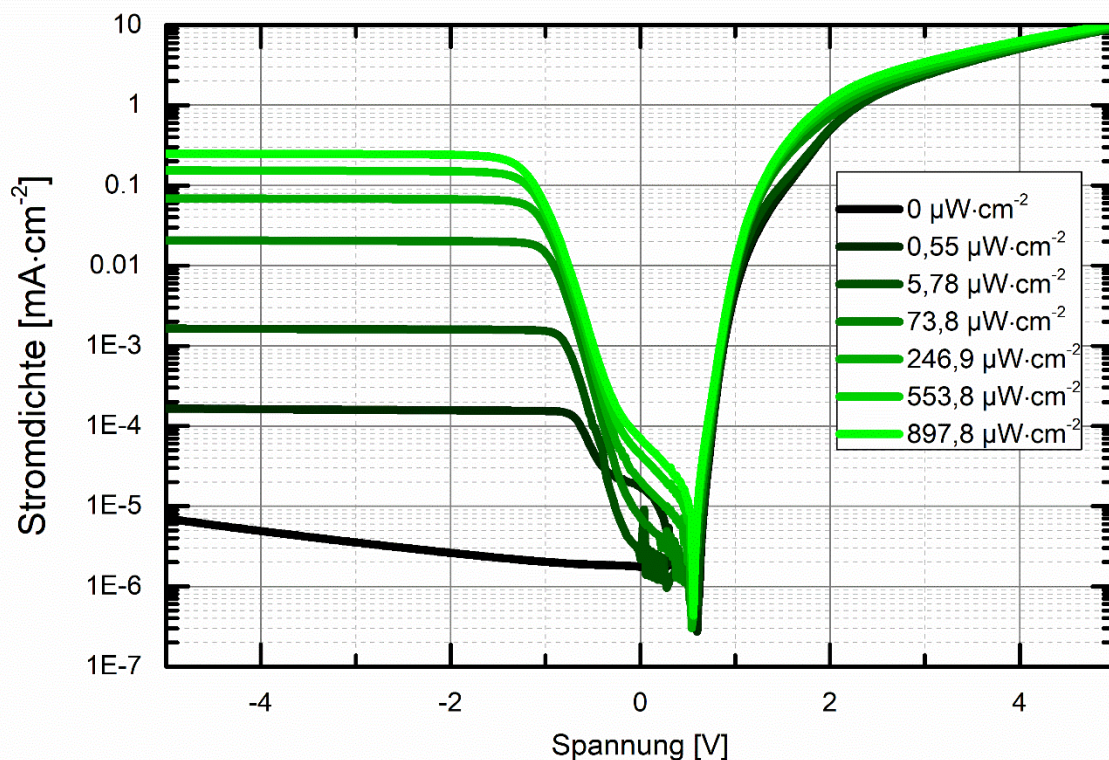


Abbildung 64. Kennlinien einer hergestellten organischen Photodiode bei verschiedenen Beleuchtungsstärken und einer Wellenlänge von 532 nm. Der Dunkelstrom ist stark reduziert im Vergleich zu Ergebnissen mit dem Evaluationsdesign I.

Durch die Auftragung der Stromdichte über die Beleuchtungsstärke in Abbildung 65 lässt sich die Linearität und die Photoempfindlichkeit der Diode bei verschiedenen Spannungen bestimmen. Tabelle 14 stellt die Parameter der linearen Näherungen aus Abbildung 65 dar. Es zeigt sich, dass bei einer Wellenlänge von 532 nm ab einem Sperrstrom von 2 V ein Bestimmtheitsmaß von 1 erreicht wird. Die Photoempfindlichkeit beträgt bei 532 nm etwa  $0,27 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ .

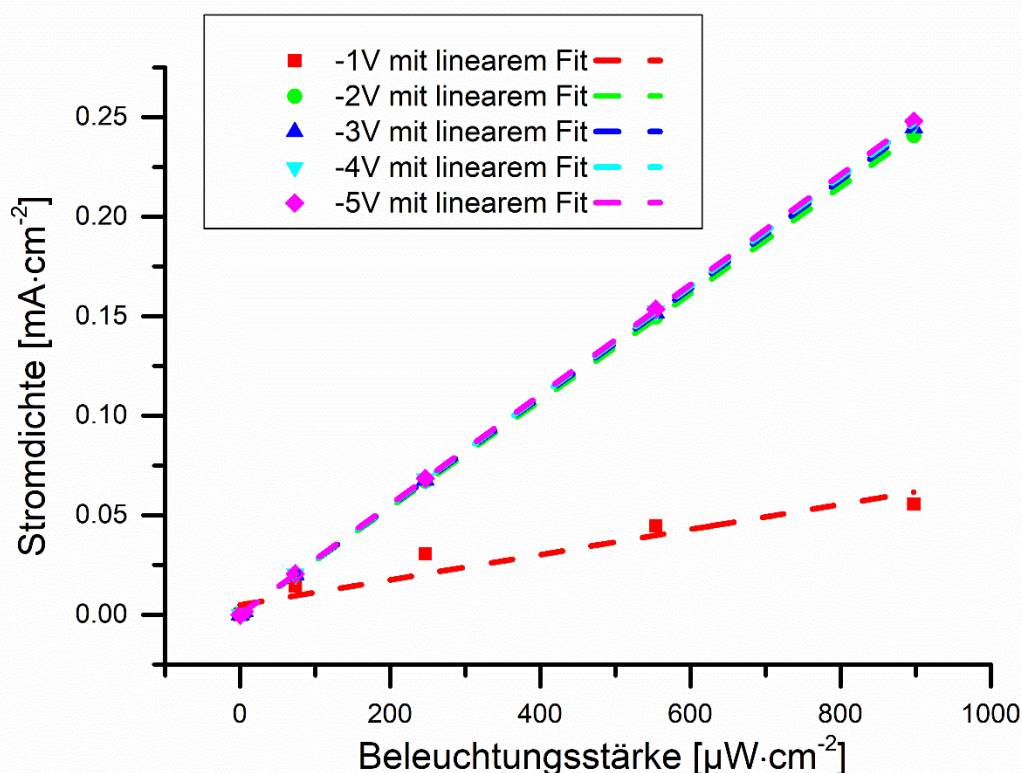


Abbildung 65. Auftragung der Stromdichten aus Abbildung 64 über die Beleuchtungsstärke bei verschiedenen Sperrspannungen. Die linearen Näherungen werden zur Bestimmung von Bestimmtheitsmaß und Photoempfindlichkeit verwendet.

Tabelle 14. Parameter der linearen Näherungen aus Abbildung 65.

Spannung	Pearson-Korrelation	Adjustiertes Bestimmtheitsmaß $\bar{R}^2$	Photoempfindlichkeit mit Standardfehler [ $A \cdot W^{-1}$ ]	Dunkelstrom [ $\mu W \cdot cm^{-2}$ ]	
-1 V	0,96	0,91	6,32E-02	2,76E-01	2,02E-06
-2 V	1,00	1,00	0,268	5,30E-04	2,61E-06
-3 V	1,00	1,00	0,273	2,63E-04	3,53E-06
-4 V	1,00	1,00	0,275	2,44E-04	4,90E-06
-5 V	1,00	1,00	0,276	2,45E-04	7,01E-06

Zudem wird die Stromdichte über den Wellenlängenbereich von 300 bis 900 nm gemessen und daraus die externe Quanteneffizienz berechnet und in Abbildung 66 dargestellt. Es zeigt sich, dass besonders niederenergetische Anteile der Beleuchtung erst bei einer Sperrspannung von -2 V detektiert werden. Sobald die Photonenenergie den minimalen Abstand der HOMO-LUMO-Niveaus der organischen Halbleiter unterschreitet (bei P3HT 1,9 eV  $\approx$  653 nm), sinkt die Absorption und damit die Stromdichte nahezu auf Null ab. Gemessene Ströme über dieser Wellenlänge sind womöglich auf eine Verbreiterung der Energieniveaus und dadurch geringere HOMO-LUMO-Abstände durch Wechselwirkungen der Polymerketten zurückzuführen [52].

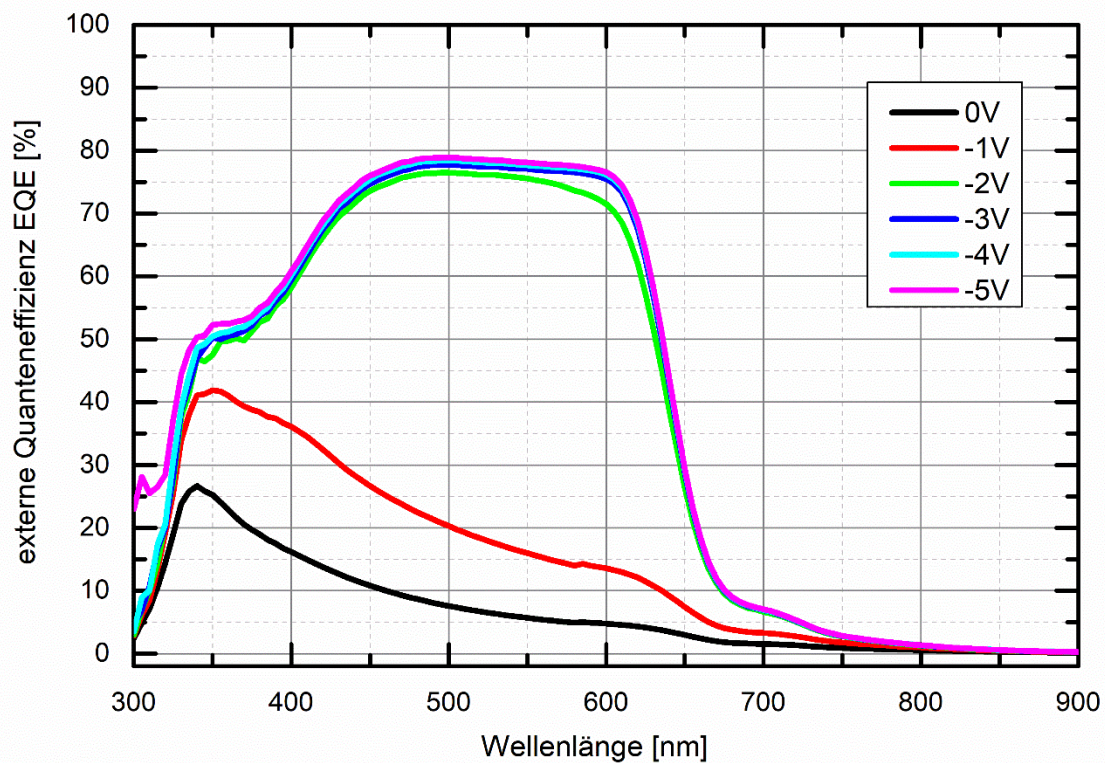


Abbildung 66. Darstellung der externen Quanteneffizienz über das optische Spektrum. Ab einer Sperrspannung von 2 V ist die maximale Sensitivität der Diode fast erreicht und es ergibt sich eine EQE von 75 bis 80 % in großen Bereichen des optischen Spektrums. Nahe dem HOMO-LUMO-Abstand von P3HT von 1,9 eV sinkt die Quanteneffizienz auf nahezu Null ab.

Ab einer Sperrspannung von -2 V werden große Teile des optischen Spektrums mit einer externen Quanteneffizienz von 70 bis 80 % detektiert. Im folgenden Kapitel 6 soll unter anderem dieses Ergebnis diskutiert werden.

#### 5.4.7 Ergebnisse und Erkenntnisse (Learnings)

Es konnte gezeigt werden, dass auch mit der Düse „A70-1kV“ organische Photodioden von herausragender Qualität gesprüht werden können. Das neue Design mit außenliegenden Leitgaskanälen verbessert die Zerstäubung geringfügig weiter und verhindert die Ausbildung von Tropfen seitlich neben der Düsenöffnung. Die Variation des Abstands der Düsenöffnung von der Sägelinie und der beobachtete Einfluss auf die Sprühfunktion zeigt die Abhängigkeit der Düsenfunktion und vermeintlich Schichtqualität von der Genauigkeit des Sägeprozesses in Herstellungsprozess. Die geplante Untersuchung geringer Stegbreiten zwischen Medien- und Leitgaskanälen in den Düsen „A70-2kV“ und „A70-2koV“ konnte nicht durchgeführt werden, da die Stegbreiten von 5  $\mu\text{m}$  im Lithographieschritt nicht gut genug aufgelöst werden konnten und die Strukturen im anschließenden Trockenätzprozess angeätzt wurden.

- L9: Die Genauigkeit des Sägeprozesses und die zu erwartenden Toleranzen beeinflussen Sprühfunktion und vermeintlich Schichtqualität.

- L10: Mit dem aktuellen Herstellungsprozess können Strukturbreiten von 5  $\mu\text{m}$  bei einer Äztiefe von 100  $\mu\text{m}$  nicht reproduzierbar gefertigt werden, da diese Strukturen in der Lithographie nicht gut genug aufgelöst werden können und es während der Trockenätzung zu einer Anätzung dieser Bereiche kommt. Düsenstrukturen sollen eine Breite von 20  $\mu\text{m}$  nicht unterschreiten.

## 6 Diskussion

Während Ergebnisse teilweise bereits in Kapitel 5 diskutiert wurden, soll dies hier noch einmal konsolidiert für die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit geschehen. Dies umfasst die mikro-technologische Herstellung der Sprühdüsen, die Nutzung des Venturi-Effekts zum Versprühen – oder zumindest Zuleiten – von Flüssigkeiten in einen Gasfluss, Tröpfchengrößenverteilungen und Effizienz der Mikrosprühdüsen sowie Rauheit und Schichtbild. Zuletzt werden die Eigenschaften der erzeugten organischen Photodioden diskutiert, speziell Quanteneffizienz und Dunkelstrom der Photodioden. Damit sich dieses Kapitel leichter erschließt, werden die Erkenntnisse dieser Arbeit immer vorab in einem kurzen Absatz zusammengefasst, bevor sie diskutiert und mit dem aktuellen Stand der Technik verglichen werden.

### 6.1 Herstellung von Mikrosprühdüsen in einem mikrotechnologischen Verfahren

Wie in Kapitel 3 gezeigt, werden Mikrosprühdüsen in dieser Arbeit über einen mikrotechnologischen Herstellungsprozess in Silizium erzeugt. Wesentliche Schritte sind dabei Lithographie, Trockenätzung, das anodische Bonden mit einem Borosilikatglaswafer und die Vereinzelnung in der Wafersäge. Abschließend erfolgt die Anbindung der Düsen mit aufgedruckten Fluidports, um hohe Sprühdrukke bis über 7 bar zu ermöglichen.

Es kann keine Veröffentlichung recherchiert werden, bei welcher der Venturi-Effekt in dieser Weise in einer Sprühdüse genutzt wird. Insofern scheinen zwar nicht die Prozesse an sich, aber die Anwendung zur Herstellung von Mikrosprühdüsen bisher einzigartig. Es finden sich einzelne, begrenzt vergleichbare Veröffentlichungen, in denen der Venturi-Effekt in sogenannten Injektoren für Mikrofluidiksysteme genutzt wird [64,65]. Die Evaluierungen und Simulationen beschränken sich dabei auf Leitgasdrücke bis 3 bar und die Untersuchung des erzeugten Unterdrucks. Die Zerstäubung oder Verteilung des beigemischten Mediums wird nicht untersucht. Während Degenhart et al [64] die Bauteile – soweit dies erkennbar ist – ebenfalls in Silizium und Glas erzeugen, werden sie in der Arbeit von Yu et al [65] über einen lithografischen Abformprozess in PDMS erzeugt. Wenngleich das Design der Elemente nicht vollständig vergleichbar ist, ist der Einfluss der untersuchten Geometrien auf die Venturi-Ansaugung in diesen Arbeiten von Interesse. Bei Degenhart et al [64] geht der Unterdruck ebenfalls mit der Länge der Verengung zurück, die stärkste Ansaugung zeigt sich bei kleinen Öffnungswinkeln nach der Verengung. Letzteres scheint den Ergebnissen in 5.2.3 zu widersprechen, nach denen geringe Öffnungswinkel die Mitnahme von Medium und die Sprühfunktion verringern. Es lässt sich vermuten, dass die Kombination kleiner Leitgasdrücke mit der Positionierung der Medienzuführung am Ende der Verengung bzw. im Düsenauslass diesen Unterschied verursacht und es bei Degenhart et al an der Stelle der Zuführung bei großen Öffnungswinkeln bereits zu einer Abnahme der Fluidgeschwindigkeit und des Unterdrucks kommt. Yu et al [65]



argumentierten für ein nahezu identisches Design übereinstimmend, dass es zu einer Reduktion des erzeugten Unterdrucks bei geringem Öffnungswinkel durch Reibung und bei großem Öffnungswinkel durch Strömungswirbel zwischen Leitgasfluss und Düsenwand im Düsenauslass kommt. Letzteres basiert vermutlich auf der Annahme eines laminaren Flusses und scheint bei den hier verwendeten hohen Leitgasdrücken im turbulentem Strömungsregime auch bei geringen Öffnungswinkeln nicht vermeidbar. Zudem ist für die Anwendung als Sprühdüse nicht der maximal erzeugte Unterdruck entscheidend und untersucht worden, sondern die Zerstäubung des Sprühmediums und die dadurch erzielte Schichtmogenität. Dies könnte erklären, warum sich in dieser Arbeit Anwendung größere Öffnungswinkel vorteilhaft darstellen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Mikrosprühdüsen und diesen Arbeiten ist auch die Geometrie der Mikrosprühdüsen mit dem abrupten Ende im Düsenauslass und sich bildenden Tropfen an der Bauteilaußenseite. Dagegen sollen die Injektoren etwa als Bestandteil eines mehr oder weniger geschlossenen Mikrofluidiksystems zur Beobachtung des Glukoseanteils in Blut („lab-on-a-chip“-Ansatz) verwendet werden.

## 6.2 Materialeffizienz und Medienverbrauch der Sprühdüsen

Bei hohen Sprühdrukken werden in dieser Arbeit organische Halbleiter mit einer effektiven Materialeffizienz von etwa 20 % abgeschieden. Da ohne Randeffekte theoretisch etwa 44 % erreicht werden können und die Werte in der Literatur unterschiedlich angegeben werden, wird letzterer Wert in der Folge als maximale Materialeffizienz bezeichnet. Der Medienverbrauch liegt dabei in der Größenordnung von 50 Mikrolitern pro Minute.

Die Abscheideeffizienz ist in Halbleiterprozessen in der Regel stark eingeschränkt, da der Fokus anwendungsbedingt auf Schichtqualität und -reinheit liegt. Dennoch ist besonders bei teuren organischen Halbleitern der Effizienzgedanke hin zu einer produktiven Umsetzung entscheidend. Für eine dafür in der Forschung typische Rotationsbeschichtung finden sich effektive Materialeffizienzen von nur 2-5 % [66] (ohne Materialrückgewinnung). Der größte Anteil des eingesetzten Mediums geht also verloren. Versucht man überschüssiges Material aufzufangen und wiederzuverwenden, besteht das Risiko von Verunreinigung und Aufkonzentration durch das Lösemittel. Auch die in dieser Arbeit als Vergleich evaluierte Zweistoffzerstäubungsdüse zeigte eine sehr geringe effektive Materialeffizienz von nur etwa 9 % (maximal 15 %). Nicht unerwähnt soll aber sein, dass der Anwendungsfall und die Anforderungen durch Materialwahl und anvisierte Schichtqualität eine große Rolle spielen. So erreichen Wang et al [67] mit Zweistoffzerstäubungsdüsen in stark industrialisierten Anlagen eine Beschichtungseffizienz von 90-100 % bei der Beschichtung von medizinischen Tabletten. Man kann vermuten, dass das materialbedingt mögliche Wiederauffangen von Medium einen großen Anteil dieser Effizienzsteigerung ausmacht. Interessant ist auch der Vergleich mit Ultraschalldüsen, welche für eine geringe Abscheiderate bei hoher Materialeffizienz bekannt sind. Bei der Abscheidung von Photolack berichten Pham, Burghartz und Sarro [68] eine effektive Effizienz von etwa 20 %, was sehr vergleichbar mit den Ergebnissen dieser Arbeit wäre. Engle [69] dagegen gibt

maximale Materialeffizienzen von bis zu 98 % an. Ein Wert, der sich durch elektrische Aufladung verschiedener Sprühmedien (inklusive Nanopartikeln und -silberdrähte) und Substrat gar auf 100 % steigern lässt [69]. Aufgrund einer exzellenten Prozesskontrolle bei sehr geringen Abscheideraten, werden Ultraschalldüsen oft für die Abscheidung besonders geringer Materialmengen eingesetzt. So zeigten Steirer et al [70] die Abscheidung von 50 Schichten einer P3HT-PCBM-Lösung in Chlorbenzol und p-Xylol mit einer durchschnittlichen Schichtdicke von nur 11 nm. Es ist allerdings zu erwarten, dass sich derartige Mehrfachbeschichtungen stark auf Abscheiderate und Prozesszeit auswirken.

Es sei abschließend gesagt, dass ein direkter Vergleich der Materialeffizienzen nicht möglich scheint, da dies stark von verwendeten Medien, Anlagen und den Anforderungen des Produkts abhängt. Der Eindruck verbleibt, dass sich die Mikrosprühdüsen im Bereich effizienter Zweistoffzerstäubungsdüsen befinden und in der Anwendung möglicherweise vergleichbare Effizienzen wie Ultraschalldüsen liefern können. Der Mediendurchsatz ist geringer als bei typischen Anwendungen von Zweistoffzerstäubungsdüsen, mit Ultraschalldüsen lassen sich noch deutlich geringere Abscheideraten bei ausgeprägterer Prozesskontrolle erreichen.

### 6.3 Mittlere Tröpfchengrößenverteilung und geometrische Varianz

Durch Designoptimierungen konnte die mittlere Tröpfchengröße (geometrisches Mittel) der Mikrosprühdüsen auf 5 bis 10  $\mu\text{m}$  reduziert werden (siehe 5.3.5 und 5.4.3). Die erzeugte Tröpfchengröße wird dabei über das Volumen abgeschiedener Tröpfchen berechnet. Die geometrische Varianz beträgt in allen Fällen 1 bis 2  $\mu\text{m}$ .

Möchte man die Tröpfchengrößenverteilung vergleichen, so empfiehlt es sich zunächst die verwendeten Messmethoden vorzustellen. Es finden sich in der Literatur für Sprühsysteme oberhalb des Mie-Regimes hauptsächlich laseroptische Verfahren basierend auf Laserbeugung [71] oder auch Laserabschattung und -streuung [72]. Derartige Messsysteme standen während dieser Arbeit aber nicht zur Verfügung. Wenngleich sich die beschriebenen Messmethoden und deren Parameter und Einflussfaktoren unterscheiden und ein Vergleich nur bedingt aussagekräftig ist, soll der in der Regel angegebene Medianwert ( $d_{50}$ ) der Verteilungen gegenübergestellt werden. So zeigen sich bei Verding, Deferme und Steffen [73] Mittelwerte von 18 bis 30  $\mu\text{m}$  bei Extinktionsmessungen an einer Ultraschalldüse. Bei der Tintenstrahlabscheidung von organischen Halbleitern können Khim et al [74] über Laserbeugung Mittelwerte von unter 10  $\mu\text{m}$  bis etwa 50  $\mu\text{m}$  messen. In der bereits erwähnten Anwendung zur Beschichtung von Tabletten mit Zweistoffzerstäubungsdüsen, detektierten Wang et al [67] über Laserstreuung mittlere Tröpfchendurchmesser von 30 bis 70  $\mu\text{m}$  und Jones und Godek [75] berichten mittlere Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  bei 6 bar bis 50  $\mu\text{m}$  bei 1 bar Leitgasdruck. Giroto et al [76] zeigt, wie mit einer Zweistoffzerstäubungsdüse organische Halbleiter mit einem mittleren Durchmesser von nur 7  $\mu\text{m}$  abgeschieden werden können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass viele Anwendungen, bei denen der Durchmesser erzeugter Tropfen entscheiden oder zumindest relevant ist, mittlere Tröpfchendurchmesser

deutlich unter 100  $\mu\text{m}$  erreichen, teilweise auch unter 10  $\mu\text{m}$ . Ein Zusammenhang mit der Beschichtungsmethode ist nicht klar erkennbar. Stattdessen ist besonders bei Zweistoffzerstäubungsdüsen der Leitgasdruck als wesentlicher Einfluss zu identifizieren. Man könnte also argumentieren, dass die Besonderheit der Mikrosprühdüsen darin liegt, bei einem Leitgasdruck von 6 bar weiterhin über den Venturi-Effekt eigenständig Medium anzusaugen und zu zerstäuben. Wang et al [67] zeigen in ihrer Anwendung weiterhin, wie Trocknung bei steigenden Düsenabstand zu einer Reduktion der Größe der gesprühten Tropfen führt. Während dies stark materialabhängig und damit schwer vergleichbar ist, so lässt sich dieses Verhalten mit denen in dieser Arbeit mit geringen Tröpfchendurchmessern erzeugten, trockenen Halbleiterschichten leicht nachvollziehen. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass nicht in allen Anwendungen eine möglichst geringe Tröpfchengröße notwendig oder gewünscht ist, da dies beispielsweise zu Lasten der Abscheiderate erreicht werden würde.

#### 6.4 Schichtbild und Rauheit abgeschiedener organischer Halbleiterschichten aus P3HT/PCBM

Mit den verschiedenen Düsen des Evaluationsdesigns I lassen sich Schichten mit hoher und mit geringer Restlösemittelkonzentration erzeugen. Nach Gesprächen mit den Projektpaten wurde dem Ansatz mit geringer Restlösemittelkonzentration und dem als „Schuppenpanzer“ bezeichneten Sprühbild eine höhere Wahrscheinlichkeit zugesprochen die wichtigsten Projektziele zu erreichen und mit der Literatur vergleichbare Photodioden zu erzeugen. Im Nachhinein ist allerdings festzustellen, dass es mit dieser Entscheidung nicht mehr möglich war das zu Beginn gesetzte Ziel einer Rauheit  $R_{p/v}$  unter 50 nm für die verwendeten organischen Halbleiter zu erreichen. So zeigt die organische Halbleiterschicht zur Herstellung organischer Photodioden in 5.3.8 eine quadratische Rauheit (RMS) von etwa 200 nm. Auch wenn es bei den verwendeten Schichtdicken von etwa 500 bis 750 nm nicht dazu kam, kann die hohe Rauheit bei dünnen Schichten zu Fehlstellen in der Schicht führen. Die Rauheit ist allerdings stark von Dampfdruck des Lösemittels und Löslichkeit der darin abgeschiedenen Stoffe abhängig. So können mit verdünntem Photolack in 5.3.3 quadratische Rauheiten von deutlich unter 100 nm gezeigt werden.

Aufgrund vieler Veröffentlichungen zum Materialsystem P3HT/PCBM ist es kaum verwunderlich, dass die Morphologie und Rauheit über Sprühbeschichtung abgeschiedener Schichten stark diskutiert wird. So finden sich in den Arbeiten von Abdellah et al [77], Green et al [61], Steirer et al [70] Girotto et al [76] sowie von Xie, Gao und Eslamian [78] sehr vergleichbare Schichtbilder mit sich überlagernden Tropfen von P3HT/PCBM gelöst in Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Toluol, Xylol oder Trichlormethan. Genaue Schichtrauheiten sind selten angegeben. So wird in der Publikation von Steirer et al zumindest die Schichthomogenität bildlich dargestellt und es lässt sich eine Rauheit erkennen, die in etwa mit in dieser Arbeit gezeigten Schichten vergleichbar ist. Xie et al [78] geben in ihrer sehr detaillierten Arbeit für Mehrfachbeschichtungen mit einer Ultraschalldüse quadratische Rauheiten von ebenfalls über 250 nm an. Be-

sonders interessant an dieser Publikation ist auch die Abhängigkeit des Sprühbilds vom Medienfluss der organischen Lösung, welcher in diesem Düsensystem mit Überdruck der Ultraschalldüse zugeführt wird. Durch eine Verfünffachung der Flussrate lässt sich dort ein deutlich sichtbares Verfließen der abgeschiedenen Tröpfchen erkennen [78]. Dies könnte eine Möglichkeit darstellen mit diesem Düsentyp die Vorteile einer starken Zerstäubung mit verfließenden Tröpfchen zu kombinieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Rauheit der abgeschiedenen Schichten und das Sprühbild absolut typisch für die Sprühbeschichtung dieser Materialien ist. Dies bestätigt die Entscheidung die Mikrosprühdüsen für dieses Materialsystem für die Abscheidung lösemittelärmerer Schichten zu optimieren. Gleichzeitig bleibt die Rauheit dieser oder anderer organischer Halbleiter weiter eine Herausforderung bei der Sprühbeschichtung und stellt einen Nachteil gegenüber der Rotationsbeschichtung dar. Nichtsdestotrotz zeigt die Arbeit von Xie et al., dass es in einem höherer Medienfluss einen signifikanten Hebel zur Ausprägung eines homogeneren Schichtbilds gibt [78]. In den Mikrosprühdüsen kann dies allerdings nicht ohne weiteres realisiert werden, da sich die Durchflussrate über den Leitgasdruck nicht unabhängig von der Zerstäubung steuern lässt. Ein hoher Leitgasdruck wird benötigt, um eine gute Zerstäubung der organischen Halbleiterlösung und eine geringe Schwankung der Tröpfchengrößen zu erreichen.

## 6.5 Externe Quanteneffizienz und Dunkelstrom der erzeugten Photodioden

Wie in Kapitel 5.3.8 gezeigt, weist die mit der Düse „4.05“ aus dem Evaluationsdesign I hergestellte Photodiode bei einem Sperrstrom von 2 V eine externe Quanteneffizienz bei 532 nm von etwa 74 % und einen Dunkelstrom von weniger als  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (für  $10 \text{ mm}^2$ -Dioden) auf. In 5.4.6 wird bei der Abscheidung mit der Düse „A70-1kV“ gar eine EQE von 75 bis 80 % über einen breiten Bereich des optischen Spektrums erreicht. Der Dunkelstrom beträgt bei -2 V und 532 nm  $2,61 \cdot 10^{-6} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Es ergibt sich eine Photoempfindlichkeit von  $0,27 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ .

In der Literatur finden sich bei -2 V für das Materialsystem aus P3HT und PCBM maximale externe Quanteneffizienzen im optischen Wellenlängenbereich von etwa 76 % [62] und fast 80 % [79]. In einigen Fällen werden geringere EQE von 40 bis 60 % erreicht [80,81,82]. Mögliche Ursachen für geringere Quantenausbeuten können unter anderem suboptimale Schichtdicken, eine ungünstige Ausprägung der Bulk-Heterostruktur, geringere Reinheit der eingesetzten Halbleiter, Polymerisationsgrad, Vernetzung und Ausrichtung des P3HT oder auch optische Verluste durch Reflektionen am Bauteil sein. Der Dunkelstrom beträgt bei diesen Bauteilen in der Regel etwa bei  $10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  [62,81], kann aber – etwa bei höherer Defektdichte – auch mehr als  $10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (bei -1V) [61] betragen.

Die Quanteneffizienzen der erzeugten organischen Photodioden entsprechen also den höchsten für dieses Materialsystem berichteten EQE. Der in 5.3.8 gemessene Dunkelstrom mit dem

Evaluationsdesign I entspricht dagegen den niedrigsten publizierten Werten. Die Photodioden, welche mit dem Evaluationsdesign II erzeugt wurden, weisen dagegen noch um fast zwei Zehnerpotenzen geringere Dunkelströme auf. Es kann nicht geklärt werden, ob dies auf die dort verwendete TFB-Schicht zurückzuführen ist, oder auch von den Verbesserungen des Düsen-  
designs beeinflusst wurde.

Abschließend sei gesagt, dass sich die Mikrosprühdüsen im Vergleich zum Stand der Technik als neuartig darstellen lassen. Es finden sich keine vergleichbaren Entwicklungen für diese Anwendung. Die Optimierung des Düsendesigns ermöglicht im Vergleich zu anderen Düsen geringe mittlere Tröpfchendurchmesser und geringe Verteilungsbreiten. Wie die Versuche zeigen konnten, eignen sie sich auch für die Herstellung organischer Photodioden. Das erzeugte Sprühbild und die Rauheit der Schichten entspricht im Wesentlichen den Ergebnissen anderer Arbeiten auf dem Gebiet der Sprühbeschichtung organischer Halbleiter. In der Anwendung zeigt sich auch eine signifikant höhere Abscheideeffizienz als eine Zweistoffzerstäubungsdüse. Dieser Vorteil ist beim Vergleich mit Literaturwerten nicht eindeutig zu bestätigen. Besonders Ultraschalldüsen könnten im Bereich von Materialeffizienz sowie Prozesssteuerungsmöglichkeiten – besonders relevante Eigenschaften für Forschung und Entwicklung – einen Vorteil gegenüber den Mikrosprühdüsen aufweisen. Dies müsste im direkten Vergleich gezeigt werden. In der Fertigung von großflächigen organischen Modulen könnten Mikrosprühdüsen eine effiziente und – bei der Verwendung mehrerer parallel abscheidender Düsen – schnelle Alternative zu Ultraschalldüsen und traditionellen Zweistoffzerstäubungsdüse bilden. Die selbstansaugende Eigenschaft der Mikrosprühdüsen und die Möglichkeit sie noch deutlich stärker zu miniaturisieren, sollten die Implementation in Fertigungslinien und Produktionsanlagen erleichtern.

Im folgenden Kapitel wird diese Arbeit chronologisch zusammengefasst und ein Ausblick für weitere Entwicklungsschritte und -möglichkeiten gegeben.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich über einen mikrotechnologischen Herstellungsprozess Sprühdüsen in Silizium erzeugen lassen, welche für die Abscheidung organischer Halbleiterschichten geeignet sind. Die Düsen zeichnen sich dabei über einen geringen Materialverbrauch und eine hohe Effizienz von 20 % und mehr aus. Damit unter Stickstoffatmosphäre hergestellte Photodioden weisen eine herausragende initiale Quanteneffizienz bei vergleichsweise geringem Dunkelstrom auf. Mit den gewählten Düsen lassen sich dünne Schichten von 100 bis 200 nm pro Sprühschritt erzeugen, welche allerdings aufgrund einer geringen Restlösemittelkonzentration eine hohe Rauheit aufweisen. Es werden üblicherweise Schichten von 500 bis 750 nm in mehreren Sprühschritten abgeschieden, um eine vollständige Bedeckung zu gewährleisten und Kurzschlüsse zu vermeiden. Neben dem Einsatz zur Abscheidung organischer Halbleiter lassen sich diese Düsen prinzipiell auch für andere Materialien wie z. B. Photolacke verwenden. Durch die hohe Effizienz der Düsen bieten sie sich allerdings besonders für die Abscheidung von Materialien an, die entweder besonders kostenintensiv oder begrenzt verfügbar sind und dadurch geringe Abscheideraten und ein geringer Materialverbrauch gewünscht sind. In Konkurrenz treten sie dabei besonders mit Ultraschalldüsen, wie in Kapitel 6 diskutiert wurde.

In dieser Arbeit wurde dies nach anfänglichen Herausforderungen beim Düsendesign erreicht, indem – unterstützt durch rudimentäre FEM Simulationen – der Venturi-Effekt per Photolithographie und Trockenätzung in Silizium-Mikrosprühdüsen realisiert wurde, wie in Kapitel 3 beschrieben. Die Erfahrung mit Trockenätzprozessen am Kompetenzzentrum Nanochem war hier sehr hilfreich, sodass bereits innerhalb des ersten Projektjahres ein stabiler Ätzprozess mit nahezu senkrechten Wänden entwickelt werden konnte. Auch der Sprühbeschichter ist am Kompetenzzentrum entwickelt und getestet worden und stand kurz nach den ersten funktionsfähigen Mikrosprühdüsen zur Verfügung. Für die Herstellung der Düsen ergaben sich in der Folge mit dem einstufigen Ätzprozess und der Evaluierung der Sägeparameter zwei wesentliche Optimierungen. Der einstufige Ätzprozess mit der Anbindung über Fluidports stellt eine geniale – weil einfache – Methode der Anbindung der Düsen dar. Sie war notwendig geworden, da es im zweistufigen Ätzprozess zu Anätzungen durch unzureichende Kantenbedeckung der ersten Ätztopographie und Totvolumina durch die Anbindung mit eingeklebten Glaskapillaren kommt. Geklebte Anschlüsse erschweren zudem die Reinigung der Mikrosprühdüsen und die chemische Beständigkeit des Epoxidharzklebers schränkt die Wahl der Lösemittel weiter ein. Die Evaluierung der Sägeparameter war im späteren Verlauf notwendig, da sich gezeigt hat, dass eine unzureichende Justage der Sägelinie und Ausbrüche am gebondeten Borosilikatglas die Sprühfunktion beeinflussen. Sichtbar ist dies bei der Evaluation der Sprühfunktion und der Eigenschaften der Mikrosprühdüsen in Kapitel 5. Charakterisierungsverfahren, welche geeignet zur Beurteilung der Sprühfunktion sind, wurden entwickelt und in Kapitel 4 beschrieben, um die aufeinander aufbauenden Ergebnisse in Kapitel 5 schlüssig präsentieren zu können. Speziell die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen mit der Kamera der Georg-Au-

gust Universität Göttingen zeigen den Einfluss sich bildender Tropfen neben den Düsenauslässen. Eine geringe Tröpfchengröße mit geringer Varianz ist entscheidend, um kleine Tropfen und eine hohe Schichthomogenität zu erreichen. Dies geht einher mit einer geringeren Ausprägung der Tropfenbildung neben den Düsenauslässen, um große Materialabrisse und Schwankungen in der Beschichtung zu vermeiden. Durch die geringen mittleren Tröpfchengrößen wird allerdings das Verdampfen des Lösemittels begünstigt, was zu einer trockenen Abscheidung und hohen Rauheiten führt. So konnte das selbstgesetzte Rauheitsziel von weniger als 50 nm  $R_{p/v}$  nicht erreicht werden. Ansatzpunkte zur Verbesserung liegen werden noch im verwendeten Lösemittel und einer mit Lösemittel gesättigten Atmosphäre im Sprühbeschichter gesehen. Bekannt aus der Literatur ist die Verwendung von Lösemitteln mit höherem Siedepunkt und niedrigerem Dampfdruck als Chlorbenzol wie z. B. Dichlorbenzol [83]. Ansonsten ist es auch vorstellbar die Düsen etwa über die Medienkanalbreite doch hin zu größeren Tröpfchen zu optimieren und die Durchflussrate entsprechend den Ergebnissen von Xie et al [78] zu erhöhen. Dies muss allerdings für jede Anwendung individuell bedacht werden. Es würde allerdings dem Ansatz widersprechen, der bisher in dieser Arbeit verfolgt wird. Die geringe Tröpfchengröße, der geringe Medienverbrauch und die beobachtete hohe Materialeffizienz stellen das Alleinstellungsmerkmal der Mikrosprühdüsen gegenüber anderen Zweistoffsprühdüsen dar. Wenngleich es also möglich wäre, die Mikrosprühdüsen für verschiedene Abscheideraten zu entwickeln und anzubieten, so muss erst noch gezeigt werden, dass auch bei höheren Abscheideraten ein wesentlicher Vorteil gegenüber anderen Düsen besteht. Wichtig ist zu erwähnen, dass sich die Öffnungsbreite und damit die Abscheiderate fertiger Mikrosprühdüsen nicht, wie bei einer Zweistoffzerstäubungsdüse, über eine Nadel variieren lässt. Neben der Charakterisierung der Düsen war es auch wichtig sie in der Anwendung zu testen. Es ist ein glücklicher Umstand, dass dies bei der Siemens Healthcare GmbH so unkompliziert möglich war und die Erfahrung in der praktischen Herstellung der organischen Photodioden genutzt werden konnte. Die besonders guten Quanteneffizienzen der beiden Versuche zeigen, dass sich der Ansatz dieser Arbeit als erfolgreich herausgestellt hat und die Mikrosprühdüsen in der Tat für die Herstellung organischer Photodioden gut geeignet sind.

Zum heutigen Stand stellen die Mikrosprühdüsen eine interessante Möglichkeit dar im Laborbetrieb Produkte zu entwickeln, die eine geringe Abscheiderate benötigen, und sind damit eine Alternative zu deutlich aufwendigeren Systemen mit Ultraschalldüsen. Dies soll an dieser Stelle ausdrücklich nicht auf organische Halbleiter beschränkt werden. Durch eine hohe Materialeffizienz von 20 % oder mehr ist es möglich auch andere, neuartige und teure Materialien mit wenig Materialeinsatz aufzubringen und in der Anwendung zu testen. Besonders im Vergleich zu einer typischen Rotationsbeschichtung lässt sich der Vorteil erkennen.

Für eine kommerzielle Anwendung fehlen unter anderem noch längere Studien zur Haltbarkeit der Mikrosprühdüsen bei Dauerbelastung und regelmäßiger Reinigung. Auch wenn keine entsprechenden Anzeichen zu beobachten waren, ist eine Degradation der Düsen unter besonderen Belastungen vorstellbar. So könnte sich eine Abrundung der feinen Siliziumkanten am

Düsenauslass durch abrasive Sprühmedien auf die Sprühfunktion auswirken. Hier muss vermutlich eine Abwägung zwischen Produktkosten der einfach aufgebauten Mikrosprühdüsen und ihrer Haltbarkeit getroffen werden. Durch die Anbindung über Fluidports lassen sich die Mikrosprühdüsen schnell austauschen, falls dies erforderlich wäre. Die Skalierung der Mikrosprühdüsen zur Beschichtung großer Flächen ist ein weiterer, wichtiger Punkt. Besonders für die organische Photovoltaik oder vergleichbare Anwendungen, scheint dies essenziell. Der einfachste Ansatz ist mehrere Mikrosprühdüsen parallel oder sequenziell einzusetzen, was aber einen hohen Aufwand in der Anbindung und Wartung der Beschichtungsanlagen bedeuten kann. Ein besserer Ansatz wäre Arrays aus Mikrosprühdüsen zu verwenden. In beiden Fällen ist die Miniaturisierung der Düsen in den verwendeten mikrotechnologischen Prozessen einfach. Die Anwendung zur großflächigen Herstellung organischer Solarzellen steht allerdings in starkem Kontrast zur Herstellung von Photodioden, bei der nur sehr kleine Bereiche abgeschieden werden und Verluste durch Randbereiche und Schattenmasken relevant in die Materialkosten mit einfließen. Da der Abstand der Düsen zueinander in einem Array aber fixiert wäre, müssten das Array wiederum auf die Anwendung optimiert sein bzw. als Standard angenommen werden.

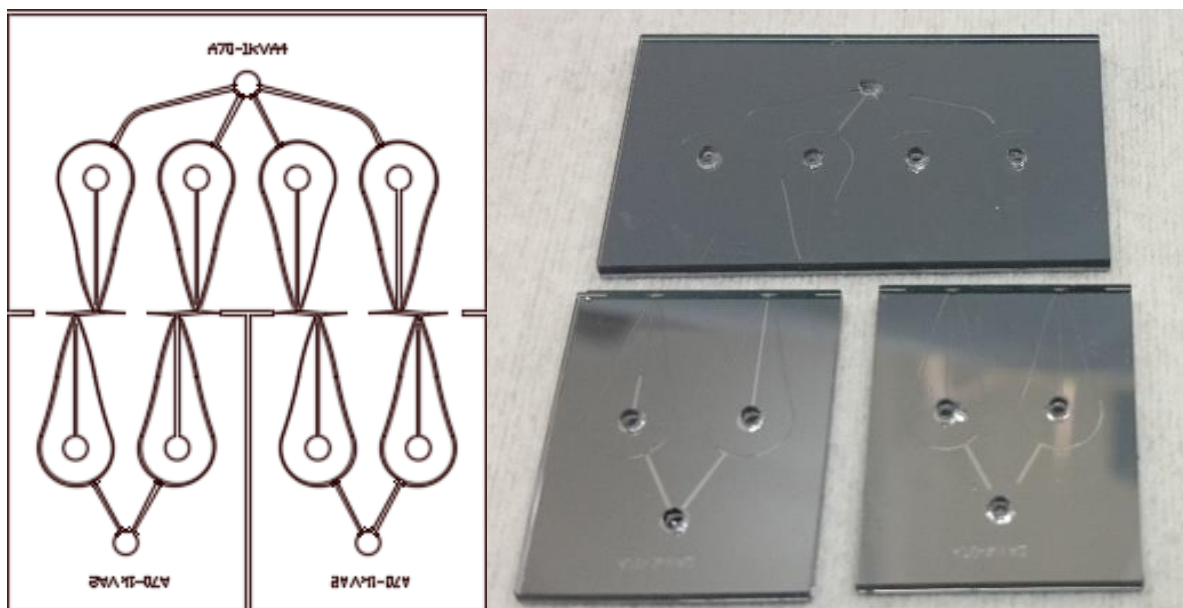


Abbildung 67. Array-Düsen mit dem Düsensdesign „A70-1kV“ aus der Maske Sprayganik V12 (siehe 8.3.12). Diese Düsen sind mit Durchbohrungen im Glas für den einstufigen Ätzprozess mit Anbindung über Fluidports geeignet.

Die Umsetzung von Düsenarrays wurde im Projekt initial getestet. Abbildung 67 zeigt die Düsensdesigns der Maskenversion V12 (siehe 8.3.12), in der zwei Arrays mit zwei Düsen und ein Array mit vier Düsen des Typs „A70-1kV“ enthalten sind. Im Design wird darauf geachtet, dass besonders die Länge der Medienleitungen der Einzeldüsen identisch sind und somit gleiche Druckverhältnisse in den Medienzuleitungen herrschen. Die Leitgaskanäle sind so konzipiert, dass der Maximaldruck bis zur Verengung in der Düsenöffnung anliegen kann. Alle Düsen weisen eine Sprühfunktion auf bei üblichen Leitgasdrücken auf, eine genauere Untersuchung erfolgte nicht mehr.



Neben der Miniaturisierung ist die Skalierung der Fertigung ausgehend von 4“-Wafern auf 8“, 12“ und größere Substrate eine bekannte Übung der Halbleiterindustrie und sollte – obwohl nicht trivial – eine lösbare Aufgabe darstellen. Mit den Möglichkeiten einer produktiven Fertigung ist auch eine weitere Verbesserung der Mikrosprühdüsen vorstellbar. Möglich wäre es zum Beispiel Silizium- und Borosilikatglaswafer rückseitig zu strukturieren, um die Fläche über und unter dem Düsenauslass und dadurch die Ausbildung von Tropfen auch an diesen Stellen zu reduzieren. Es ist zu erwarten, dass dies die Tröpfchengrößen der Mikrosprühdüsen weiter reduzieren könnten. Eine Strukturierung der Substratrückseiten stellt allerdings hohe Anforderungen an die Justage der Substrate zueinander dar und war so mit dem zugänglichen Equipment nicht zu evaluieren. Es müsste sich allerdings erst zeigen, dass eine derartige Verbesserung notwendig ist und sich die erhöhten Produktkosten durch die zusätzlichen Bearbeitungsschritte auch rechnen. Ebenfalls wesentlich für die Massenfertigung der Düsen ist die Justage der Sägestraßen. Die Toleranz sollte weit weniger als die hier beobachteten 50 µm betragen, um eine reproduzierbar gleiche Sprühfunktion zu erreichen. Justagemarken auf dem Siliziumwafer außerhalb des Glaswaferbereichs könnten hier eine wesentliche Verbesserung der Justagegenauigkeit bringen, da das Kamerabild dort nicht von dem Brechungsindex des Glaswafers beeinflusst wird. Eine Toleranz von  $\pm 10$  µm sollte in modernen Wafersägen erreichbar und für eine genaue Spezifikation der Düseneigenschaften ausreichend sein.

Mit den Düsen „4.05“ und „A70-1kV“ wurden zwei Düsendesigns detailliert untersucht und in der Herstellung organischer Photodioden getestet. Mit der Düse „4.05“ wurde in ausführlichen Untersuchungen die Eignung einer Mikrosprühdüse dieser Art zur Abscheidung organischer Halbleiter für organische Photodioden gezeigt. Mit außenliegenden Leitgaskanälen bei der Düse „A70-1kV“ konnte zudem gezeigt werden, dass sich die Ausprägung von Tropfen an der Düsenöffnung weiter einschränken lässt. Neben einer reduzierten Tröpfchengrößen könnte diese Änderung auch die Ablagerung von Material an diesen Stellen verringern und damit Reinigungsintervalle verlängern. Ein Einfluss von Materialablagerungen war allerdings im Rahmen von mehrstündigen Sprühversuchen für keine der Düsen zu beobachten.

Wie bereits erwähnt, liegen die nächsten Aufgaben vor allem im Bereich der Skalierung sowie der Fertigungs- und Langzeitstabilität. Hierfür wäre zum einen die Zusammenarbeit mit einer Silizium-Halbleiterfertigung wünschenswert. Zum anderen ist eine engere Zusammenarbeit mit einem Endkunden für die Mikrosprühdüsen erforderlich, um genauere Spezifikationen für Alterungsbedingungen und beispielsweise den Abstand der Mikrosprühdüsen in einem Array zu erarbeiten sowie die Düsen entsprechend zu testen. Um die Nachfrage an den Mikrosprühdüsen als Produkt zu etablieren, ist sicherlich die erfolgreiche Umsetzung in einer Fertigung zum Beispiel für organische Halbleiter notwendig. Die Herausforderung wird dabei sein, entsprechende Kunden zu überzeugen eine Test-Anlage mit Mikrosprühdüsen auszurüsten. Meiner Meinung nach besitzen die Mikrosprühdüsen Alleinstellungsmerkmale, die in spezifischen Anwendungen deutliche Vorteile bringen können und sollten zumindest als Alternative zu Zweistoffzerstäubungsdüsen oder Ultraschalldüsen getestet werden.

## Literaturverzeichnis

1. Deml S. Entwurf und Herstellung einer Mikrosprühdüse. 2012. Bachelorarbeit an der Hochschule Regensburg (OTH Regensburg).
2. Deml S. Entwurf und Realisierung eines Mikro-Düsenarrays. 2014. Masterarbeit an der OTH Regensburg.
3. Dittmer M. Optimierung der mikrotechnologischen Prozesse zur Herstellung von Mikrosprühdüsen. 2015. Bachelorarbeit an der OTH Regensburg.
4. Merthan S. Evaluierung eines Trennschleifprozesses zur Herstellung von Mikrosprühdüsen. 2015. Bachelorarbeit an der OTH Regensburg.
5. Brännler M. Evaluierung der Mikro-Sprühdüsen des Projekts „Sprayganik“ zur Erzeugung organischer Dünnschichten. 2014. Masterarbeit an der OTH Regensburg.
6. Maier S. Prozessoptimierung von mikromechanischen Sprühdüsen zur Herstellung organischer Halbleiterschichten. 2013. Projektarbeit für Masterstudium an der Fakultät Allgemeinwissenschaften und Mikrosystemtechnik der Hochschule Regensburg (OTH Regensburg).
7. Ott C. Prozessentwicklung für die Herstellung mikromechanischer Sprühdüsen zur Herstellung organischer Halbleiterschichten. 2013. Projektarbeit für Masterstudium an der Fakultät Allgemeinwissenschaften und Mikrosystemtechnik der Hochschule Regensburg (OTH Regensburg).
8. Wirth H. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE-Website. [Online]. 2017 [cited 2017 march 15]. Available from:  
<https://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/studien/aktuelle-fakten-zur-photovoltaik-in-deutschland.html>.
9. BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V. Website des BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V. [Online]. 2020 [cited 2021 April 10]. Available from:  
[https://www.bdew.de/media/documents/Jahresbericht\\_2020\\_final\\_korr.pdf](https://www.bdew.de/media/documents/Jahresbericht_2020_final_korr.pdf).
10. Sigma-Aldrich Co. LLC. Sigma-Aldrich Onlineshop. [Online]. 2015 [cited 2015 June 28]. Available from:  
[www.sigma-aldrich.com/catalog/product/aldrich/684449?lang=de&region=DE](http://www.sigma-aldrich.com/catalog/product/aldrich/684449?lang=de&region=DE).

11. Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. Merck Onlineshop. [Online]. 2021 [cited 2021 April 10]. Available from:  
[www.sigma-aldrich.com/catalog/product/aldrich/684449?lang=de&region=DE](http://www.sigma-aldrich.com/catalog/product/aldrich/684449?lang=de&region=DE).
12. Chemicalbook Inc. ChemicalBook Onlineshop. [Online]. 2016 [cited 2021 April 10]. Available from: [https://www.chemicalbook.com/ProductDetail\\_EN\\_447191.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductDetail_EN_447191.htm).
13. Glück B. Hydrodynamische und gasdynamische Rohrströmung, Druckverluste. 1st ed. Roesler B, editor. Berlin: VEB Verlag Bauwesen; 1988. ISBN: 3345002221.
14. Rott N. Note on the History of the Reynolds Number. Annual Review of Fluid Mechanics. 1990 Januar. 22: p. 1-12. <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.22.010190.000245>.
15. Rehm B, Haghshenas A. Flow Drilling: Underbalance Drilling with Liquid Single-Phase Systems. In Rehm B, Haghshenas A, Paknejad A, Al-Yami A, Hughes J, Schubert J, editors. Underbalanced Drilling: Limits and Extremes. Vereinigte Staaten von Amerika: Gulf Publishing Company; 2012. p. 39-108. ISBN: 978-1-933762-05-0.
16. Fung YC. Biomechanics: Motion, Flow, Stress, and Growth New York; Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag New York, Inc.; 1990. ISBN: 9780387971247.
17. Koizumi Y, Shoji M, Takata Y, Nagai N. Minimum Heat Flux—Film Boiling. In Koizumi Y, Shoji M, Takata Y, Nagai N, editors. Boiling. Boston: Elsevier; 2017. p. 369-410. ISBN: 978-0-08-101010-5.
18. Wang YH, Zhang JL, Ma ZX. Experimental determination of single-phase pressure drop and heat transfer in a horizontal internal helically-finned tube. International Journal of Heat and Mass Transfer. 2017 Januar. 104: p. 240-246  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.08.045>.
19. Wischnewski B. peace software. [Online]. 2007 [cited 2021 Januar 05]. Available from:  
<http://www.peacesoftware.de/einigewerte/stickstoff.html>.
20. Chen FC, Chien SC, Cious GL. Highly sensitive, low-voltage, organic photomultiple photodetectors exhibiting broadband response. Applied Physics Letters. 2010 August. 97: p. 103301. <https://doi.org/10.1063/1.3488017>.
21. Yi Y, Coropceanu V, Brédas JL. A comparative theoretical study of exciton-dissociation and charge-recombination processes in oligothiophene/fullerene and oligothiophene/perylene diimide complexes for organic solar cells. Journal of Materials Chemistry. 2011 Januar. 21(5): p. 1479–1486. <https://doi.org/10.1039/C0JM02467H>.

22. Hood SN, Kassal I. Entropy and Disorder Enable Charge Separation in Organic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2016 Oktober.7(22): p. 4495-4500. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02178>.
23. Grancini G, Polli D, Fazzi D, Cabanillas-Gonzalez J, Cerullo G, Lanzani. Transient Absorption Imaging of P3HT:PCBM Photovoltaic Blend: Evidence For Interfacial Charge Transfer State. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011 April. 2(9): p. 1099–1105. <https://doi.org/10.1021/jz200389b>.
24. Marchiori CFN, Koehler M. Density functional theory study of the dipole across the P3HT:PCBM complex: The role of polarization and charge transfer. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014 Mai. 47(21): 215104.
25. Giannini S, Carof A, Ellis M, Yang H, Ziogos OG, Ghosh S, et al. Quantum localization and delocalization of charge carriers in organic semiconducting crystals. *Nature Communications*. 2019 August. 10: 3843. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11775-9>.
26. Casalegno , Pastore R, Idé J, Raos G. Origin of Charge Separation at Organic Photovoltaic Heterojunctions: a Mesoscale Quantum Mechanical View. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017 Juli. 121(31): p. 1693-16701. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03640>.
27. Park SH, Roy A, Beaupré S, Cho S, Coates N, Moon JS, et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*. 2009 Mai. 3: p. 197-302. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.69>
28. An Q, Zhang , Zhang J, Tang W, Deng Z, Hu B. Versatile ternary organic solar cells: A critical review. *Energy & Environmental Science*. 2015 November. 9(2): p. 281. <https://doi.org/10.1039/C5EE02641E>
29. Nolasco JC, Castro-Carranza A, León YA, Briones-Jurado C, Gutowski J, Parisi J, et al. Understanding the open circuit voltage in organic solar cells on the basis of a donor-acceptor abrupt (p-n++) heterojunction. *Solar Energy*. 2019 Mai. 184: p. 610-619. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.04.031>
30. Betz MA, Büchele P, Brännler M, Deml S, Lechner A. Silicon micro venturi nozzles for cost-efficient spray coating of thin organic P3HT/PCBM layers. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2016 November. 27(1): 015019. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/27/1/015019>

31. Moerland RJ, Hoogenbroom JP. Subnanometer-accuracy optical distance ruler based on fluorescence quenching by transparent conductors: supplementary material. *Optica*. 2016 February. 3(2): p. 112-117. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.3.000112>.
32. Präzisions Glas & Optik GmbH. Präzisions Glas & Optik GmbH-Website. [Online]. 2017 [cited 2017 march 07]. Available from: <https://www.pgo-online.com/de/katalog/ito.html>.
33. Thirumoorthi M, Prakash JTJ. Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2016 march. 4(1): p. 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.01.001>.
34. Campoy-Quiles M, Ferenczi T, Agostinelli T, Etchegoin PG, Kim Y, Anthopoulos TD, et al. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nature Materials*. 2008 Februar. 7: p. 158 - 164. <https://doi.org/10.1038/nmat2102>.
35. Ahles M. Einfluss der Dotierung organischer Halbleiter auf den Feldeffekt. 2006. Dissertation der Technischen Universität Darmstadt. [http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/epda/000660/Thesis\\_doublepage.pdf](http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/epda/000660/Thesis_doublepage.pdf).
36. Feast WJ, Tsibouklis J, Pouwer KL, Groenendaal L, Meijer EW. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. *Polymer*. 1996 Oktober. 37(22): p. 5017-5047. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00439-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00439-9).
37. Weidkamp KP, Afzali A, Tromp RM, Hamers RJ. A photopatternable pentacene precursor for use in organic thin-film transistors. *Journal of the American Chemical Society*. 2004 Oktober. 126(40): p. 12740-12741. <https://doi.org/10.1021/ja045228r>.
38. International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature - IUPAC RECOMMENDATIONS 2008 Jones RG, Kahovec J, Stepto R, Wilks ES, Hess M, Kitayama , et al., editors. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2009. ISBN: 978-0-85404-491-7
39. Podzorov V, Pudalov VM, Gershenson ME. Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator. *Applied Physics Letters*. 2003 März. 82: p. 1739-1741. <https://doi.org/10.1063/1.1560869>.
40. Schneider T, Czolk J, Landerer D, Gärtner S, Puetz A, Bruns M, et al. n-Doping of organic semiconductors for enhanced electron extraction from solution processed solar cells using alkali metals. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016 September. 4(38): p. 14703-14708. <https://doi.org/10.1039/C6TA04770J>.

41. Yoon T, Park I, Nguyen TP, Kim DY, Lee J, Shim JH, et al. Discovery of Sodium-Doped Triphenylene Superconductors by Searching the Organic Material Database. *Chem. Mater.* 2020 März. 32(8): p. 3358-3364. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04348>.
42. Hynynen J, Kiefer D, Yu L, Kroon R, Munir R, Amassian A, et al. Enhanced Electrical Conductivity of Molecularly p-Doped Poly(3-hexylthiophene) through Understanding the Correlation with SolidState Order. *Macromolecules.* 2017 Oktober. 50(20): p. 8140-8148. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00968>.
43. Salzmann I, Heimel G, Oehzelt M, Winkler S, Koch N. Molecular Electrical Doping of Organic Semiconductors: Fundamental Mechanisms and Emerging Dopant Design Rules. *Accounts of Chemical Research.* 2016 Februar. 49(3): p. 370-378. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00438>.
44. Jacobs IE, Aasen EW, Oliveira JL, Fonseca TN, Roehling JD, Li J, et al. Comparison of solution-mixed and sequentially processed P3HT:F4TCNQ films: effect of doping-induced aggregation on film morphology. *Journal of Materials Chemistry C.* 2016 März. 4(16): p. 3454-3466. <https://doi.org/10.1039/C5TC04207K>.
45. Zhou D, Zhou T, Tian Y, Zhu , Tu Y. Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives. *Journal of Nanomaterials.* 2018 Januar. 2018: 8148072. <https://doi.org/10.1155/2018/8148072>.
46. Shao S, Loi MA. The Role of the Interfaces in Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces.* 2020 Januar. 7(1): 1901469. <https://doi.org/10.1002/admi.201901469>.
47. Targhia FF, Jalilia YS, Kanjouric F. MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties. *Results in Physics.* 2018 September. 10: p. 616-627. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.07.007>.
48. Mattern DR. [Benzen: Grenzstruktur 1]. 2008 [cited 2021 Januar 10]. Available from: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BenzeneGrenz1.png>.
49. Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. Merck Onlineshop. [Online]. 2020 [cited 2020 December 1]. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/445703?lang=de&region=DE>.
50. Ansari MA, Mohiuddin S, Kandemirli F, Malik MI. Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): improvement of regioregularity and energy band gap. *Royal Society of Chemistry Advances.* 2018 Februar. 8(15): p. 8319-8328. <https://doi.org/10.1039/C8RA00555A>.

51. Kim S, Chen J, Cheng T, Ginduly A. PubChem in 2021: new data content and improved web interfaces. *Nucleic acids research*. 2021 Januar. 49(D1): p. D1388–D1395. <https://doi.org/10.1093/nar/gkaa971>.
52. Kroon R, Mengistie DA, Kiefer D, Hynynen J, Ryan JD, Yu L, et al. Thermoelectric plastics: from design to synthesis, processing and structure–property relationships. *Chemical Society Reviews*. 2016 Juli. 45(22): p. 6147-6164. <https://doi.org/10.1039/C6CS00149A>
53. Schoenberger H. Dissertationen Online der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. [Online]. 1997 [cited 2020 11 08] [Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie II der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg]. Available from: [https://www2.chemie.uni-erlangen.de/services/dissonline/data/diplom/Hubert\\_Schoenberger/html/index.html](https://www2.chemie.uni-erlangen.de/services/dissonline/data/diplom/Hubert_Schoenberger/html/index.html).
54. Ueda M, Imai N, Yoshida S, Yasuda H, Fukuyama T, Ryu I. Scalable Flow Synthesis of [6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester (PCBM) using a Flow Photoreactor with a Sodium Lamp. *European Journal of Organic Chemistry*. 2017 Juli. 2017(44): p. 6483–6485. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201700745>.
55. Larson BW, Whitaker JB, Popov AA, Kopidakis N, Rumbles G, Boltalina OV, et al. Thermal [6,6] → [6,6] Isomerization and Decomposition of PCBM (Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester). *Chemistry of Materials*. 2014 März. 26(7): p. 2361-2367. <https://doi.org/10.1021/cm500594u>.
56. Maibach J, Adermann T, Glaser T, Eckstein R, Mankel E, Pucci A, et al. Impact of processing on the chemical and electronic properties of phenyl-C61-butyric acid methyl ester. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014 August. 2(37): p. 7934-7941. <https://doi.org/10.1039/C4TC00769G>.
57. Mashiko T, Sanada T, Horibe H, Nishiyama I, Watanabe M, Hayashida A. Measurement of Adhesion Force of Resist to Wafer by Using SAICAS: Characteristics of Lift-Off of Resist by Steam-Water Mixed Spray. *Solid State Phenomena*. 2012 April. 187: p. 85-88. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.187.85>
58. Microchemicals GmbH. Microchemicals Website. [Online]. 2018 [cited 2020 März 23.03.2020]. Available from: [https://www.microchemicals.com/technische\\_informationen/substrat\\_reinigung\\_haftung\\_fotolack.pdf](https://www.microchemicals.com/technische_informationen/substrat_reinigung_haftung_fotolack.pdf).
59. Microchemicals GmbH. Microchemicals Website. [Online]. 2018 [cited 2020 März 23.03.2020]. Available from:

- [https://www.microchemicals.com/technische\\_informationen/softbake\\_fotolack.pdf](https://www.microchemicals.com/technische_informationen/softbake_fotolack.pdf).
60. Microchemicals GmbH. Microchemicals Website. [Online]. 2018 [cited 2020 März 23.03.2020]. Available from:  
[https://www.microchemicals.com/technische\\_informationen/fotolack\\_rehydrierung.pdf](https://www.microchemicals.com/technische_informationen/fotolack_rehydrierung.pdf).
61. Green R, Morfa A, Ferguson AJ, Kopidakis N, Rumbles G, Shaheen SE. Performance of bulk heterojunction photovoltaic devices prepared by airbrush spray. *Applied Physics Letters*. 2008 January. 98: 033301. <https://doi.org/10.1063/1.2836267>.
62. Tedde SF, Kern J, Sterzl T, Fürst J, Lugli P, Hayden O. Fully Spray Coated Organic Photodiodes. *Nano Letters*. 2009 Februar. 9(3): p. 980–983. <https://doi.org/10.1021/nl803386y>.
63. Ossila Limited. Ossila Onlineshop. [Online]. 2021 [cited 2021 April 10]. Available from:  
<https://www.ossila.com/products/tfb>.
64. Degenhardt S, Cheriguen Y, Geiling T, Hoffmann M. Micro-Venturi injector: design, experimental and simulative. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016 August. 757: 012027. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/757/1/012027>.
65. Tien NC, Yu H, Li D, Roberts RC, Xu K, Tien NC. Design, fabrication and testing of a micro-Venturi tube for fluid manipulation in a microfluidic system. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2012 März. 22(3): 035010. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/3/035010>
66. Tyona MD. A theoretical study on spin coating technique. *Advances in Materials Research*. 2013 Dezember. 2(4): p. 195-208. <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>.
67. Wang J, Hemenway J, Chen W, Desai D, Early W, Paruchuri S, et al. An evaluation of process parameters to improve coating efficiency of an active tablet film-coating process. *International Journal of Pharmaceutics*. 2012 Mai. 427(2): p. 163-169. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.01.033>.
68. Pham NP, Burghartz JN, Sarro PM. Spray coating of photoresist for pattern transfer on high topography surfaces. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2005 February. 15(4): p. 691–697. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/15/4/003>.
69. Engle RW. Advantages of Combining Ultrasonic Atomization with Electrostatic Fields. In 19th International Coating Science and Technology Symposium; 2018; Long Beach, CA, USA.



70. Steirer KX, Reese MO, Rupert BL, Kopidakis N, Olson DC, Collins RT, et al. Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2009 April. 93(4): p. 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.026>.
71. Kippax P. BNP Media. Paint & Coatings Industry eMagazine Website. [Online]. Particle Sizing for Coatings Spray Applications. *Paint & Coating Industries*. 2007 Februar. 2021 [cited 2021 Mai 07]. Available from: <https://www.pcimag.com/articles/87013-particle-sizing-for-coatings-spray-applications>.
72. Schick RJ. Website der Spraying Systems Co. [Online]. 2008 [cited 2021 Mai 05]. Available from: [https://www.spray.com/-/media/dam/industrial/usa/sales-material/product-market-bulletin/b459c\\_understanding\\_drop\\_size.pdf](https://www.spray.com/-/media/dam/industrial/usa/sales-material/product-market-bulletin/b459c_understanding_drop_size.pdf).
73. Verding P, Deferme W, Steffen W. Velocity and size measurement of droplets from an ultrasonic spray coater using photon correlation spectroscopy and turbidimetry. *Applied Optics*. 2020 September. 59(25): p. 7496-7503. <https://doi.org/10.1364/AO.402579>.
74. Khim D, Baeg KJ, Yu BK, Kang SJ, Kang M, Chen Z, et al. Spray-printed organic field-effect transistors and complementary inverters. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013 Februar. 1(7): p. 1500-1506. <https://doi.org/10.1039/C2TC00085G>.
75. Jones D, Godek E. Chapter 35 - Development, Optimization, and Scale-Up of Process Parameters: Wurster Coating. In Qiu Y, Chen , Zhang GGZ, Yu L, Mantri RV, editors. *Developing Solid Oral Dosage Forms (Second Edition) - Pharmaceutical Theory and Practice*. London, San Diego, Cambridge, Oxford: Academic Press, Mica Haley; 2017. p. 997-1014. ISBN: 9780128024478.
76. Giroto C, Rand BP, Genoe J, Heremans P. Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2009 April. 93(4): p. 454–458. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.052>.
77. Abdellah A, Fabel B, Lugli , Scarpa G. Spray deposition of organic semiconducting thin-films: Towards the fabrication of arbitrary shaped organic electronic devices. *Organic Electronics*. 2010 März: p. 1031–1038.
78. Xie Y, Gao S, Eslamian M. Fundamental Study on the Effect of Spray Parameters on P3HT:PCBM Active Layers Made by Spray Coating. *Coatings*. 2015 August. 11(6): p. 488-510. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.02.018>.
79. Kim Y, Park D, Du M, Cao W, Lee CH, Herman WN, et al. High External Quantum Efficiency from Organic Bulk Heterojunction Photodetectors. In *Conference on Lasers and Electro-Optics 2007; 2007; Baltimore, Maryland United States*. ISBN: 1557528349.

- 
80. Chang SC, Hsiao YJ, Li TS. P3HT:PCBM Incorporated with Silicon Nanoparticles as Photoactive Layer in Efficient Organic Photovoltaic Devices. *Journal of Nanomaterials*. 2013 December. 2013: p. 1-4. <https://doi.org/10.1155/2013/354035>.
81. An Q, Zhang F, Zhang J, Tang W, Wang Z, Li L, et al. Enhanced performance of polymer solar cells through sensitization. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2013 November. 118: p. 30-35. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.050>.
82. Peng , Guo X, Zou Y, Pan C. Performance improvement of annealing-free P3HT : PCBM-based polymer solar cells via 3-methylthiophene additive. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011 September. 44(36): 365101. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/36/365101>.
83. Xie Y, Dutta P, Cengher D, Bommisetty V, Li J, Galipeau D, et al. Solvent effect on the morphology of P3HT/PCBM films. *Proceedings SPIE*. 2009 August. 7416: 74161Q. <https://doi.org/10.1117/12.826490>.

## Eidesstattliche Erklärung

Ich, Michael Betz,

versichere hiermit an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass die vorliegende Arbeit nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Diese Arbeit ist unter der Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden. Alle wörtlichen oder sinngemäßen Textpassagen, welche auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, ebenso Zeichnungen, Abbildungen und andere bildliche Darstellungen, die nicht von mir stammen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere außerdem, dass ich keine andere Literatur als die hier angegebene verwendet habe.

Diese Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch als Ganzes noch nicht veröffentlicht. Ein Auszug dieser Arbeit ist in einer wissenschaftlichen Zeitschrift erschienen wie hier aufgeführt:

- Betz MA, Büchele P, Brännler M, Deml S, Lechner A. Silicon micro venturi nozzles for cost-efficient spray coating of thin organic P3HT/PCBM layers. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2016 November. 27(1): 015019. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/27/1/015019>

Diese Veröffentlichung wurde hauptsächlich durch mich konzeptioniert und die Versuche dafür durch mich geplant und durchgeführt. Das Manuskript habe ich verfasst – unterstützt durch Korrekturvorschläge aller Co-Autoren. Herr Dr. Büchele hat zusätzlich die erzeugten Photodioden elektrisch charakterisiert und bei der Interpretation dieser Daten unterstützt. Herr Prof. Dr. Lechner hat weiterhin die Konzeptionierung der Veröffentlichung unterstützt. Frau Deml und Herr Brännler haben durch ihre Arbeiten die Versuche ermöglicht.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

## 8 Anhang

### 8.1 Profilometer-Rezepte

#### 8.1.1 Bestimmung des Volumens getrockneter Tröpfchen

The screenshot shows the '3D Scan' configuration window with the following settings:

- X Scan Size (µm):** 300.000
- Y Scan Size (µm):** 298.000
- Scan Speed (µm/s):** 100
- Traces:** 150
- Sampling Rate (Hz):** 50
- Y Spacing (µm):** 2.000
- Scan Direction:** Indicated by a right-pointing arrow and a 'Teach...' button.
- Show Position:** Radio buttons for Start, Center (selected), and End.
- Scan Time:** Individual Trace (s): 3.0; Total Data Points: 22650; Approx. Total (hr:min:s): 0 : 24 : 30.3; Point Interval (µm): 2.000000
- Stylus:** Applied Force (mg): 1.00; Recommended Maximum (mg): 50.00; Stylus Radius (µm): 2.00
- Vertical Ranging:** Range/Resolution: 13µm/0.0078A; Profile Type: A square wave icon.

Abbildung 68. Rezeptparameter für das KLA Tencor P16 Profilometer zur Bestimmung des Volumens getrockneter Tröpfchen.

#### 8.1.2 Vermessung von Sprühflecken

The screenshot shows the '3D Scan' configuration window with the following settings:

- X Scan Size (µm):** 18000.000
- Y Scan Size (µm):** 18000.000
- Scan Speed (µm/s):** 400
- Traces:** 401
- Sampling Rate (Hz):** 200
- Y Spacing (µm):** 45.000
- Scan Direction:** Indicated by a right-pointing arrow and a 'Teach...' button.
- Show Position:** Radio buttons for Start, Center (selected), and End.
- Scan Time:** Individual Trace (s): 45.0; Total Data Points: 3609401; Approx. Total (hr:min:s): 5 : 38 : 31.7; Point Interval (µm): 2.000000
- Stylus:** Applied Force (mg): 1.00; Recommended Maximum (mg): 50.00; Stylus Radius (µm): 2.00
- Vertical Ranging:** Range/Resolution: 131µm/0.0781A; Profile Type: A square wave icon.

Abbildung 69. Rezeptparameter für das KLA Tencor P16 Profilometer zur Vermessung von Sprühflecken.

### 8.1.3 Bestimmung von Schichtdicke und -rauheit

The screenshot displays the '2D Scan' configuration window. It includes several sections:
 

- 2D Scan:** X Scan Size (µm) set to 5000.000; Scan Speed (µm/s) set to 100; Sampling Rate (Hz) set to 100; Multi-Scan Average set to 1; Scan Direction set to a right-pointing arrow; a 'Teach...' button; and 'Show Position' options for Start, Center (selected), and End.
- Scan Time:** Individual Trace (s) set to 50.0; Total Data Points set to 5001; Approx. Total (hr:min:s) set to 0 : 0 : 54.8; Point Interval (µm) set to 1.000000.
- Stylus:** Applied Force (mg) set to 1.00; Recommended Maximum (mg) set to 50.00; Stylus Radius (µm) set to 2.00.
- Vertical Ranging:** Range/Resolution set to 131µm/0.0781Å; Profile Type set to a specific profile icon.

Abbildung 70. Rezeptparameter für das KLA Tencor P16 Profilometer zur Bestimmung von Schichtdicke und Rauheit gesprühter Schichten.

## 8.2 Verwendete Geräte und Anlage

### 8.2.1 Photolithographie

Alle Maskenversionen wurden an einem Maskenschreiber DWL 66FS von Heidelberg Instruments auf Chrommasken geschrieben. Es wurden handelsübliche 4"-Hotplates (Typ Hei-Standard, Heidolph Instruments GmbH & CO. KG) zum Ausheizen der Wafer und des Photolacks verwendet. HMDS wurde über Vakuum aus der Flüssigkeit in einem selbstgebauten Exsikkator mit Hausvakuum aufgebracht. Die Belackung mit AZ9260 (MicroChemicals GmbH) erfolgte über den manuellen Spin Coater LabSpin8 der SÜSS MicroTec SE. Die Belichtung per I-Linie erfolgte im MA/BA 6 Mask Aligner der SÜSS MicroTec SE mit einer Quecksilberdampf Lampe. Die Entwicklung des Photolacks wurde im Becherglas mit dem Entwickler 400K der MicroChemicals GmbH durchgeführt.

Trocknungsschritte erfolgen am Spül- und Rotationstrockner Semitool SRD 280S.

### 8.2.2 Trockenätzanlage (RIE)

Die trockenchemische Ätzung erfolgte in einer Oxford Plasmalab 80 Plus RIE-Anlage mit Flüssigstickstoffkühlung und 2"-ICP Kopf. Die Wafer werden mit einem Quarzring für 4"-Wafer auf den Chuck geklemmt.

### 8.2.3 Anodischer Bonder

Für die anodische Verbindung des Siliziumsubstrats und des vorgebohrten Glaswafers wurde ein selbstkonstruierter anodischer Bonder mit einer Wafer-Heizplatte der Semitec Corp., der Mittelspannungsquelle MCL 140-2000 der FuG Elektronik GmbH und einer Sternelektrode verwendet.

### 8.2.4 Bohren der Glassubstrate

Das Vorbohren des Glaswafers erfolgte mit einem Multifunktionswerkzeug der Firma Dremel und diamantierten Spiralbohrern der Firma Proxxon mit Durchmessern von 0,8 mm (zum Vorbohren) und 1,2 mm.

### 8.2.5 Wafersäge

Zur Vereinzelung der Düsen wurden während der Arbeit zuerst eine DAD320 und später eine DFD640 der Firma Disco HI-TEC EUROPE GmbH verwendet.

### 8.2.6 Sprühbeschichter

Der Sprühbeschichter wurde während dieses Projekts selbst konstruiert und gebaut. Es handelt sich dabei um einen Prototyp mit 5 beweglichen Achsen. Neben der hier verwendeten X-, Y- und Z-Achse verfügt die Anlage auch noch über die Möglichkeit die Sprühdüse zu kippen und den 50 x 50 cm beheizbaren Vakuumchuck zu drehen. Die Sprühkammer wird aufgrund der verwendeten Lösemittel über ein Rohr mit 200 mm Querschnitt und Drosselklappe und das angelegte Hausvakuum von etwa 200 mbar abgesaugt. Um die Sprühdüse ist ein Rahmen mit Vakuumabsaugung installiert, um trockene Bestandteile am Rand des Sprühstrahls abzusaugen. Um die Aufbringung organischer Halbleiter ohne Sauerstoffeinschlüsse zu ermöglichen, lässt sich die Kammer mit einem inerten Gas wie Stickstoff fluten. Zur Steuerung der Anlage wurden Konsolen der Typen Xemo Motion Control R362 und R382 der Firma Systec GmbH, eine eigens dafür geschriebene Software und ein handelsüblicher Laptop verwendet.

### 8.2.7 Profilometer

Bei dem Profilometer handelt es sich um einen KLA Tencor P16, welcher auf einem Steintisch auf dem Fundament des Reinraums steht und dort mit einer Druckluft-Dämpfung gelagert ist, um den Übertrag von Schwingungen und Vibrationen aus der Umgebung zu minimieren.

### 8.2.8 Highspeed-Kamera

Es wird eine CMOS-basierte Hochgeschwindigkeitskamera vom Typ Photron FASTCAM SA5 mit bis zu 1,5 Mfps (abhängig von der Auflösung) verwendet. Aufgrund der Größe der aufzulösenden Geometrien werden zusätzlich eine manuell verstellbare Vergrößerungslinse und ein 50 W starkes LED-Gegenlicht verwendet. Die Ausrüstung wurde von der Georg-August Universität Göttingen geliehen.

## 8.2.9 FT-IR / ATR

Das verwendete Infrarotspektroskop ist vom Typ Tensor 27 der Bruker Corp. Es verwendet eine breitbandige Infrarotquelle und ein Interferometer zur Variation der Messwellenlänge. Die Ergebnisse werden anschließend über eine Fourier-Transformation abhängig von der Wellenlänge dargestellt. Es wird Zubehör zur Vermessung in abgeschwächter Totalreflektion (ATR) verwendet. Die Probe wird dabei auf einen totalreflektierenden Kristall gepresst und das IR-Licht von unten an der Grenzfläche reflektiert. Durch evaneszente Wellen kommt es abhängig von der Zusammensetzung der Probe zur charakteristischen Absorption bestimmter Wellenlängen.

## 8.2.10 Simulationsparameter

Für die Simulationen wurde das CFD-Modul der Software COMSOL Multiphysics® in der Version 4.2 verwendet. Es wird die Methode „Laminar 2-phase-flow, Level Set (tpf)“ verwendet und kein Turbulenzmodell hinterlegt, um die Komplexität der Berechnung zu reduzieren und somit auf den zugänglichen Systemen erst zu ermöglichen. Zudem werden die Medien als inkompressibel angesehen und die Düse radialsymmetrisch simuliert. Die Vermaschung erfolgt mit der Einstellung „physics-controlled“ und einer Verfeinerung an Engstellen der Düse. Die Elementgröße wurde um eine Stufe von „normal“ auf „coarse“ reduziert.

Die bereits hinterlegten Materialmodelle von Stickstoff als Leitgas und Heptan als Lösemittel für organische Halbleiter wurden verwendet. Gelöste Halbleiter wurden nicht berücksichtigt. Den Düsenwänden wird die Eigenschaft „no slip“ mit einem Kontaktwinkel von  $0,5 \cdot \pi$  rad zugeordnet und die „slip length“ entspricht der Elementgröße der Vermaschung. Für die der Düse gegenüberliegende Kante des Sprühraums wird die Bedingung „wetted wall“ definiert.

Zu Beginn der Simulation befindet sich im Medienkanal bis zur Verbindung mit dem Leitgaskanal bereits das Lösemittel. Es wird nun ein Druck von 4 bar (4052 hPa) am oberen Ende des Leitgaskanals angelegt, während in der restlichen Düse und im Sprühraum initial ein Normdruck von 1013 hPa herrscht. Der Zustand wird alle 0,5  $\mu$ s ausgegeben bis zu einer Zeit von 0,5 s.

Bei der Simulation der Düse „4.05“, welche in 5.3.6 abgebildet ist, wurde im Vergleich dazu der Leitgasüberdruck auf 121300 hPa reduziert. Dies ermöglichte eine Simulation alle 100  $\mu$ s bis 40 ms mit extrem feiner Vermaschung. Der größer gestaltete Sprühraum wurde nicht als Wand, sondern als Auslass für Medium definiert.

## 8.3 Maskendesigns und Düsenparameter

### 8.3.1 Sprayganik Maskenversion 1

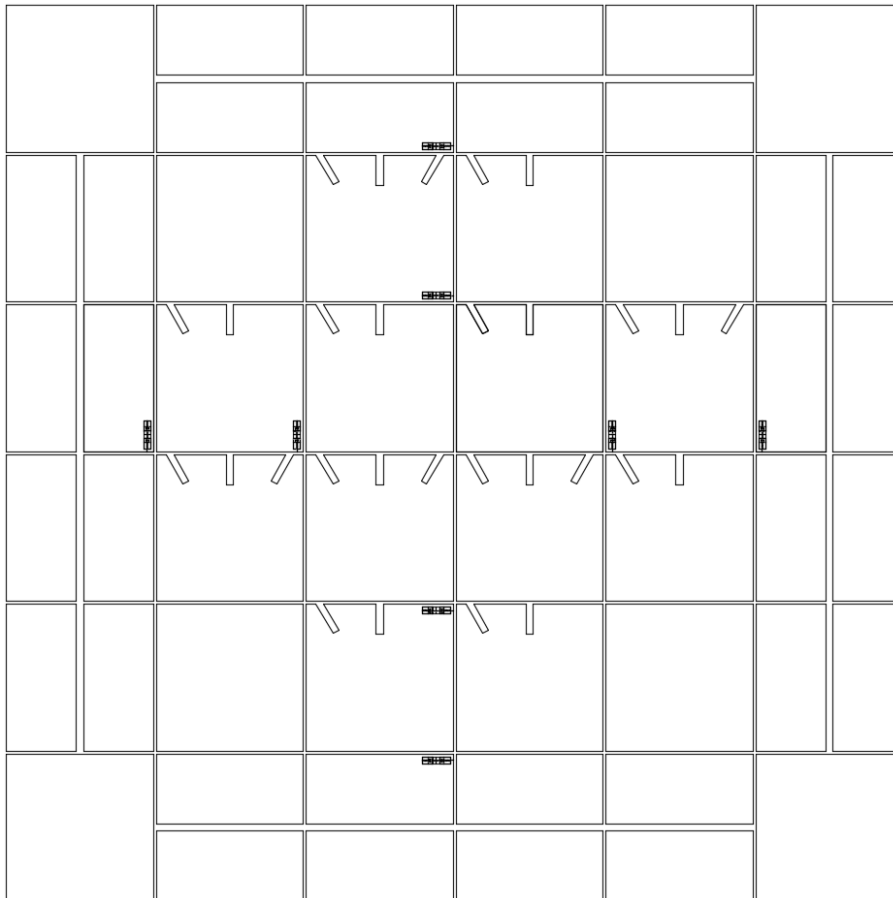


Abbildung 71. Maske Sprayganik V1. Hierbei handelt es sich um die Maske mit den Anschlüssen und Sägegräben für Maskenversionen mit zweistufigem Ätzprozess. Die dazugehörigen Düsen befinden sich in den Maskenversionen V3 und V4.

Auf dieser Maske befinden sich neben den Anschlüssen der Breite 1 mm und der Länge 4 mm die Sägegräben der Breite 400  $\mu\text{m}$ , welche den Wafer in 1,96 cm x 1,96 cm große Düsen teilen, und 4 Sichtfenster der Breite 1 mm zur groben Justage der Wafer im Belichter. Zudem befinden sich acht Justiermarken auf der Maske, welche für die Feinjustage gedacht sind. Eine derartige Justiermarke ist beispielhaft in Abbildung 72, links abgebildet.



Abbildung 72. Waagerechte Darstellung der Justiermarken der zweistufigen Düsenmasken V1 (links) und V2 bis V4 (rechts). Zum besseren Verständnis sind mit Chrom bedeckte Bereiche auf der Maske in einem hellen Grauton eingefärbt.



### 8.3.2 Sprayganik Maskenversion 2

Die Düsengeometrien der Maske V2 wurden noch vor den ersten Simulationen erstellt und folgen nicht dem in dieser Arbeit diskutierten Designschema. Tatsächlich zeigten diese Düsen auch keine Sprühfunktion, sind deshalb von geringem Interesse und werden nur der Vollständigkeit halber angegeben. Die Maske V2 ist als Zusammenführung der Masken V1 und V3 (siehe 8.3.3) zu sehen.

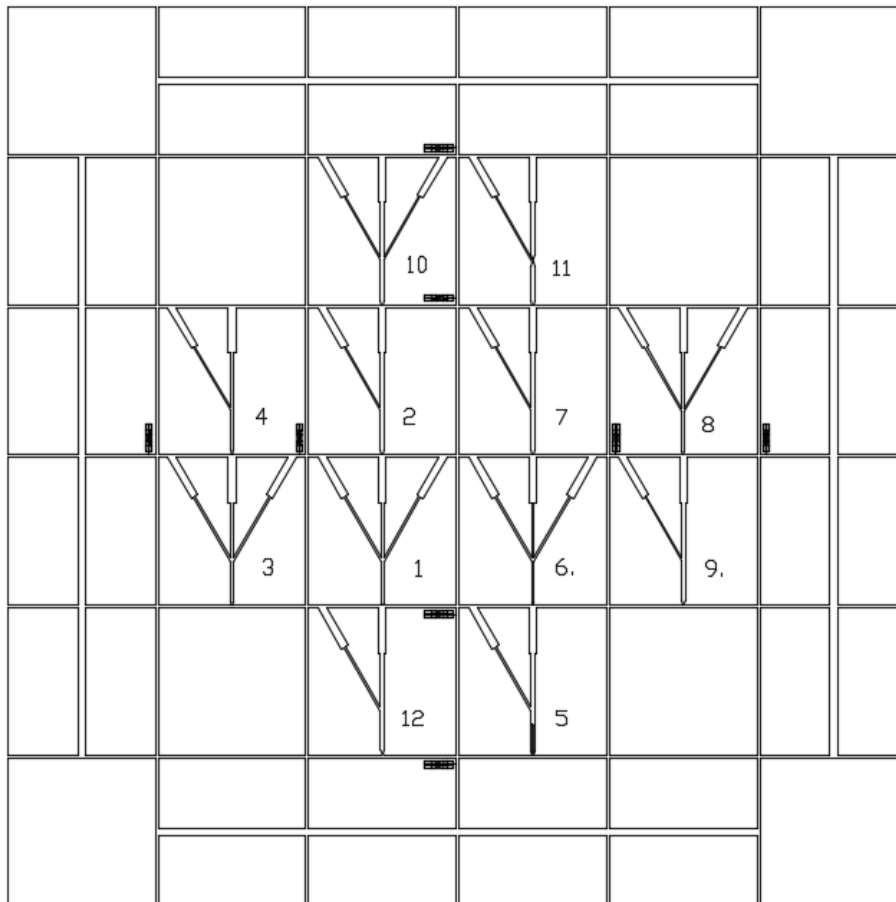


Abbildung 73. Maske Sprayganik V2.

Hier werden die Düsen und Anschlüsse der Masken V1 und V3 in einer Maske realisiert. Dies geschah aus Testzwecken und ist aufgrund der Leitungsquerschnittserweiterung nach den eingeklebten Glaskapillaren für Druckleitungen ungünstig. Die verwendeten Justiermarken sind in Abbildung 72, rechts dargestellt.

### 8.3.3 Sprayganik Maskenversion 3

Die Düsengeometrien der Maske V3 wurden noch vor den ersten Simulationen erstellt und folgen nicht dem in dieser Arbeit diskutierten Designschema. Tatsächlich zeigten diese Düsen auch keine Sprühfunktion, sind deshalb von geringem Interesse und werden nur der Vollständigkeit halber angegeben. Wie das Testdesign (Maske V4), ist die Maske V3 für den zweistufigen Ätzprozess gedacht und benötigt zur Anbindung die Strukturierung der Anschlüsse der Maske V1.

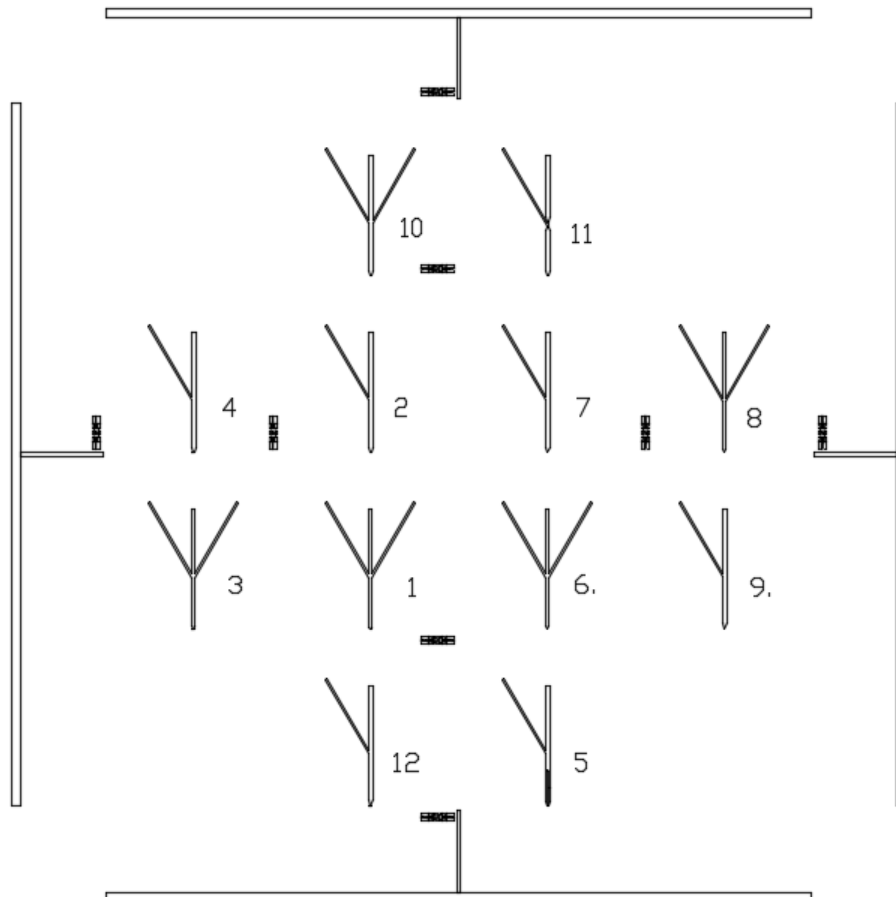


Abbildung 74. Maske Sprayganik V3. Zur Herstellung der Düsen ist die Maske V1 mit den zugehörigen Anschlüssen hin zum jeweiligen Düsenrand erforderlich. Neben den Düsen weist die Maske Sichtfenster zur groben und Justiermarken zur feinen Waferjustage auf.

Hierbei handelt es sich um die Düsen der Maske V2 ohne die Sägegräben und Anschlüsse der Maske V1, um eine zweistufige Produktion mit unterschiedlichen Ätztiefen zu ermöglichen.

### 8.3.4 Sprayganik Maskenversion 4

Tabelle 15. Parameter der Düsen aus dem Testdesign (Maske Sprayganik V4). Mit <sup>v</sup> gekennzeichnete Düsen besitzen eine in einem Winkel von 50 ° gegen die Sprühdichtung verkippte Medienzuführung.

Düse	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	D [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	W [°]	T [ $\mu\text{m}$ ]
1	50	300	100	300	120	100
2	50	300	100	50	120	100
3	50	300	100	300	0	100
4	50	500	100	50	170	100
5 <sup>v</sup>	50	300	100	300	0	100
6 <sup>v</sup>	50	300	100	300	120	100
7 <sup>v</sup>	50	500	100	300	120	100
8 <sup>v</sup>	50	500	100	300	0	100
9 <sup>v</sup>	50	500	100	300	120	100
10	50	300	100	50	170	100
11	50	500	100	50	120	100
12 <sup>v</sup>	50	300	100	100	120	100

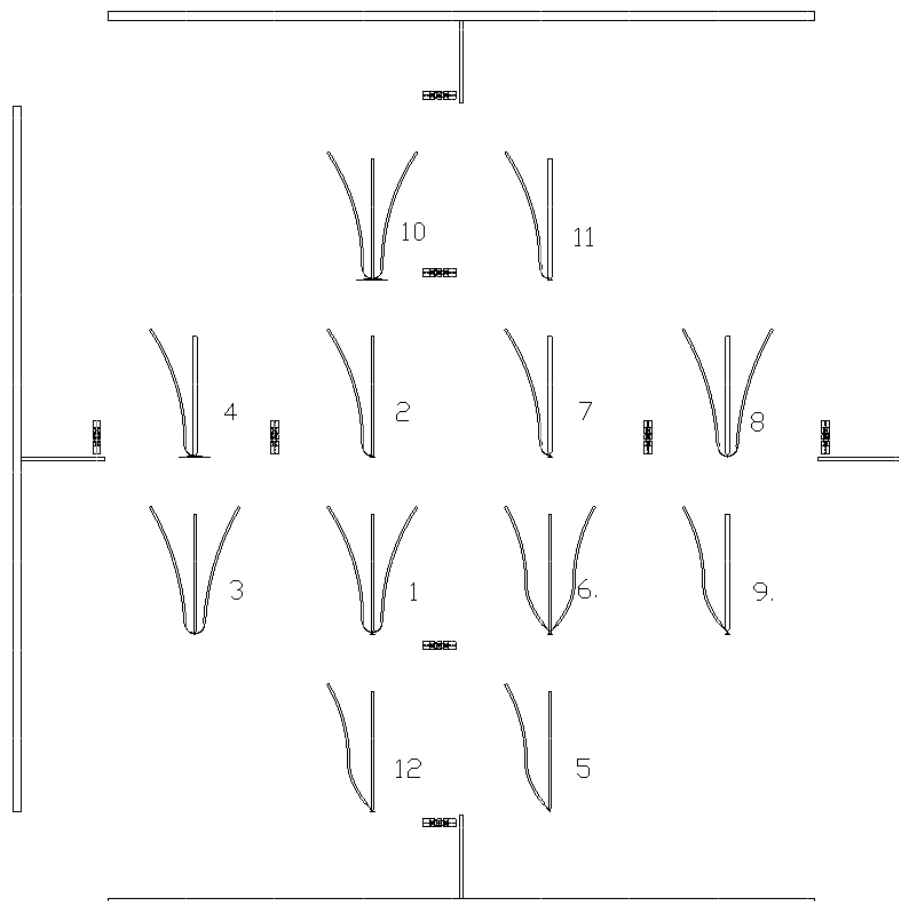


Abbildung 75. Maske Sprayganik V4 – in der Arbeit als Testdesign bezeichnet. Zur Herstellung der Düsen ist die Maske V1 mit den zugehörigen Anschlüssen und Sägegräben erforderlich. Neben den Düsen weist die Maske Sichtfenster zur groben und Justiermarken zur feinen Waferjustage auf.

Die Maskenversion 4 wird als Testdesign in Kapitel 5.2 dieser Arbeit diskutiert. Um weiterhin die Maske V1 mit Sägegräben und Anschlüssen verwenden zu können, wurden einzelne Düsen mit einer zweiseitigen Medienzuführung entworfen. Die Justiermarken dieses Düsensigns sind in Abbildung 72, rechts vergrößert dargestellt. Von besonderem Interesse sind die Düsen „2“ und „4“, welche im Folgenden weiterentwickelt wurden.

### 8.3.5 Sprayganik Maskenversion 5

Tabelle 16. Parameter der Düsen aus Maske Sprayganik V5. Eine Verengungslänge L von 0 bedeutet, dass die Düsenöffnung mit dem Winkel W bereits an der oberen Kante der Verengung beginnt und sich die Medienzuführung demnach im Düsenauslass befindet.

Düse	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	D [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	W [ $^\circ$ ]	T [ $\mu\text{m}$ ]
2	50	300	100	50	120	100
2.1	50	300	50	50	120	100
2.2	150	300	100	150	120	100
2.3	50	500	100	0	120	100
2.4	150	300	100	0	60	100
2.5	50	300	50	0	120	100
2.6	150	300	50	0	60	100
2.7	50	300	100	0	60	100

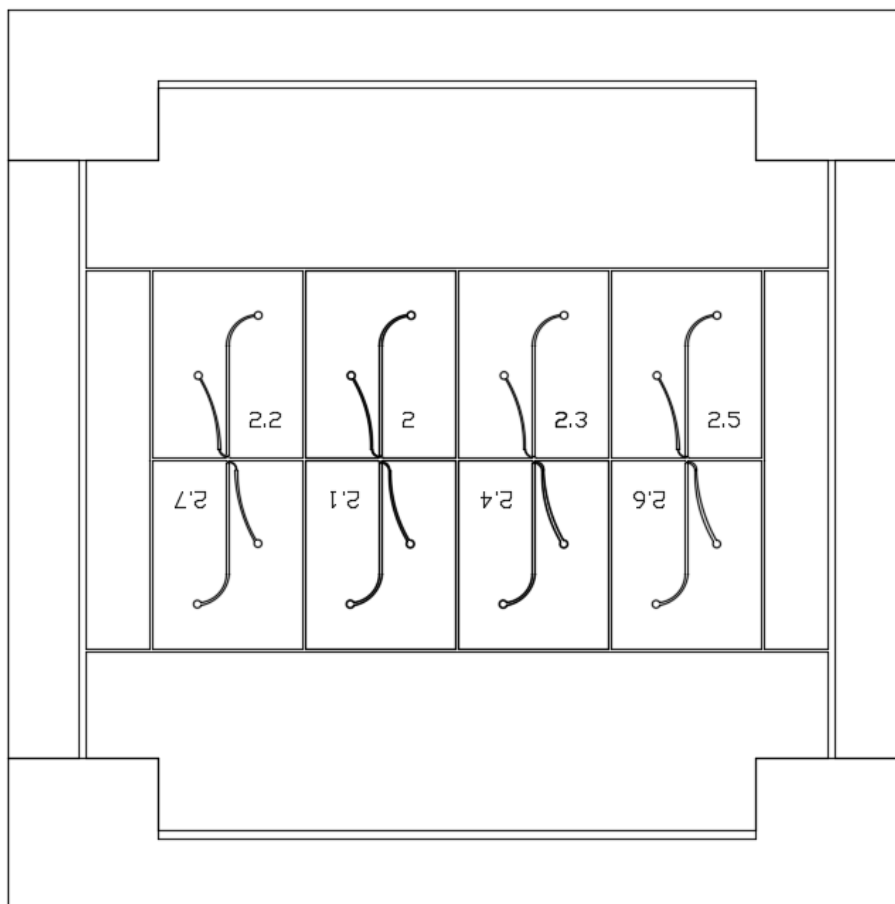


Abbildung 76. Maske Sprayganik V5 für den einstufigen Ätzprozess mit Anbindung über Fluidports. Neben den Düsen weist die Maske wie alle folgenden Sägegräben zwischen den einzelnen Düsenchips und Sichtfenster zur Waferjustage auf.

Die Maskenversion 5 verwendet einen einstufigen Ätzprozess und die Anbindung über Fluidports. Sägegräben sind deshalb bereits in der Maskenversion integriert und Justiermarken nicht notwendig. Zur groben Justage des Waferrands im Belichter sind Sichtfenster integriert. Es wurden Öffnungswinkel und Verengungslänge variiert, woraus später die Düse „2k“ im Evaluationsdesign I (Maske V8) entstand. Die Evaluation dieser Düsen wird in der Arbeit nicht diskutiert.

### 8.3.6 Sprayganik Maskenversion 6

Tabelle 17. Parameter der Düsen aus Maske Sprayganik V6. Die Arrays bestehen aus vier gemeinsam angeordneten Düsen mit den Parametern der Düse „2“.

Düse	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	D [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	W [ $^\circ$ ]	T [ $\mu\text{m}$ ]
2	50	300	100	50	120	100
2	50	300	100	50	120	100
2	50	300	100	50	120	100
2 array	50	300	100	50	120	100
2 array	50	300	100	50	120	100

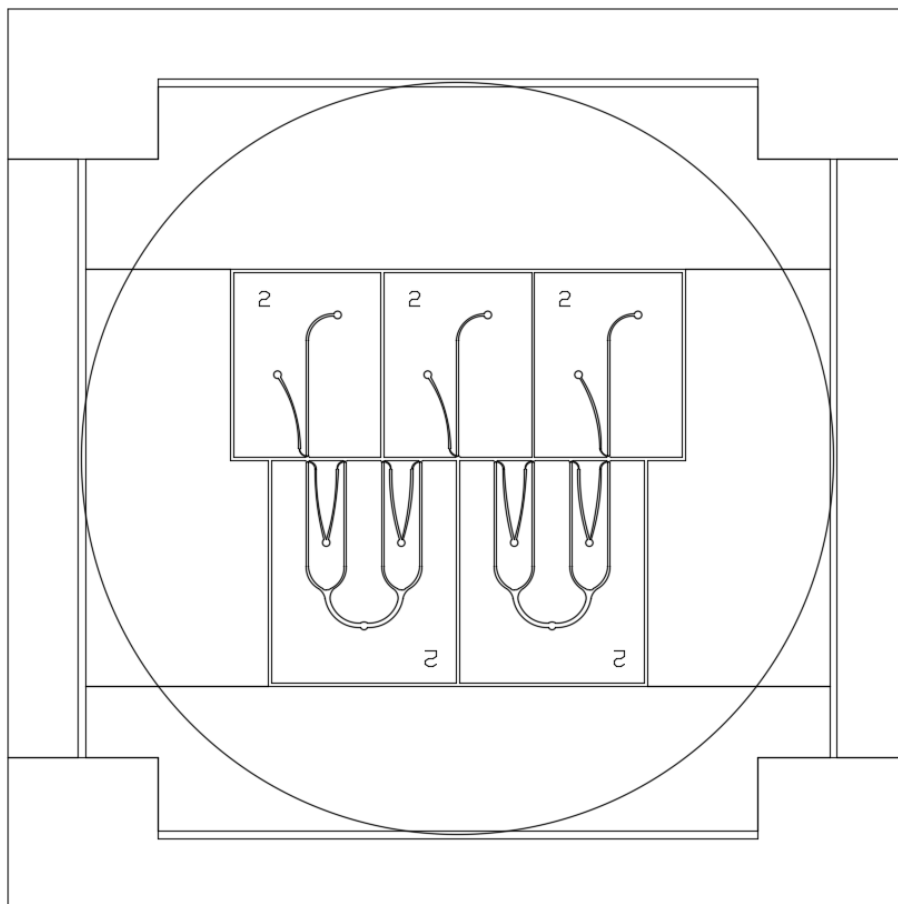


Abbildung 77. Maske Sprayganik V6 für den einstufigen Ätzprozess mit Anbindung über Fluidports.

Die Maskenversion 6 stellt einen ersten Versuch dar Düsenarrays im einstufigen Ätzprozess zu realisieren. Zur groben Justage des Waferrands im Belichter sind Sichtfenster integriert. Die Evaluation dieser Düsen wird in der Arbeit nicht diskutiert.

### 8.3.7 Sprayganik Maskenversion 7

Tabelle 18. Parameter der Düsen aus Maske Sprayganik V7.

Düse	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	D [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	W [ $^\circ$ ]	T [ $\mu\text{m}$ ]
2-25	50	300	25	50	120	100
2-50	50	300	50	50	120	100
4	50	500	100	50	170	100
4b	50	300	100	50	170	100
5b	50	300	100	200	0	100
11	50	500	100	50	120	100

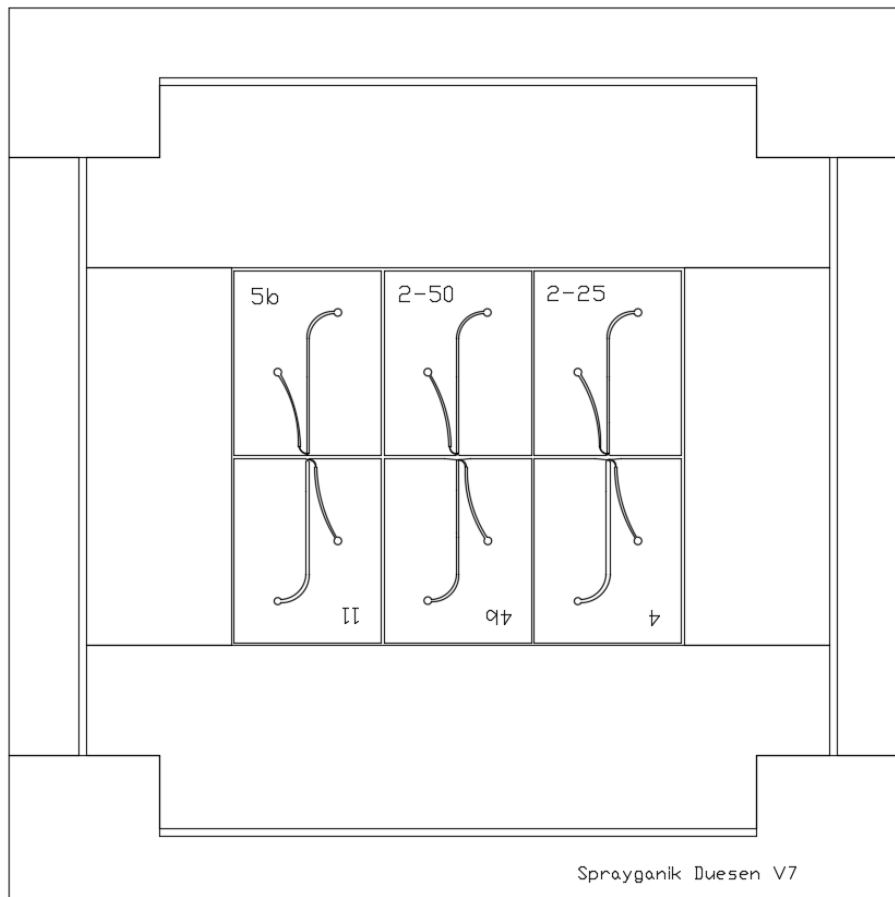


Abbildung 78. Maske Sprayganik V7 für den einstufigen Ätzprozess mit Anbindung über Fluidports.

Die Maskenversion 7 widmet sich der weiteren Düsendesignoptimierung im einstufigen Ätzprozess ausgehend von der Maskenversion 4. Zur groben Justage des Waferrands im Belichter sind Sichtfenster integriert. Die Evaluation dieser Düsen wird in der Arbeit nicht diskutiert.

### 8.3.8 Sprayganik Maskenversion 8

Tabelle 19. Parameter der Düsen des Evaluationsdesigns I (Maske Sprayganik V8). Eine Verengungslänge  $L$  von 0 bedeutet, dass die Düsenöffnung mit dem Winkel  $W$  bereits an der oberen Kante der Verengung beginnt und sich die Medienzuführung demnach im Düsenauslass befindet.

Düse	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	D [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	W [ $^\circ$ ]	T [ $\mu\text{m}$ ]
2k	50	300	100	0	60	100
2k.05	50	300	50	0	60	100
2k.br	150	300	100	0	60	100
2k.br.05	150	500	50	0	60	100
4	50	300	100	50	170	100
4.05	50	300	50	50	170	100
4.br	150	300	100	150	170	100
4.br.05	150	300	50	150	170	100

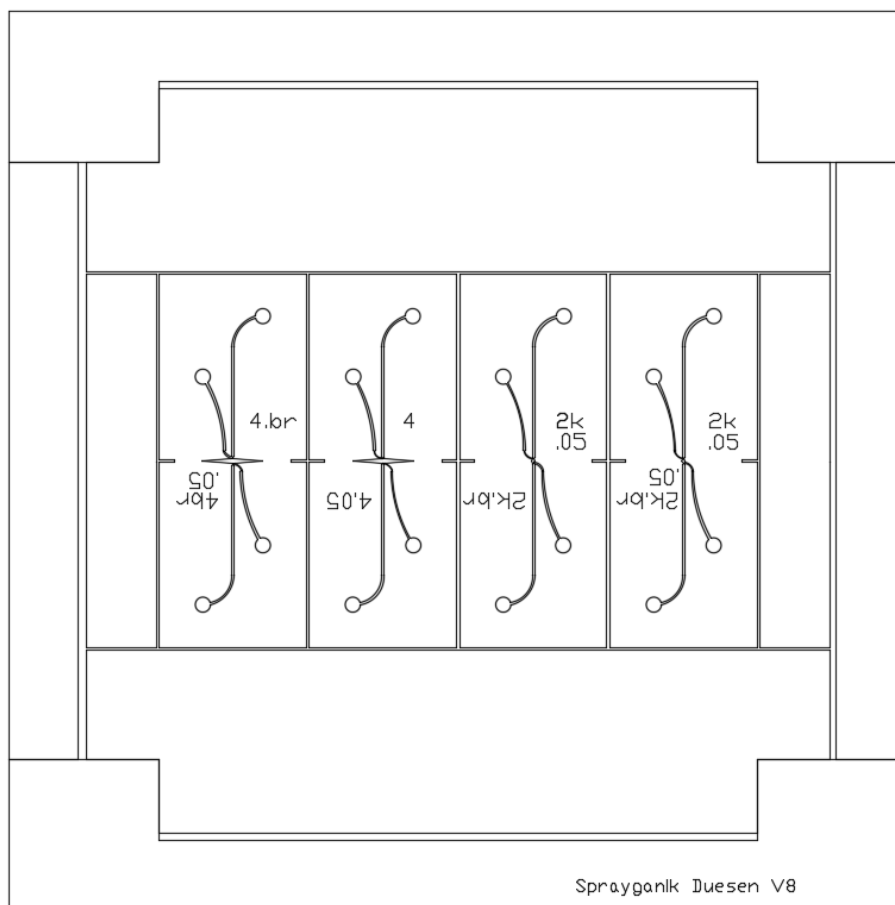


Abbildung 79. Evaluationsdesign I (Maske Sprayganik V8) für den einstufigen Ätzprozess mit Anbindung über Fluidports. Die Säugegräben an den Düsenöffnungen wurden entfernt und die Düsenöffnungen im Winkel  $W$  bis zur gegenüberliegenden Düse verlängert.

Die Maskenversion 8 wird als Evaluationsdesign I in Kapitel 5.3 dieser Arbeit diskutiert. Zur groben Justage des Waferrands im Belichter sind Sichtfenster integriert. Da es durch einen Öffnungswinkel von  $170^\circ$  bei den Variationen der Düse „4“ zu einer sehr spitzen Kante kommt, welche lithographisch nicht reproduzierbar aufgelöst werden kann, wird diese Kante in einem  $60^\circ$ -Winkel ausgehend von der oberen Kante der Medienzuführung gekappt. Dies soll reproduzierbare Ergebnisse ermöglichen.

### 8.3.9 Sprayganik Maskenversion 9

Tabelle 20. Parameter der Düsen aus Maske Sprayganik V9.

Düse	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	D [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	W [ $^\circ$ ]	T [ $\mu\text{m}$ ]
4-W30	50	300	100	50	30	100
4-W50	50	300	100	50	50	100
4-W70	50	300	100	50	70	100
4-W90	50	300	100	50	90	100
4-W110	50	300	100	50	110	100
4-W-130	50	300	100	50	130	100
4-W150	50	300	100	50	150	100
4-W170	50	300	100	50	170	100

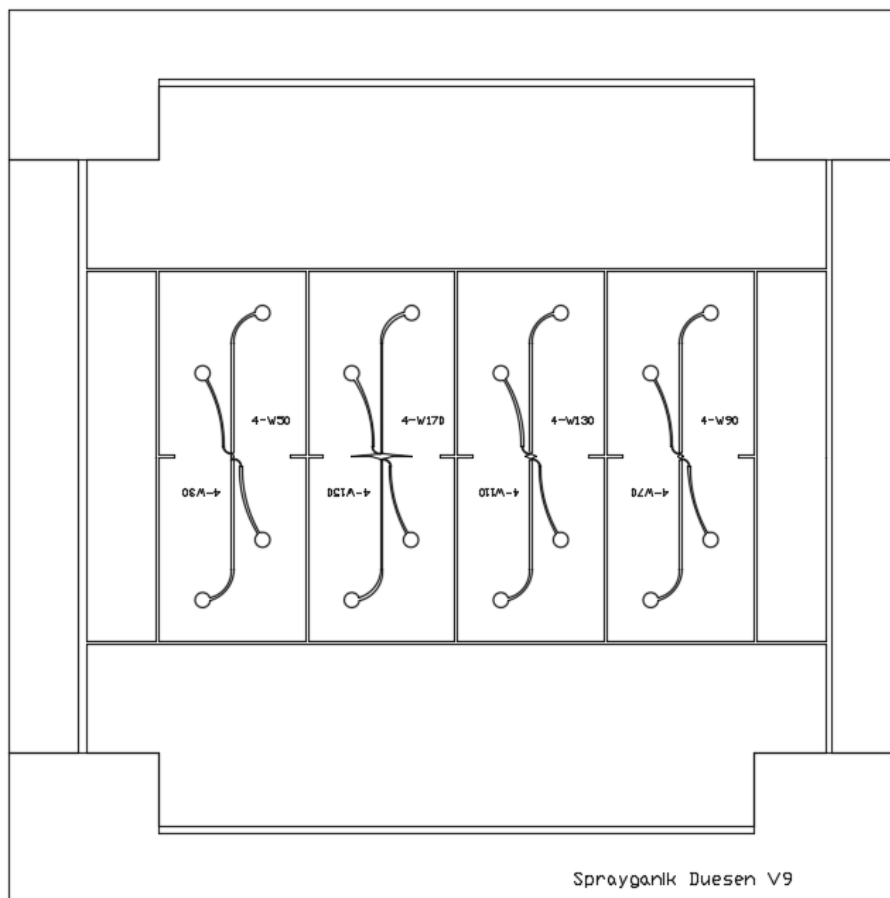


Abbildung 80. Maske Sprayganik V9 für den einstufigen Ätzprozess mit Anbindung über Fluidports.

Die Maskenversion 9 widmet sich der weiteren Düsendesignoptimierung im einstufigen Ätzprozess ausgehend von der Maskenversion 8. Es werden die Öffnungswinkel der Düse „4“ variiert. Bei Öffnungswinkeln von  $150^\circ$  und weniger bildet sich die Ecke zwischen Medienkanal und Düsenöffnung weniger spitz aus, sodass die Ecke bei diesen Düsen nicht gekürzt werden müssen. Zur groben Justage des Waferrands im Belichter sind Sichtfenster integriert. Die Evaluation dieser Düsen wird in der Arbeit nicht diskutiert.



### 8.3.10 Sprayganik Maskenversion 10

Tabelle 21. Parameter der Düsen aus Maske Sprayganik V10. Auf die Angabe der Ätztiefe T in der Tabelle, welche weiterhin 100  $\mu\text{m}$  beträgt, wird verzichtet. Die Düsenöffnungsbreite D entspricht in diesen Designs der Medienkanalbreite M am Verbindungspunkt und wird nur als solche angegeben.

Düse	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	V [ $^\circ$ ]	S [ $\mu\text{m}$ ]	W [ $^\circ$ ]	A [ $\mu\text{m}$ ]
A60	100	150	72,6	60	20	60	200
A60-1	100	150	72,6	60	20	180	200
A60-2	100	150	72,6	60	5	60	200
A60-3	50	150	72,6	60	20	60	200
A70	100	150	68,2	70	20	60	200
A70-1	100	150	68,2	70	20	180	200
A70-2	100	150	68,2	70	5	60	200
A70-3	50	150	68,2	70	20	60	200

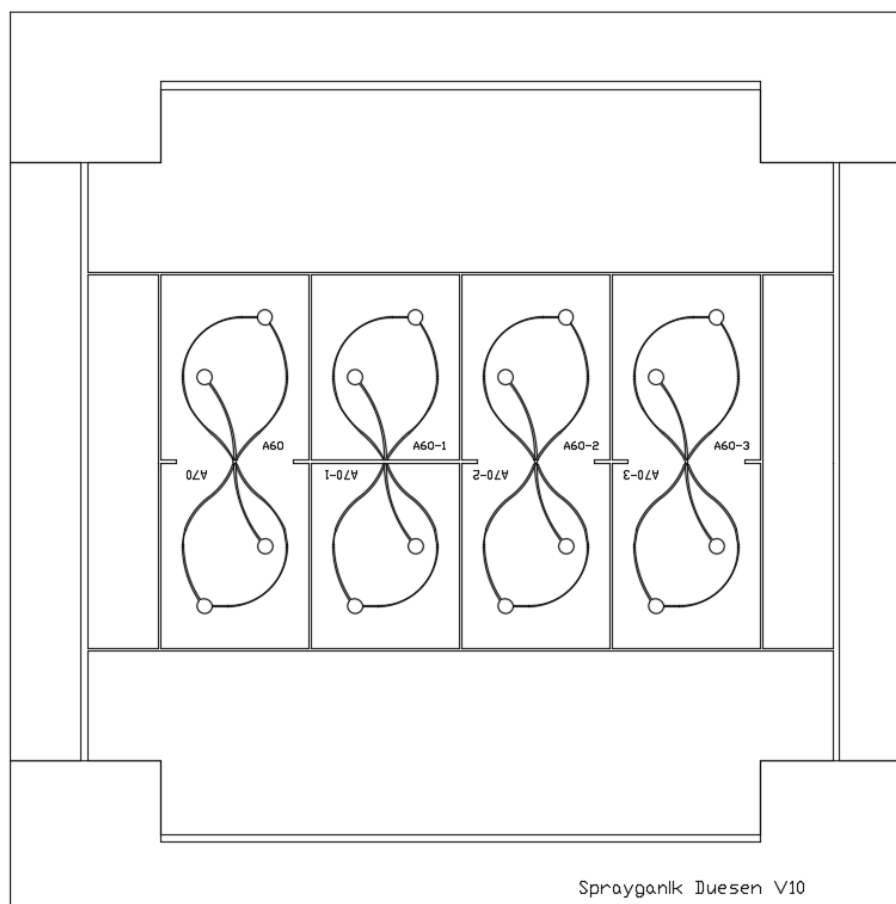


Abbildung 81. Maske Sprayganik V10 für den einstufigen Ätzprozess mit Anbindung über Fluidports.

Die Verengungslänge der Leitgaskanäle ist durch die Erstellung des Designs leicht vom Winkel V der Leitgaskanäle abhängig. Der Parameter S beschreibt die Stegbreite zwischen Leitgas- und Medienkanal an der Düsenöffnung, also den Abstand der Kanäle. A gibt den Abstand der Düsenöffnung von der Mitte der Sägelinie an, wie in Abbildung 53 in 5.4.1 dargestellt. Ohne Sägeversatz entspricht ein Wert von 200  $\mu\text{m}$  einem verbleibenden Abstand von 50  $\mu\text{m}$  nach Vereinzelung. Ein Öffnungswinkel von 180  $^\circ$  entspricht einem Übergang in einem vordefinierten Sägegraben entsprechend der Designs V2 bis V7, wie in der Übersicht in Abbildung 81 zu erkennen ist. Zur groben Justage des Waferstands im Belichter sind Sichtfenster integriert.

### 8.3.11 Sprayganik Maskenversion 11

Tabelle 22. Parameter der Düsen des Evaluationsdesigns II (Maske Sprayganik V11). Auf die Angabe der Ätztiefe T in der Tabelle, welche weiterhin 100  $\mu\text{m}$  beträgt, wird verzichtet. Die Düsenöffnungsweite D entspricht in diesen Designs der Medienkanalbreite M am Verbindungspunkt und wird nur als solche angegeben.

Düse	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	V [ $^\circ$ ]	S [ $\mu\text{m}$ ]	W [ $^\circ$ ]	A [ $\mu\text{m}$ ]
A70kV	100	150	63,9	70	20	60	200
A70-1kV	100	150	63,9	70	20	170	200
A70-2kV	100	150	63,9	70	5	60	200
A70-3kV	50	150	63,9	70	20	60	200
A70koV	100	150	63,9	70	20	70	150
A70-1koV	100	150	63,9	70	20	170	150
A70-2koV	100	150	63,9	70	5	70	150
A70-3koV	50	150	63,9	70	20	70	150

Der Parameter S beschreibt die Stegbreite zwischen Leitgas- und Medienkanal an der Düsenöffnung, also den Abstand der Kanäle. A gibt den Abstand der Düsenöffnung von der Mitte der Sägelinie an, wie in Abbildung 53 in 5.4.1 dargestellt. Ohne Sägeversatz entspricht ein Wert von 200  $\mu\text{m}$  einem verbleibenden Abstand von 50  $\mu\text{m}$  nach Vereinzelung.

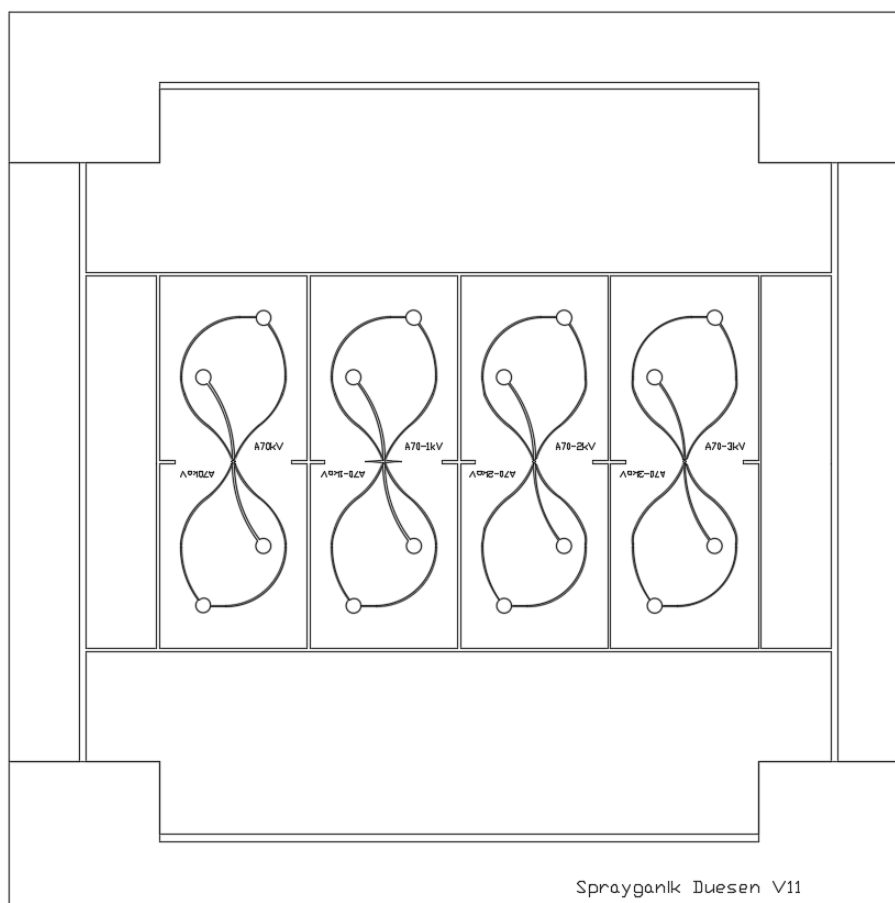


Abbildung 82. Evaluationsdesign II (Maske Sprayganik V11) für den einstufigen Ätzprozess mit Anbindung über Fluidports. Neben den Düsen weist die Maske Sägegräben zwischen den einzelnen Düsenchips und Sichtfenster zur Waferjustage auf.

Das Maskendesign 11 wurde als Evaluationsdesign II in Kapitel 5.4 dieser Arbeit diskutiert. Zur groben Justage des Waferrands im Belichter sind Sichtfenster integriert.

### 8.3.12 Sprayganik Maskenversion 12

Tabelle 23. Parameter der Düsen aus Maske Sprayganik V12. Auf die Angabe der Ätztiefe T in der Tabelle, welche weiterhin 100  $\mu\text{m}$  beträgt, wird verzichtet. Die Düsenöffnungsbreite D entspricht in diesen Designs der Medienkanalbreite M am Verbindungspunkt und wird nur als solche angegeben.

Düse	M [ $\mu\text{m}$ ]	N [ $\mu\text{m}$ ]	L [ $\mu\text{m}$ ]	V [ $^\circ$ ]	S [ $\mu\text{m}$ ]	W [ $^\circ$ ]	A [ $\mu\text{m}$ ]
A70-1kV	100	150	63,9	70	20	170	200
A70-1koV	100	150	63,9	70	20	170	150
A70-1kV.05	50	150	63,9	70	20	170	200
A70-1kV.01	10	150	63,9	70	20	170	150
A70-1kVA2	100	150	63,9	70	20	170	200
A70-1kVA2	100	150	63,9	70	20	170	200
A70-1kVA4	100	150	63,9	70	20	170	200

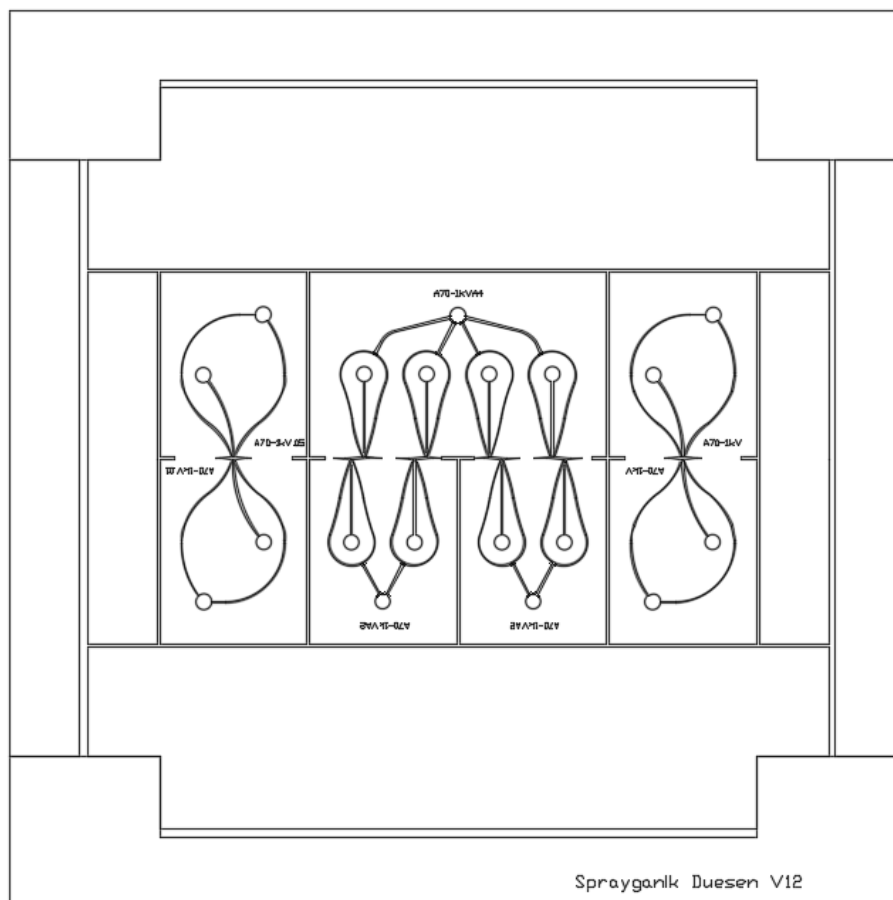


Abbildung 83. Maske Sprayganik V12 für den einstufigen Ätzprozess mit Anbindung über Fluidports.

In der Maskenversion 12 wurde das Düsendesign „A70-1kV“ wie in dieser Arbeit diskutiert als Einzeldüse und als Düsenarrays mit zwei und vier Düsen realisiert. Düsenarrays sind als Ausblick für einen schnelleren Beschichtungsprozess gedacht. Die Evaluation der Düsen wird in dieser Arbeit nicht diskutiert. Zur groben Justage des Waferrands im Belichter sind Sichtfenster integriert.

## 8.4 Internet-Verknüpfungen mit Videosequenzen

### *Simulationen*

Initiale Düsensimulation: [https://1drv.ms/v/s!Au4qxv\\_JGixOinEUap53SrJ\\_BaGI?e=RBmTQ4](https://1drv.ms/v/s!Au4qxv_JGixOinEUap53SrJ_BaGI?e=RBmTQ4)

Simulation der Düse 4.05: [https://1drv.ms/v/s!Au4qxv\\_JGixOin630IO6Yv\\_\\_ZO\\_q?e=mW8LbT](https://1drv.ms/v/s!Au4qxv_JGixOin630IO6Yv__ZO_q?e=mW8LbT)

### *Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera*

#### **4.br** (mit Isopropanol)

1-4 bar: [https://1drv.ms/v/s!Au4qxv\\_JGixOiAnA1Glelhmg\\_yG?e=xoxYqc](https://1drv.ms/v/s!Au4qxv_JGixOiAnA1Glelhmg_yG?e=xoxYqc)

5-7 bar: [https://1drv.ms/v/s!Au4qxv\\_JGixOiAujD4shMjn3ndHe?e=vKZqGp](https://1drv.ms/v/s!Au4qxv_JGixOiAujD4shMjn3ndHe?e=vKZqGp)

#### **4.05** (mit Isopropanol)

1-4 bar: [https://1drv.ms/v/s!Au4qxv\\_JGixOiAYSdYRELNu9YhFN?e=SMeUjl](https://1drv.ms/v/s!Au4qxv_JGixOiAYSdYRELNu9YhFN?e=SMeUjl)

5-7 bar:

#### **2k.br** (mit Isopropanol)

1-4 bar: [https://1drv.ms/v/s!Au4qxv\\_JGixOiAimU9M977rfY9UC?e=zwAOAu](https://1drv.ms/v/s!Au4qxv_JGixOiAimU9M977rfY9UC?e=zwAOAu)

5-7 bar: [https://1drv.ms/v/s!Au4qxv\\_JGixOiAoYo\\_yFwm\\_zoS6W?e=MftLYK](https://1drv.ms/v/s!Au4qxv_JGixOiAoYo_yFwm_zoS6W?e=MftLYK)

#### **2k** (mit Isopropanol)

1-4 bar: [https://1drv.ms/v/s!Au4qxv\\_JGixOiAQbhUy4AQ0qAESK?e=d8rxHK](https://1drv.ms/v/s!Au4qxv_JGixOiAQbhUy4AQ0qAESK?e=d8rxHK)

5-7 bar: [https://1drv.ms/v/s!Au4qxv\\_JGixOiAXz2\\_bxr4JC0YCr?e=lfBHgj](https://1drv.ms/v/s!Au4qxv_JGixOiAXz2_bxr4JC0YCr?e=lfBHgj)

**4.05** (mit organischer Halbleiterlösung, 7 Bar). [30]. Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

[https://iopscience.iop.org/0960-1317/27/1/015019/media/JMM\\_27\\_01\\_015019\\_supp-data2.mp4](https://iopscience.iop.org/0960-1317/27/1/015019/media/JMM_27_01_015019_supp-data2.mp4)

**konventionelle Airbrush-/Zweistoffzerstäubungsdüse (Harder & Steenbeck)** (mit organischer Halbleiterlösung, 7 Bar). [30]. Veröffentlicht unter Creative Commons CC BY (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>).

[https://iopscience.iop.org/0960-1317/27/1/015019/media/JMM\\_27\\_01\\_015019\\_supp-data1.mp4](https://iopscience.iop.org/0960-1317/27/1/015019/media/JMM_27_01_015019_supp-data1.mp4)

**Vergleich 4.05 und A70-1kV** (mit organischer Halbleiterlösung, 7 Bar)

[https://1drv.ms/u/s!Au4qyv\\_JGixOig8NBQVm8z2d2zwr?e=3EFjir](https://1drv.ms/u/s!Au4qyv_JGixOig8NBQVm8z2d2zwr?e=3EFjir)

## 8.5 Programmcodes

### 8.5.1 Annäherungsmodell Tröpfchengröße zu Volumen

```
#include <origin.h>
//-----
//
void _nlsfpiecewise(
// Fit Parameter(s):
double a, double b, double xc,
// Independent Variable(s):
double x,
// Dependent Variable(s):
double& y)
{
// Beginning of editable part
if(x<xc) {
y = a*x^2;
} else {
y = a*xc^2-b*xc^3+b*(x)^3;
}
// End of editable part
```

Es werden der quadratische Vorfaktor a, der kubische Vorfaktor b und die Grenze zwischen beiden Funktionen xc genähert. Die Vorfaktoren werden mit dem Wert 1 und die Grenze mit 40 µm initialisiert. xc darf dabei nur positive Werte annehmen.

### 8.5.2 VBA-Programm zur Ermittlung der Schichteigenschaften von Sprühlinien

Das hier abgebildete Makro ist auch als Download verfügbar unter [https://1drv.ms/u/s!Au4qyv\\_JGixOigmUJD6f5wEqUDo0?e=6d9hjN](https://1drv.ms/u/s!Au4qyv_JGixOigmUJD6f5wEqUDo0?e=6d9hjN). Vor der Datenauswertung werden die Messdateien ebenfalls mit einem Makro eingelesen, welches aber hier nicht dargestellt ist (verfügbar unter [https://1drv.ms/u/s!Au4qyv\\_JGixOigrDFG-7cTe2vd4L?e=PiwdBK](https://1drv.ms/u/s!Au4qyv_JGixOigrDFG-7cTe2vd4L?e=PiwdBK)).

---

```
Sub Minimum_Maximum_Mittelwert()
'
' Minimum, Maximum & Mittelwert Makro
'
'*****

' Initialisierung
Dim intGesamtbreite As Integer
Dim intBreite As Integer
Dim intAnfang As Integer
Dim intEnde As Integer
Dim intRow As Integer
Dim inte As Integer
Dim intj As Integer

Dim intueberlapp As Integer
Dim sglSumme As Single
```

```
Dim sglGesamtsumme As Single

Dim sglMini As Single
Dim sglFaktor As Single

Dim lngi As Long
'*****

' ScreenUpdate aus, um Rechenleistung zu sparen & Werte einstellen

Application.ScreenUpdating = False
sglFaktor = 1.3

lngi = ThisWorkbook.Sheets.Count - 1
'*****

' Schleife, die nach und nach alle vorhandenen Sheets durchgeht,
While lngi >= 0
  With Worksheets(ThisWorkbook.Sheets(ThisWorkbook.Sheets.Count -
    lngi).Name)
    lngi = lngi - 1

    intRow = 3
    '*****

    ' solange sich Werte in der Spalte befinden (ist die Spalte leer
      wird ins nächste Sheet gegangen)

    While WorksheetFunction.CountA(.Columns(intRow)) <> 0
      '*****

      ' Gesamtbreite (Zeilen mit Daten) und Gesamtsumme wird ermittelt
      intGesamtbreite = .Cells(1, intRow).End(xlDown).Row
      intBreite = intGesamtbreite
      intj = 0
      inte = intj + 1

      sglGesamtsumme = Application.WorksheetFunc-
        tion.Sum(.Range(.Cells(1, intRow), .Cells(intGesamtbreite,
          intRow)))
      '*****
      ' Um die Breite der Sprühlinie und minimale und maximale
        Schichtdicken zu ermitteln, wird versucht den Bereich neben
        der Sprühlinie, auf dem sich nur einzelne große trockene
        Partikel befinden, auszuschließen
      ' Dazu wird über die Messwerte aufsummiert und der kleinste Be-
        reich gesucht, indem sich 80% der Gesamtsumme befinden. Die-
        ser Prozentsatz ermöglichte eine akkurate Erfassung der
        Sprühlinien

      ' Ist die Summe von x=intj bis zum Ende der Daten kleiner als der
        angegebene Prozentsatz der Gesamtsumme, dann wird intj nicht
        weitergezählt

    While inte < intGesamtbreite
      '*****
```

```

' Zähle intj hoch, dann zähle inte hoch bis die Gesamtsumme
  erreicht wird, dann wieder intj hoch und inte resettet
intj = intj + 1
inte = intj + 1

sglSumme = 0
Do Until sglSumme >= (sglGesamtsumme * 0.8) Or inte >= intGe-
  samtbreite
  sglSumme = sglSumme + Application.WorksheetFunc-
    tion.Sum(.Cells(inte, intRow))
  inte = inte + 1

Loop
'*****

' Ist der gefundene Bereich kleiner als der zuletzt gefundene
  (Start ist Gesamtbreite), dann übernahm diese Daten
If inte - 1 - intj < intBreite Then
  intEnde = inte - 1
  intAnfang = intj
  intBreite = intEnde - intAnfang
  inte = intj
End If

Wend
'*****
' Um die maximale Schichtdicke zu finden, ist es nötig noch vor-
  handene, eventuell die Schicht überragende Partikel zu ent-
  fernen
' Dazu werden alle Werte mit benachbarten verglichen. Weicht der
  Wert stark von dem Mittelwert der umliegenden Werte ab, wird
  der Wert durch den Mittelwert ersetzt
' Der Faktor sglFaktor bestimmt die Toleranzgrenze und wurde ex-
  perimentell festgelegt

' intj ist jetzt eine Variable zur Glättung der Daten, um die
  Maxima zu finden; Die Formel zur Glättung wird in die nach-
  folgende Spalte Z150-Gesamtbreite-150 geschrieben

intj = 150
For intj = 150 To (intGesamtbreite - 150)
  .Cells(intj, intRow + 1).FormulaLocal = ("=WENN(" & Chr(64 +
    intRow) & intj & ">(((MITTELWERT(" & Chr(64 + intRow) &
    intj - 149 & ":" & Chr(64 + intRow) & intj - 50 & ") + MIT-
    TELWERT(" & Chr(64 + intRow) & intj + 50 & ":" & Chr(64 +
    intRow) & intj + 150 & "))/2)*" & sglFaktor & ");((MITTEL-
    WERT(" & Chr(64 + intRow) & intj - 149 & ":" & Chr(64 +
    intRow) & intj - 50 & ") + MITTELWERT(" & Chr(64 + intRow) &
    intj + 50 & ":" & Chr(64 + intRow) & intj + 150 & "))/2);"
    & Chr(64 + intRow) & intj & ")")
Next intj
'*****
' Gewöhnlich weisen die Sprühlinien seitlich je eine Randwulst
  auf. Die Höhe der Wülste, die die maximale Schichtdicke er-
  geben, wird ermittelt

```



```
' Die Bereiche, in denen nach den Maxima gesucht wird, überlappen
  zuerst, liegt aber die größere Randwulst im Überlappungsbe-
  reich und sind die Maxima folglich gleich, soll die Überlap-
  pung reduziert werden
```

```
intj = 150
```

```
intueberlapp = 2000
```

```
Do Until Application.WorksheetFunction.Max(.Range(.Cells(intj,
  intRow + 1), .Cells(10000 + intueberlapp, intRow + 1))) <>
  Application.WorksheetFunction.Max(.Range(.Cells(10000 - in-
  tueberlapp, intRow + 1), .Cells(intGesamtbreite - intj, int-
  Row + 1))) And ((Application.WorksheetFunction.Match(Appli-
  cation.WorksheetFunction.Max(.Range(.Cells(10000 - intueber-
  lapp, intRow + 1), .Cells(intGesamtbreite - intj, intRow +
  1))), .Range(.Cells(1, intRow + 1), .Cells(intGesamtbreite -
  intj, intRow + 1)), 0)) - (Application.WorksheetFunc-
  tion.Match(Application.WorksheetFunc-
  tion.Max(.Range(.Cells(intj, intRow + 1), .Cells(10000 + in-
  tueberlapp, intRow + 1))), .Range(.Cells(1, intRow + 1),
  .Cells(intGesamtbreite - intj, intRow + 1)), 0))) >= 500
intueberlapp = intueberlapp - 100
```

```
Loop
```

```
!*****
```

```
' Die minimale Schichtdicke, die zwischen den Maxima liegt, wird
  gesucht. Ist sie <0, was trotz Leveling vorkommen kann, wird
  0 ausgegeben.
```

```
sglMini = Application.WorksheetFunction.Min(.Range(.Cells(Appli-
  cation.WorksheetFunction.Match(Application.WorksheetFunc-
  tion.Max(.Range(.Cells(intj, intRow + 1), .Cells(10000 + in-
  tueberlapp, intRow + 1))), .Range(.Cells(intj, intRow + 1),
  .Cells(intGesamtbreite - intj, intRow + 1)), 0), intRow),
  .Cells(Application.WorksheetFunction.Match(Application.Work-
  sheetFunction.Max(.Range(.Cells(10000 - intueberlapp, intRow
  + 1), .Cells(intGesamtbreite - intj, intRow + 1))),
  .Range(.Cells(intj, intRow + 1), .Cells(intGesamtbreite -
  intj, intRow + 1)), 0), intRow))
```

```
If sglMini >= 0 Then
```

```
  .Cells(6, intRow - 2).Value = sglMini
```

```
Else
```

```
  .Cells(6, intRow - 2).Value = 0
```

```
End If
```

```
!*****
```

```
' Die gefundenen Werte werden vor die Daten geschrieben ...
```

```
.Cells(3, intRow - 2).Value = "ausgewerteter Bereich"
```

```
.Cells(4, intRow - 2).Value = (intAnfang / 10000 & "-" & intEnde
  / 10000 & " cm")
```

```
.Cells(5, intRow - 2).Value = "Minimum"
```

```
.Cells(7, intRow - 2).Value = "Maximum"
```

```
.Cells(8, intRow - 2).Value = Application.WorksheetFunc-
```

```
  tion.Max(.Range(.Cells(intj, intRow), .Cells(intGesamtbreite
  - intj, intRow)))
```

```
.Cells(9, intRow - 2).Value = "Mittelwert"
```

```
.Cells(10, intRow - 2).Value = Application.WorksheetFunction.Average(.Range(.Cells(intAnfang, intRow), .Cells(intEnde, intRow)))
.Cells(11, intRow - 2).Value = "Abweichung Min"
.Cells(12, intRow - 2).Formula = .Cells(10, intRow - 2).Value - .Cells(6, intRow - 2).Value
.Cells(13, intRow - 2).Value = "Abweichung Max"
.Cells(14, intRow - 2).Formula = .Cells(8, intRow - 2).Value - .Cells(10, intRow - 2).Value
.Cells(15, intRow - 2).Value = "Spruehbreite"
.Cells(16, intRow - 2).Value = intBreite
.Cells(17, intRow - 2).Value = "x-Anfang"
.Cells(18, intRow - 2).Value = intAnfang
.Cells(19, intRow - 2).Value = "x-Ende"

.Cells(20, intRow - 2).Value = intEnde
!*****

' ... und mit einem Rahmen hervorgehoben
With .Range(Chr(64 + intRow - 2) & "1:" & Chr(64 + intRow - 2) & "20")
    .Borders(xlDiagonalDown).LineStyle = xlNone
    .Borders(xlDiagonalUp).LineStyle = xlNone
    With .Borders
        .LineStyle = xlContinuous
        .Weight = xlThin
        .ColorIndex = xlAutomatic
    End With
End With
!*****

' die Spalten werden hochgezählt, um die nächsten Werte auszuwerten

intRow = intRow + 3

Wend

End With

Wend
!*****

' Screen Update wieder ein

Application.ScreenUpdating = True
End Sub
```