



1 Einführung

Die Atomlagenabscheidung (ALD) ist ein Beschichtungsverfahren, das auf der Wiederholung von typischerweise zwei getrennten und selbstbegrenzenden Gas/Festkörper-Reaktionen basiert. Das Prinzip der ALD ist in der Geschichte zweimal unabhängig voneinander entwickelt worden: erstmals in den 1960er Jahren in der damaligen Sowjetunion unter dem Namen „Molekularlagenabscheidung“ und in den 1970ern unter der Bezeichnung „Atomlagenepitaxy“ in Finnland. Letztere verfolgten das Ziel, mit dem Verfahren qualitativ hochwertige polykristalline Zinksulfidschichten für Transistoren in Elektrolumineszenzdisplays wachsen zu lassen [1]. Vierzig Jahre nach der ersten Patentanmeldung des ALD-Prinzips [2] durch Tuomo Suntola und Jorma Antson aus dem Jahr 1977, wird das Verfahren zur Abscheidung verschiedenster Materialien in Anwendungsbereichen der Photovoltaik, Katalyse, Halbleiterindustrie und darüber hinaus, eingesetzt.

Bei der konventionellen ALD wird das Substrat in einem Reaktor nacheinander gasförmigen Präkursoren ausgesetzt. Die Präkursoren reagieren mit speziellen Reaktionsstellen der Oberfläche und erzeugen dabei das Schichtmaterial sowie ggf. weitere flüchtige Nebenprodukte. Zwischen der Exposition mit den unterschiedlichen Präkursoren wird der Reaktor mit einem inerten Gas gespült, um unerwünschte Gasphasenreaktionen zu vermeiden, welche die Schichtqualität verringern würden. Für den Erfolg des Abscheideverfahrens sind daher maßgeblich die schichtbildenden Oberflächenmechanismen verantwortlich, die in einer hohen Schichtqualität, der präzisen Kontrolle der Schichtdicke und der konformen Abscheidung, selbst auf strukturierten Substraten mit hohem Aspektverhältnis, resultieren. Als nachteilig gelten allerdings die vergleichsweise geringen Wachstumsraten, die damit verbundenen langen Prozessdauern sowie die benötigte komplexe und teure Vakuumtechnik.

Hier setzt das vergleichsweise neuartige Konzept der räumlichen Atomlagenabscheidung an. Bei dieser Art von ALD-Beschichtung sind die Präkursoren in speziellen Reaktionszonen räumlich durch einen Inertgasstrom voneinander getrennt. Wird das Substrat durch die Reaktionszonen bewegt, lässt sich die Substratoberfläche alternierend den Präkursoren aussetzen und sich so die für ALD-Prozesse typische zyklische Abscheidung realisieren. Da dabei die Spülzeiten entfallen, ist die Wachstumsrate der Schichten nur noch von der Reaktionsgeschwindigkeit der eingesetzten Präkursoren mit der Substratoberfläche abhängig.

Wird die räumliche ALD bei Atmosphärendruck durchgeführt, lassen sich zum Teil sehr hohe Beschichtungsraten von mehr als 60 nm/min erreichen [3, 4]. Auf teure Vakuumtechnik kann dabei verzichtet werden. Da die Präkursoren räumlich voneinander getrennt sind, wird außerdem kein parasitäres Schichtwachstum auf Anlagenteilen erhalten. Dadurch werden Wartungsintervalle wesentlich verlängert.

Wie im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, hat die räumliche ALD bei Atmosphärendruck das Potential einer kostengünstigen Abscheidung von dielektrischen Schichten für elektronische Bauteile sowie Gaspermeationsbarrieren auf flexiblen und starren Substraten im Sheet-zu-Sheet oder Rolle-zu-Rolle-Verfahren.

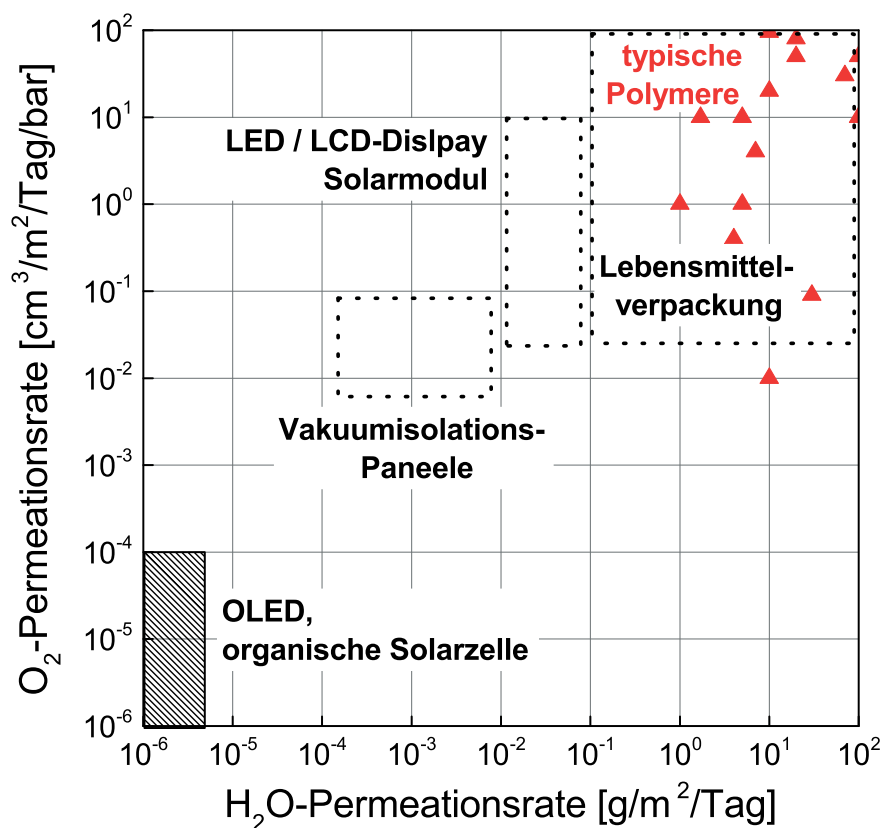


Abbildung 1.1: Die Anforderungen an das Verkapselungssystem für unterschiedliche mechanische und elektronische Bauelemente. Hervorgehoben sind die Permeationsraten typischer unbeschichteter Polymerefolien bei Raumtemperatur. Nach [5]

Gerade die Verpackungsindustrie hat ein enormes Interesse an Gaspermeationsbarrieren für Sauerstoff und Wasserdampf, um für Lebens- und Arzneimittel sowie Kosmetikprodukte eine möglichst lange Haltbarkeit gewährleisten zu können. Laut verschiedener Veröffentlichungen sind die Permeationsraten für Sauerstoff und Wasserdampf durch typische Polymerfolien in der Regel deutlich über 10⁻¹ cm³(O₂)/m²/Tag/bar und 10⁻² g(H₂O)/m²/Tag. Abhängig sind diese vor allem vom Molekulargewicht, der Dichte und der Polarität der jewei-

ligen Monomere [6, 7]. Wie die Abbildung 1.1 verdeutlichen soll, werden zur Gewährleistung der Zuverlässigkeit von mechanischen und elektronischen Bauteilen, wie bspw. Vakuumisoliationspaneele, Flüssigkristalldisplays und Solarmodulen jedoch oftmals deutliche geringere Permeationsraten benötigt. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser stellt die organische Elektronik extrem hohe Anforderungen an das Verkapselungssystem. Um eine Bauteillebensdauer von mindestens 10.000 h zu gewährleisten, dürfen die Permeationsraten für Sauerstoff und Wasser durch das Verkapselungssystem einer organischen Leuchtdiode (OLED) die Werte $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{O}_2)/\text{m}^2/\text{Tag}/\text{bar}$ und $1 \cdot 10^{-6} \text{ g}(\text{H}_2\text{O})/\text{m}^2/\text{Tag}$ nicht übersteigen [8]. Da die Entwicklung zunehmend zu flexiblen organischen Halbleiterbauelementen wie Solarzellen, Transistoren und OLED-Displays geht (siehe Abb. 1.2), werden kostengünstige, optisch transparente und flexible Verkapselungstechnologien mit extrem geringen Permeationsraten für Wasser und Sauerstoff benötigt.



Abbildung 1.2: Ein biegbares 5,7 Zoll AMOLED-Display der Firma *Samsung*. Erstmals wurde hier eine Polymerfolie als Substratträger eingesetzt, was die Biegsamkeit, Elastizität und Bruchresistenz erhöht. Aus [9]

Eine flexible Verkapselung lässt sich bspw. mittels Dünnglas realisieren. Dieses ist jedoch spröde und kann daher unter mechanischer Belastung leicht brechen. Zudem ist Dünnglas noch vergleichsweise teuer. Eine preiswerte Alternative bieten daher Polymerfolien, die zur Verbesserung der Barriereigenschaften, beschichtet werden. Für die Abscheidung des Barrierschichtsystems lassen sich im Allgemeinen viele unterschiedliche Beschichtungsverfahren einsetzen. Mit der ALD-Technik werden jedoch auf Polymerfolien derzeit die Einzelschichten mit den geringsten Wasserpermeationsraten im Bereich $10^{-5} \text{ g}/\text{m}^2/\text{Tag}$ erzielt [10].



2 Grundlagen

2.1 Organische Leuchtdioden

2.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Eine organische Leuchtdiode (OLED) ist ein elektrooptisches Dünnschichtbauelement, das auf der Lichtemission von organischen halbleitenden Materialien beruht. Entwickelt wurde die erste organische Leuchtdiode im Jahr 1987 von Tang und Van Slyk [11] bei der Firma *Kodak*. Der Schichtaufbau dieser OLED ist schematisch in der Abbildung 2.1 (a) dargestellt und bestand aus den zwei aufgedampften organischen Farbstoffschichten TAPC (4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]) und Alq₃ (Aluminium-tris[8-hydroxychinolin]), die zwischen zwei Elektroden eingebettet wurden.

Für eine effiziente Emission des im Bauteil erzeugten Lichts, sollte mindestens eine der beiden Elektroden eine möglichst hohe optische Transparenz aufweisen. Sehr oft wird hierfür das elektrisch leitfähige und optisch transparente Indium-Zinn-Oxid (ITO) verwendet, welches in diesem Bauteil die Anode darstellt. Die opake Kathode bestand aus einer Magnesium-Silber-Legierung und hatte das Ziel einer hohen elektrischen Leitfähigkeit mit hohem Reflexionsvermögen und möglichst geringer Austrittsarbeit. Letztere hat entscheidenden Einfluss darüber, wie effizient Elektronen aus der Metallkathode in das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) der angrenzenden Alq₃-Schicht injiziert werden. Eine möglichst geringe Energiebarriere für Elektronen wird durch den Einsatz von unedlen Metallen, wie bspw. Magnesium, Calcium oder Barium, mit geringer Austrittsarbeit erzielt. Im Gegensatz dazu werden für die Anode Materialien mit möglichst hoher Austrittsarbeit eingesetzt, da Löcher möglichst effizient in das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) von TAPC injiziert werden müssen.

Bei den organischen Substanzen TAPC und Alq₃ handelte es sich um aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, die aufgrund der sp²-Hybridisierung halbleitende Eigenschaften ausbilden. Die Ladungsträgermobilität für Löcher und Elektronen weichen in beiden Substanzen stark voneinander ab. Dies ermöglicht es, TAPC als primär loch- und Alq₃ als primär elektronleitende Schicht einzusetzen, wie die Abbildung 2.1 (b) verdeutlichen soll. An der TAPC/Alq₃-Grenzfläche bildet sich aufgrund der abweichenden Bandlücken bei-

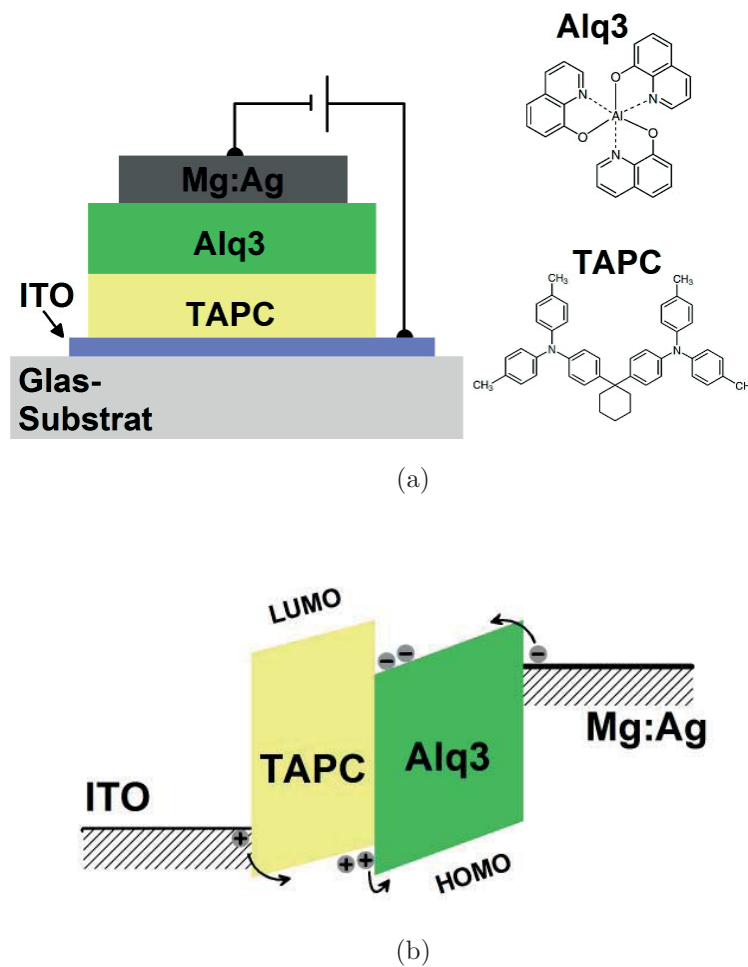


Abbildung 2.1: Der schematische Aufbau (a) und das Energieniveauschema im Betrieb (b) der ersten organischen Leuchtdiode von Tang und Van Slyk. Aus [12]

der Materialien und deren energetische Lage eine vergleichsweise hohe Energiebarriere für Elektronen im LUMO der Alq₃-Schicht aus (etwa 1,3 eV). Daher werden Elektronen an der Organik/Organik-Grenzfläche geblockt, während die Löcher eine deutlich geringere Energiebarriere von etwa 0,4 eV vergleichsweise leicht durch thermische Aktivierung oder Tunnelprozesse überwinden können. Die geringere Mobilität der Löcher in der Alq₃-Schicht sorgte unmittelbar an der Grenzfläche zur Ausbildung einer Ladungsträgerrekombinationszone. Löcher, die in die Alq₃-Schicht injiziert werden, bilden mit den geblockten Elektronen zunächst gemeinsame Exzitonen (Elektronen-Loch-Paare), die schließlich relaxieren. Im Idealfall wird beim Zerfall die Energie des Exzitons unter Abstrahlung eines sichtbaren Photons abgegeben. In der hier vorgestellten OLED dient die Alq₃-Schicht somit als Elektronentransport- und Emissionsschicht. Da es sich bei Alq₃ jedoch um einen Fluoreszenzemitter handelt, werden nur maximal 25 % der elektrischen Energie in sichtbares Licht umgewandelt. Der Rest wird als Wärme an die Umgebung abgegeben. Daher war die Lichteffizienz der von Tang und Van Slyk vorgestellten grün emittierenden OLED mit 1,5 lm/W noch sehr gering [11].

In modernen OLEDs kommen daher Phosphoreszenzemitter zum Einsatz, die eine Konversionsrate von bis zu 100 % erreichen. OLEDs, die als Leuchtmittel in Displays für Smartphones, Tablet-PCs und Fernsehern eingesetzt werden, sind demnach deutlich energieeffizienter. Aufgebaut aus einer Vielzahl funktioneller Schichten, die teilweise mit weiteren organischen und/oder anorganischen Substanzen dotiert sind, haben OLEDs bereits die Energieeffizienz der klassischen Leuchtstoffröhre (50 - 60 lm/W) übertroffen [13]. Die bisher effizienteste weiße OLED wurde von der japanischen Firma *Konica Minolta* mit 139 lm/W hergestellt (Stand 06-2016). Diese besitzt eine aktive Fläche von 15 cm² und eine Lebensdauer von 55.000 h bei 1000 cd/m² [14]. Als OLED-Lebensdauer wird dabei typischerweise die Zeitdauer angegeben, in der die Leuchtdichte des Bauteils auf 50 % des Startwerts abgefallen ist.

2.1.2 Degradation organischer Leuchtdioden

Die Lebensdauer einer OLED wird durch unterschiedliche Degradationsmechanismen limitiert. Allgemein wird zwischen den zwei Kategorien der intrinsischen und der extrinsischen Degradation unterschieden, die sich jedoch nicht immer vollständig voneinander unterscheiden lassen. Bei der intrinsischen Degradation handelt es sich oftmals um Dissoziationsprozesse der Phosphoreszenzemittermoleküle bzw. deren Komplexbildung mit Molekülen der angrenzenden Blockerschichten [15, 16]. Getrieben vom elektrischen Feld können Moleküle zudem in benachbarte Schichten diffundieren und dadurch die Bauteileffizienz und -lebensdauer negativ beeinflussen [17]. Wärme durch den Bauteilbetrieb und/oder extern zugeführt, kann diese Effekte weiter verstärken und zudem eine Kristallisation oder thermische Zersetzung der Organik bewirken. Außerdem können Atome aus der Kathode in die organischen Schichten migrieren und durch so genanntes Quenching molekulare Anregungszustände löschen [8]. Durch fortlaufende Bauteiloptimierung und den Einsatz neuer Materialien wurden die intrinsischen Degradationsprozesse jedoch auf ein ausreichendes Maß reduziert.

Daher wird die Bauteillebensdauer zunehmend von Faktoren begrenzt, die unter der Bezeichnung extrinsische Degradation zusammengefasst werden. Das Eindringen von Sauerstoff und Wasser wird hauptsächlich für die extrinsische Degradation von organischen Bauteilen verantwortlich gemacht. Dieses resultiert im Auftreten von nicht-emittierenden kreisrunden Bereichen im aktiven Gebiet der OLED. Diese Art von lokalen Defekten werden allgemein als „Darkspots“ bezeichnet und sind in der Abbildung 2.2 (a) und (b) dargestellt.

Über die Zeit nimmt die Fläche dieser inaktiven Bereiche stetig zu. Ihren Ursprung haben Darkspots in der Regel an der Grenzfläche zwischen Organik und Metallkathode. Die geringe Austrittsarbeit der verwendeten Metalle und die erhöhte Reaktivität der Substanzen die in OLEDs als n-Dotierung eingesetzt werden, machen diese besonders korrosionsanfäll-

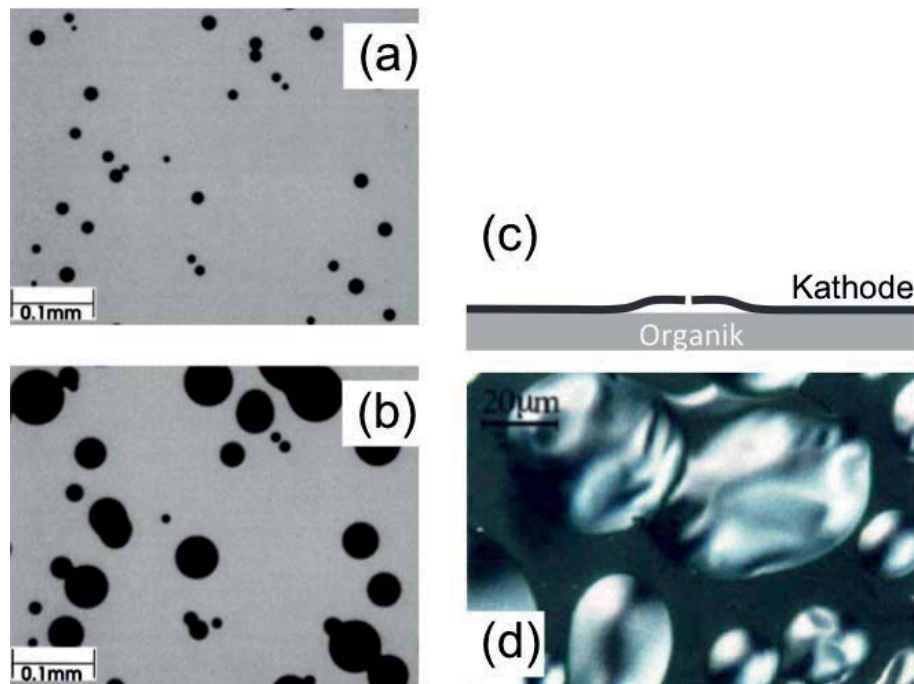


Abbildung 2.2: Das Auftreten (a) und das Anwachsen (b) von nicht-emittierenden Bereichen im aktiven Gebiet einer OLED, die durch eindringendes Wasser verursacht werden (aus [18]). (d) Die Delamination der metallischen Kathode, die auf photoelektrische Prozesse mit Wasser im Inneren der OLED zurück zu führen sind (aus [19]).

lig. Nach Schaer *et al.* führt die Anwesenheit von Wasser im Bauteilbetrieb durch dessen elektrochemische Dissoziation zur Freisetzung von Wasserstoff und Sauerstoff. Wie in der Abbildung 2.2 (c) und (d) zu erkennen ist, kann dies zu einer blasenförmigen Delamination der Kathode führen, was die Elektroneninjektion in den betroffenen Bereichen verhindert. Daher ist das Eindringen von Wasser in das organische Bauteil als noch problematischer anzusehen als die Anwesenheit von Sauerstoff[20]. In der Literatur wird daher oft der Wert $1 \cdot 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ für die maximal tolerierbare Wasserpermeationsrate genannt, um eine Bauteillebensdauer von 10.000 h zu gewährleisten. Die Angabe geht auf Burrows *et al.* [21] zurück und konnte auch experimentell bestätigt werden [22]. Für OLEDs gibt Klumbies eine kritische Wassermenge von $(63 \pm 28) \text{ mg/m}^2$ an, die nach dem Eindringen in das Bauteile eine Abnahme auf 50 % der Anfangsleuchtdichte bewirkt [23].

2.1.3 Moderne Verkapselungskonzepte

Für starre und flexible Substrate sind in Abbildung 2.3 häufig verwendete Verkapselungskonzepte der organischen Elektronik dargestellt. Die Art der Verkapselung kann von verschiedenen Faktoren, wie der Funktion und dem Einsatzort des Bauteils bzw. von prozesstechnischen oder ökonomischen Überlegungen, abhängig sein. Für Bauteile auf starren

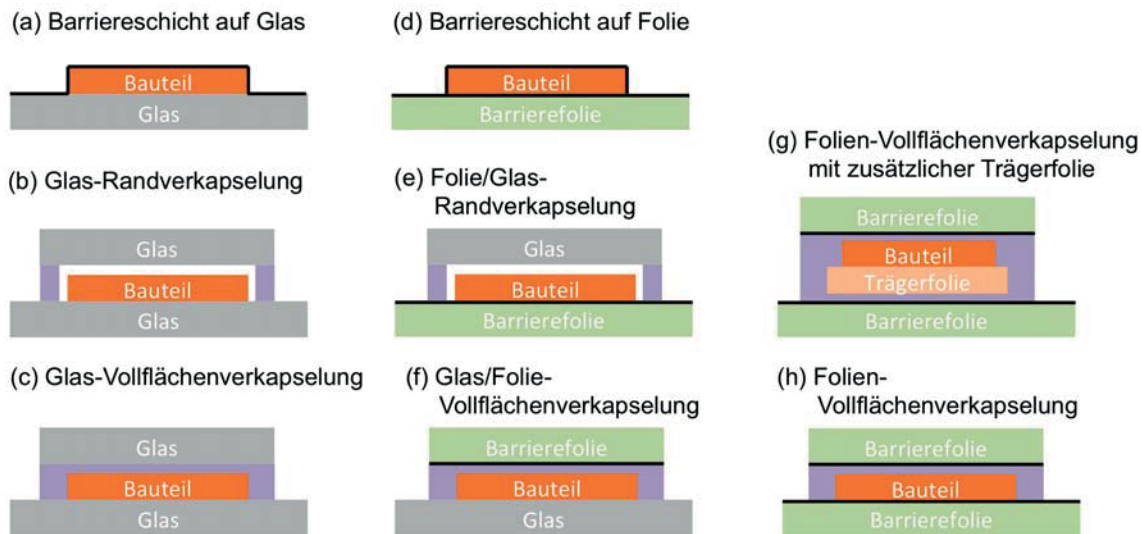


Abbildung 2.3: Verkapselungskonzepte für organische Elektronik: Ein Bauteil auf Glas bzw. einer Barrierefolie kann bspw. mittels: einer Dünnschichtbarriere (a,d); einer Glasdeckel-Randverkapselung (b,e) oder einem Glas (c) bzw. einer Barrierefolie (f-h) vollflächig verkapselt werden. Nach [23]

Substratgläsern wurde bisher standardmäßig die Glasrandversiegelung mit eingebauter Gaskavität verwendet, wie sie in Abb. 2.3 (b) gezeigt ist. Da Gase durch die Randversiegelung permeieren können, wird in die Gaskavität oftmals ein zusätzlicher Adsorber (Getter) eingebracht, der das Bauteil länger vor der Degradation durch Wasser und Sauerstoff schützt. Verkapselungen für flexible Bauelemente lassen sich bspw. durch den Einsatz von 50 - 200 μm Dünnglas [24] und dünnen Metallfolien realisieren. Polymerfolien ermöglichen hingegen eine höhere Flexibilität der Bauteile. Typischerweise betragen die Permeationsraten durch Polymerfolien $1 - 150 \text{ g}(\text{H}_2\text{O})/\text{m}^2/\text{Tag}$ und $0,01 - 100 \text{ cm}^3(\text{O}_2)/\text{m}^2/\text{Tag}/\text{bar}$ [8]. Um die Gaspermeation durch Polymerfolien zu verringern, werden auf diese oftmals anorganische Dünnschichtbarrieren aufgebracht. Das elektronische Bauteil kann auf einer solchen Barrierefolie aufgebracht und anschließend direkt mit dem Barrierschichtsystem verkapselt werden (d). Eine zusätzliche Möglichkeit besteht in der Verwendung einer Trägerfolie für das Bauteil, die zwischen zwei Barrierefolien eingebettet wird (g). Weitere Kombinationen aus Glas- und Barrierefolienverkapselung sind möglich.

2.2 Verdampfung, Kondensation und relative Feuchte

Die Verdampfung und Kondensation von Wasser sind Alltagsphänomene, denen wir jedoch in der Regel nur wenig Beachtung schenken. Dennoch wissen wir, dass unsere Wäsche an warmen Tagen schneller trocknet als an kalten. Der beschlagene Badezimmerspiegel nach der Dusche führt uns zudem täglich die Kondensation von Wasser vor Augen.

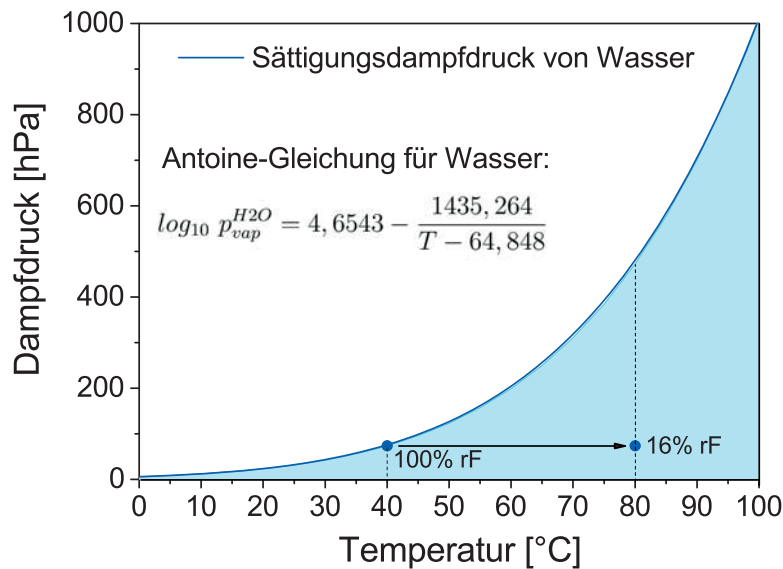


Abbildung 2.4: Der temperaturabhängige Sättigungsdampfdruck von Wasser sowie die entsprechende Antoine-Gleichung für T und p_{vap} in den Einheiten [K] und [bar].

Obwohl zwischen den Molekülen in einer Flüssigkeit Anziehungskräfte bestehen, sind die Teilchen bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts beweglich und besitzen somit kinetische Energie. Da die Teilchenenergie der Boltzmann-Verteilung gehorcht, existiert stets eine temperaturabhängige Teilchenanzahl, deren Energie groß genug ist, um vom flüssigen in den gasförmigen Zustand überzugehen. Da dies jedoch nur den energiereichsten Teilchen der Flüssigkeit gelingt, sinkt die Gesamtenergie und somit die Temperatur der Flüssigkeit. Im Gasvolumen über der Flüssigkeit steigt mit zunehmender Teilchendichte der Partialdruck der verdampften Substanz. Da eine Energieabgabe der Teilchen wieder zur Kondensation führen kann, stellt sich nach einer gewissen Zeit ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Teilchen in der Flüssigkeit und denen in Gasphase ein. Der maximal erreichbare Partialdruck einer Substanz ist temperaturabhängig und wird als Sättigungsdampfdruck p_{vap} bezeichnet. Der temperaturabhängige Verlauf des Sättigungsdampfdrucks einer Substanz wird experimentell bestimmt und lässt sich mit der Antoine-Gleichung (2.1) beschreiben.

$$\log_{10} p_{vap} = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.1)$$

Hierbei ist T die Temperatur und A , B und C experimentell gewonnene Materialparameter, die für einen definierten Temperaturbereich ihre Gültigkeit haben. Geschichtlich bedingt wird die Antoine-Gleichung oftmals in nicht-SI Einheiten, wie bspw. T in [°C] und p_{vap} in [bar] oder [torr] angegeben.

In der Abbildung 2.4 ist der temperaturabhängige Verlauf des Sättigungsdampfdrucks von Wasser und die entsprechende Antoine-Gleichung gegeben. Deutlich ist die exponentielle Abhängigkeit zwischen Temperatur und Sättigungsdampfdruck erkennbar. Bei 40 °C beträgt