

HERSTELLUNG UND ANWENDUNG PERIODISCHER MIKROSTRUKTUREN AUF NICHTMETALLISCHEN MATERIALIEN MITTELS GEFORMTER LASERSTRAHLUNG

Von der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)
angenommene

Dissertation

von

Dipl.-Ing. (FH) Jana Berger

Tag der Einreichung: 18.09.2017

Tag der Verteidigung: 22.12.2017

Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Lasagni
Herr Prof. Dr. A. Brosius

Vorsitzender der Promotionskommission: Herr Prof. Dr. C. Leyens

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	4
2.1	Verfahren zur Herstellung periodischer Strukturen	4
2.1.1	Überblick	4
2.1.2	Laserabtragende Verfahren	5
2.1.3	Photolithografische Verfahren	16
2.2	Ausgewählte Anwendungen von Oberflächenstrukturen	19
2.2.1	Optimierung der Effizienz von organischer Elektronik	19
2.2.2	Veränderung der biologischen Eigenschaften	25
2.2.3	Veränderung der tribologischen Eigenschaften	27
3	Materialien und Methoden	29
3.1	Verwendete Materialien	29
3.1.1	Eigenschaften der verwendeten Keramiken	29
3.1.2	Eigenschaften der verwendeten transparenten leitfähigen Oxide	30
3.1.3	Eigenschaften des verwendeten Polyethylenterephthalat	31
3.1.4	Übersicht zu allen Materialkennwerten	32
3.2	Experimenteller Aufbau	33
3.2.1	Verwendetes Lasersystem	33
3.2.2	Bestimmung der Ablationsschwellfluenzen	33
3.2.3	Klassischer Laserinterferenzstrukturierungsaufbau	35
3.2.4	Strukturierung mittels Microlensarray (MLA)	37
3.2.5	Übersicht der untersuchten Materialien und Methoden	38
3.3	Charakterisierungsmethoden	39
3.3.1	Charakterisierung der Oberflächentopographie	39
3.3.2	Charakterisierung der optischen Eigenschaften	40
3.3.3	Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften	40
3.3.4	Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften	41
3.4	Thermische Simulation	41
4	Ergebnisse und Diskussion der Oberflächenstrukturierung	43
4.1	Strukturierung von Keramiken	43
4.1.1	Bestimmung der Ablationsschwellen der Keramiken	43
4.1.2	Direkte Laserinterferenzstrukturierung der Keramiken	46
4.1.3	Microlensarray-Strukturierung der Keramiken	59

4.2	Ergebnisse der Strukturierung der transparenten leitfähigen Oxide	73
4.2.1	Bestimmung der Ablationsschwellen	73
4.2.2	Strukturierung von Aluminiumdotiertem Zinkoxid (AZO)	75
4.2.3	Strukturierung von bordotiertem Zinkoxid (ZnO:B)	89
4.2.4	Strukturierung von Indiumzinnoxid (ITO)	100
4.3	Ergebnisse der Strukturierung von PET	106
4.4	Übersicht der ermittelten Parameter	118
5	Entwicklung neuer Strukturierungskonzepte und deren Möglichkeiten	121
5.1	Vergleich der Strukturierung von Keramiken mit MLAS und DLW	121
5.2	Kombination der DLIP Technik mit einem Galvanometer-Scanner	126
5.3	Konzept zur Integration der DLIP Technik in ein Rolle-zu-Rolle-Herstellungsverfahren	131
5.4	Theoretisch Erreichbare Strukturierungsgeschwindigkeiten der neuen Bearbeitungskonzepte	134
6	Zusammenfassung	136
	Literatur	141

ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS

α	Absorptionskoeffizient
AFM	Atomic Force Microscope
AR	Aspektverhältnis
AZO	Aluminiumdotiertes Zinkoxid
c_p	Spezifische Wärmekapazität
CVD	Chemical Vapour Deposition
DLIP	Direktes Laserinterferenzstrukturieren
DLW	Direktes Laserschreiben
E_D	Pulsenergie
F	Laserfluenz (Energiedichte)
f	Fokusbereich
FEM	Finite Elemente Methode
F_N	Normalkraft
F_R	Reibkraft
HAP	Hydroxylapatit
HE-NIL	Hot-Embossing-Nanoimprint-Lithographie
I	Intensität
ITO	Indiumzinnoxid
k	Wellenzahl
k_T	thermische Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge
Λ	Strukturperiode
LED	Light Emitting Diode
LPCVD	Niederdruck-Gasphasenabscheidung
μ	Reibungskoeffizient
MLA	Microlensarray
MLAS	Microlensarray-Strukturierung
n	Brechzahl
Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
OLED	Organic Light Emitting Diode
PET	Polyethylene Terephthalate
PVD	Physical Vapour Deposition

θ	Winkel des Strahls zur Senkrechten der Interferenzebene
Q_s	Schmelzwärme
Q_v	Verdampfungswärme
ρ	Materialdichte
R	Reflexionsgrad
REM	Raster Elektronen Mikroskop
ROC	Radius of Curvature
σ	Ablenkwinkel eines Laserscanners
τ_p	Laserpulsdauer
TCO	Transparent Conducting Oxide
T_s	Schmelztemperatur
T_v	Verdampfungstemperatur
UV	Ultraviolett
UV-NIL	UV-Nanoimprint-Lithographie
WLI	Weißlichtinterferometer
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ZnO:B	Bordotiertes Zinkoxid

1 EINLEITUNG

Motivation

Flächen mit definierten topographischen Eigenschaften haben in der Vergangenheit gezeigt, dass sie verbesserte Oberflächeneigenschaften im Vergleich zu Oberflächen mit zufälligen Rauheiten [FAV09] bieten. Die Oberfläche kann gezielt verschiedene Funktionen erfüllen, vor Verschleiß und Reibung schützen, Korrosion oder Permeation verhindern oder elektrische Eigenschaften wie Leitfähigkeit oder elektrisches Isolationsvermögen verändern. Für Biokompatibilität oder Benetzbarkeit spielt die Oberfläche eine ebenso große Rolle wie für die Reflektivität. Natürlich ist die Oberflächenbeschaffenheit auch entscheidend, wenn ein Produkt dekorative Zwecke erfüllen soll. Mehrere Beispiele von periodisch strukturiertem Gewebe konnten bei verschiedenen Pflanzen und Tieren gefunden werden. So wirkt die Außenhaut der Lotusblume aufgrund der säulenartigen Mikrostrukturierung hydrophob. Der Apothekerskink, eine vorrangig unter Wüstensand lebende Echse, hat besonders gute Gleiteigenschaften [BAU08]. Auch die prächtigen Farben der Pfauenfeder [ZI03] oder des Schmetterlings Morpho rhetenor [KIN02] kommen ausschließlich aufgrund einer periodischen Oberflächenstruktur zustande.

In diesem Rahmen können laserbasierte Technologien die erforderlichen technologischen und wirtschaftlichen Aspekte bieten, um solche Oberflächen zu reproduzieren. Dazu müssen die Oberflächenstrukturen mit einer Auflösung im Mikro- und Submikrometerbereich herstellbar sein und hohe Fertigungsgeschwindigkeiten bzw. niedrige Herstellungskosten erreichen. Industrielle Lasersysteme bieten die technologischen Voraussetzungen und Laserleistungen, solche Strukturen zu erzeugen bzw. große Geschwindigkeiten zu erreichen. Kleine Strukturen mit hohen Geschwindigkeiten herzustellen ist aber eine besondere Herausforderung. Die Erhöhung der durchschnittlichen Laserleistung und Puls wiederholungsrate erfordert Laserstrahlschwingungsgeschwindigkeiten über der aktuellen Obergrenze der Strahlableitungsgeschwindigkeit für eine effektive Nutzung dieser maximalen Leistung. Dort setzt die großflächige Strukturierung mit geformter Laserstrahlung an. Sie nutzt die hohe zur Verfügung stehende Pulsenergie und stellt mit einem Schritt eine Vielzahl einzelner Strukturen her.

Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist es Techniken zu untersuchen, die die zur Verfügung stehende Pulsenergie von Hochleistungslasern effektiv nutzen und in einem Schritt eine Vielzahl einzelner periodisch angeordneter Strukturen herstellen. Dazu wird durch optische Strahlformung ein Laserstrahl mit mehreren Intensitätsmaxima hergestellt. In dieser Arbeit werden als geeignete Methoden das Direkte Laserinterferenzstrukturieren (DLIP) und die Microlensarray-Strukturierung (MLAS) untersucht. Beide Verfahren bieten die Möglichkeit, großflächig periodische Strukturen in einem einstufigen Verfahren herzustellen. Beim DLIP werden mit einem Laserpuls, aufgrund von Interferenzeffekten mehrere tausend Linien oder Punkte auf bis zu Quadratzentimeter großen Flächen erzeugt. Microlensarrays (MLA) sind optische Elemente mit einer periodischen Linsenanordnung, die mehrere Brennpunkte aus einem einzigen Laserstrahl erzeugen. Durch die Verwendung als Fokussieroptik können einige tausend Laserpunkte mit einem einzigen Puls erzeugt werden.

Anhand verschiedener Materialien werden die Möglichkeiten und Grenzen dieser Techniken untersucht und die Qualität der Strukturen im Hinblick auf die geplante Anwendung untersucht. Die für diese Arbeit genutzten Materialien sind ausschließlich nichtmetallische Werkstoffe. Es werden die Keramiken Hydroxylapatit, Aluminium- und Zirkonoxid, die leitfähigen Dünnschichten aluminium- und bordotiertes Zinkoxid und Indiumzinnoxid auf Glassubstrat und der Kunststoff PET untersucht. Hydroxylapatit ist eine Keramik die aufgrund ihrer guten Biokompatibilität in Knochen- und Zahnimplantaten verwendet wird. Eine Oberflächenstrukturierung ermöglicht eine Verbesserung des Zellwachstums. Aluminium- und Zirkonoxid werden ebenfalls in Gelenkimplantaten verwendet jedoch als Gleitfläche. Eine Strukturierung dieser Flächen verringert möglicherweise Reibung und Verschleiß in ähnlicher Weise wie bei Metallen bereits mehrfach gezeigt. Hier werden aufgrund der benötigten Strukturgrößen mit Perioden von mehreren Mikrometern sowohl DLIP als auch MLAS genutzt.

Die leitfähigen Schichten und das PET finden vorrangig in optischer Elektronik Anwendung. Diese findet zunehmende Bedeutung in Form von Solarzellen und Lichtemittierenden Dioden. Die periodische Strukturierung des Substrates oder des beschichteten Substrates bringt ein Beugungsgitter in diese Elemente ein. Bestehende Untersuchungen haben bereits einen positiven Effekt von lithografisch hergestellten Beugungsgittern nachgewiesen. In dieser Arbeit wird untersucht, ob DLIP ebenfalls einen positiven Effekt hat.

Diese Arbeit ist in 6 Kapitel gegliedert. Nach der Einleitung folgt in Kapitel 2 der Stand der Technik mit den aktuellen Möglichkeiten zur Herstellung periodischer Mikrostrukturen. Weiterhin werden Anwendungen vorgestellt, für die solche Strukturen relevant sind und welchen Einfluss die Oberflächenveränderung hat. Für die keramischen Materialien finden sich biologische Anwendungen aus dem Bereich der Implantologie, bei denen die Oberflächenstrukturierung die Biokompatibilität der Oberfläche verändert. In Gelenkprothesen können weiterhin Reibung und Verschleiß optimiert werden. Die untersuchten Dünnschichten und das PET finden ihren Einsatz in optoelektronischen Elementen wie Solarzellen und Lichtemittierenden Dioden. Die periodische Oberflächenstrukturierung erzeugt hier ein Beugungsgitter, welches die Lichtein- und -auskopplung verändert. In Kapitel 3 werden die verwendeten Materialien und Methoden vorgestellt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Oberflächenstrukturierung der verschiedenen Materialien werden in Kapitel 4 vorgestellt und diskutiert. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden in Kapitel 5 neue Strukturierungskonzepte erarbeitet, mit bekannten Verfahren verglichen und deren mögliche Einsatzgebiete erörtert. Abschließend folgt eine Zusammenfassung dieser Arbeit.

2 STAND DER TECHNIK

2.1 VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG PERIODISCHER STRUKTUREN

Zielstellung dieser Arbeit ist es Konzepte zu entwickeln, die eine Vielzahl periodischer Strukturen auf nichtmetallischen Werkstoffen in einem Schritt erzeugen. Um infrage kommende Techniken auszuwählen, soll hier zunächst ein Überblick über verschiedene Strukturierungstechniken gegeben werden. Diese Arbeit beschränkt sich jedoch auf laserbasierte Methoden, daher werden diese genauer betrachtet und deren Vor- und Nachteile denen von herkömmlichen Verfahren gegenübergestellt. Anschließend soll auf lithografische Verfahren eingegangen werden, da diese momentan die größte Genauigkeit und die höchste Auflösung bei der Herstellung von Strukturen im Mikro- und Nanometerbereich bieten.

2.1.1 Überblick

Verfahren zur Herstellung von Strukturen im Nano- und Mikrometer Bereich sind vielfältig. Grundlegend kann man dabei abtragende und aufbauende Verfahren unterscheiden. Bei aufbauenden Verfahren wird auf die Oberfläche zusätzliches Material aufgebracht, welches über lithografische, druckende oder abformende Verfahren den gewünschten Anforderungen angepasst wird.

Verfahren mit denen die Oberfläche eines Materials abgetragen werden kann, sind in der DIN 8580 unter „Trennen“ zusammengefasst: Das charakteristische Merkmal ist das „örtliche Aufheben des Stoffzusammenhalts“. Dazu gehören die spanenden Verfahren, sowie das Abtragen auf chemischem, elektrochemischem oder thermischem Weg [DEU13].

Spanende Verfahren wurden ursprünglich für makroskopische Anwendungen entwickelt. Dazu gehören Drehen, Fräsen, Bohren, Sägen und Schleifen. Diese Verfahren haben sich in vielen Bereichen als maschinelle Serienfertigungsverfahren durchgesetzt. Die Größe der Werkzeuge wurde inzwischen auf wenige Mikrometer reduziert, so dass diese Verfahren auch in der Mikrobearbeitung eingesetzt werden können. Die Positioniergenauigkeit von computergesteuerten Werkzeugmaschinen und Werkzeugen konnte auf 10 nm erhöht werden [RIS12]. So werden Strukturen von 10 µm bis hin zu Nanometern möglich, bei Oberflächenrauheiten im Nanometerbereich [FRI12]. Diese Verfahren sind sehr langsam und die Werkzeuge sehr verschleißanfällig. Wang et al. erreichten

beim Mikrogravieren einer Aluminiumlegierung mit Fräserdurchmessern von 396 μm Vorschubgeschwindigkeiten von 20 mm/min [WAN08].

Kontaktlose Abtragsverfahren wie thermische, chemische oder elektrochemische Prozesse, Laserablation [WEB07] oder elektrochemische Mikrostrukturierung [KOC04; PED05; POP05] sind aufgrund des fehlenden Werkzeugverschleißes wirtschaftlicher. Thermische Abtragsverfahren sind das Funkenerodieren, das Plasmaätzen oder das Abtragen mittels Laser- oder Elektronenstrahl. Das in dieser Arbeit verwendete Laserabtragen wird in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Funkenerodieren und elektrochemische Prozesse ermöglichen Strukturgrößen von 5 μm , sind aber nur für leitfähige metallische Werkstoffe anwendbar [HO03]. Plasmaätzen ist aufgrund der umweltschädlichen Ätzgase und der nötigen Vakuumkammer oft keine Alternative, auch wenn in Verbindung mit einer Maskentechnologie Strukturen kleiner als 100 nm möglich sind [MOH13]. Auch die Elektronenstrahlstrukturierung ist aufgrund der nötigen Vakuumkammer nur begrenzt einsetzbar. Chemische Verfahren, wie das Ätzen oder Verbrennen ermöglichen nur in Verbindung mit mehrstufigen lithografischen Prozessen Mikrostrukturen.

Es gibt verschiedene Ansätze, Strukturen durch das Drucken von Keramiksuspensionen mit anschließendem Sinterprozess herzustellen, wobei mit Druckgeschwindigkeiten von 1 mm/s Strukturbreiten von 430 μm bzw. 0,5 mm/s für Strukturbreiten von 50 μm erreicht wurden [TRE09; HOL08; HEU03].

Besonders in der Mikroelektronik haben sich photolithografische Verfahren durchgesetzt, so wird fortlaufend an der Verkleinerung möglicher Strukturen gearbeitet. Da diese Verfahren bislang die kleinsten Strukturgrößen und eine Vielzahl von Strukturen auf einer Fläche ermöglichen, wird im Kapitel 2.1.3 näher darauf eingegangen.

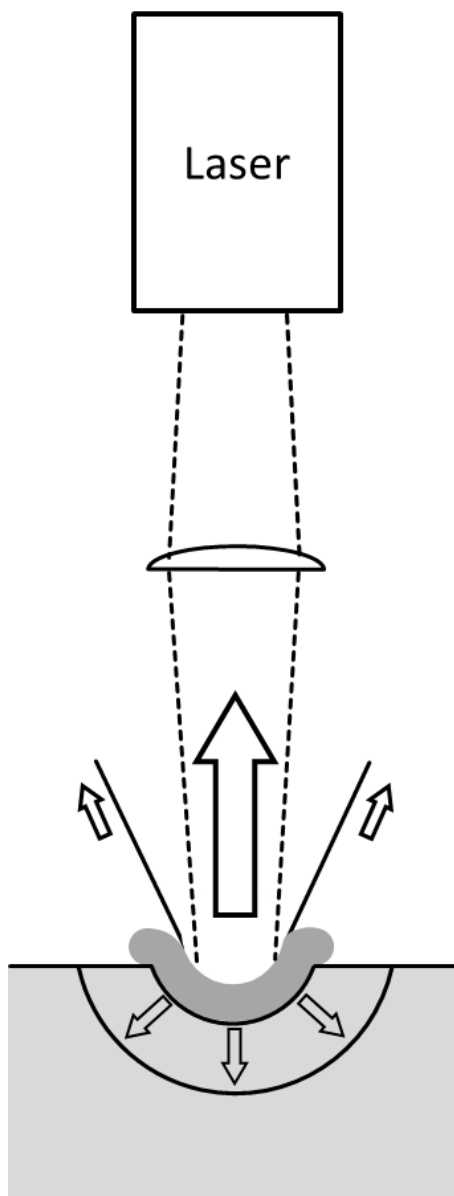
2.1.2 Laserabtragende Verfahren

Das Laserabtragen beruht auf dem Einbringen von Energie durch Photonenabsorption, wodurch dann Material chemisch zersetzt wird oder in einem thermischen Prozess Material verdampft wird [SAM09a; NAK07; KLO11].

Die wichtigsten Einflussgrößen sind in Abb. 2.1 dargestellt. Der Absorptionskoeffizient ist die entscheidende materialspezifische Größe, ob ein Werkstoff mit dem Laser strukturierbar ist. Mit dem Beerschen Gesetz lässt sich berechnen, wieviel Intensität der Laserstrahlung im Material absorbiert wird:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad 2.1$$

mit I_0 als Intensität der einfallenden elektromagnetischen Welle und α als Absorptionskoeffizient.



Laserstrahl

- Wellenlänge
- Leistung
- Pulsdauer
- Strahlqualität
- Polarisation
- Modenordnung
- Räumlich zeitliche Kohärenz

Strahlformung

- Brennweite
- Apertur
- Abbildungsfehler

Materialeigenschaften

- Absorption
- Wärmeleitfähigkeit
- Dichte
- Wärmekapazität
- Schmelzwärme
- Verdampfungswärme
- Werkstückgeometrie

Dynamische Prozesse

- Schmelze
 - Oberflächenspannung
 - Viskosität
- Dampfphase
 - Dampfdichte
 - Elektronendichte
 - Temperatur (-gradient)
 - Plasmaabsorption

Abb. 2.1 Einflussgrößen beim Laserstrukturieren [POP05]. Das Ergebnis ist dabei nicht nur vom Laserstrahl abhängig, ebenso wichtig sind die Optiken der Strahlformung, die thermischen und optischen Eigenschaften des Substrates und beim Schmelz- und Verdampfungsprozess die Bewegungen der einzelnen Partikel.

Nur wenn die Intensität der absorbierten Laserstrahlung ausreicht, das Material zu schmelzen oder zu verdampfen, kann die Oberfläche strukturiert werden. Je höher die Schmelztemperatur, umso mehr Energie wird benötigt. Ebenso muss bei großer Wärmeleitfähigkeit mehr Energie eingetragen werden, um die abgeleitete Wärme auszugleichen. Die Wellenlänge des Lasers spielt eine bedeutende Rolle, da der Absorptionskoeffizient wellenlängenabhängig ist. Das geschmolzene Material wird durch Scher-

spannungen an der Oberfläche oder durch Druckkräfte an den Rand des Schmelzbereiches bewegt [POP05].

In der Lasermikrostrukturierung werden fast ausschließlich gepulste Laser verwendet, üblicherweise im Nano- bis Femtosekunden Bereich. Vorteilhaft sind die so erreichbaren höheren Pulsspitzenleistungen, im Vergleich zu kontinuierlich betriebenen Lasern. Dadurch ist der Abtrag sehr lokal, was besonders kleine Strukturen mit großen Aspektverhältnissen ermöglicht [BAU00]. Das Aspektverhältnis ist der Quotient aus Höhe und Breite der Struktur [MAD12]. Der Laser ermöglicht berührungslose Bearbeitung ohne Werkzeugverschleiß, hohe Energiedichten bei geringer Wärmeeinflusszone und geringer Wärmebelastung des gesamten Bauteils.

Industrielle Lasersysteme bieten seit langem die technologischen Voraussetzungen und Leistungen um Strukturen im Mikrometerbereich bei hohen Strukturierungsgeschwindigkeiten zu erreichen. Mehrere Unternehmen bieten, Nanosekunden-gepulste industrielle Lasersysteme mit einer mittleren Leistung von 100 bis 600 W an [EDG15; TRU15a]. Eine effektive Nutzung der Leistung und Pulswiederholungsraten erfordert Laserstrahlscangeschwindigkeiten über der aktuellen Obergrenze der Strahlableitungsgeschwindigkeit. Es wurden verschiedene Strategien entwickelt, um diese hohen Leistungen zur Herstellung periodischer Strukturen nutzen zu können. [LAS14a]

Dazu wird der Laserstrahl in mehrere Teilstrahlen aufgeteilt. Dies kann mit Spatial Light Modulatoren, das sind dynamische diffraktive optische Elemente, erreicht werden. Sie modulieren die Phase einer ankommenden Wellenfront mit einem computergenerierten Hologramm in ein Multistrahl-Profil [HAS06; TAK07a]. So wurden Silizium und Ti6Al4V mit einem Femtosekunden-Laser parallel mikrostrukturiert [SIL13]. Dabei wurde der ursprüngliche Laserstrahl in 576 einzelne Spots aufgeteilt, die gleichzeitig eine Fläche von $700 \times 700 \mu\text{m}^2$ in 100 ms strukturieren. Dies entspricht einer Herstellungsgeschwindigkeit von $2,94 \text{ cm}^2/\text{min}$. Kuang et al. erzeugten mit einem ähnlichen Verfahren 30 einzelne Laserstrahlen und erreichten eine Herstellungsgeschwindigkeit von $6 \text{ cm}^2/\text{min}$ [KUA08].

Weitere Lösungen für die Hochgeschwindigkeitsoberflächenstrukturierung von periodischen Strukturen in einem einstufigen Verfahren sind die Maskenstrukturierung, das Direkte Laserschreiben (direct laser writing - DLW), das Direkte Laserinterferenzstrukturieren (DLIP) und die Microlensarray-Strukturierung (MLAS), welche im Folgenden näher erläutert werden.

2.1.2.1 Lasermikrostrukturieren durch Direktes Laserschreiben (DLW)

Beim DLW wird der fokussierte Laserstrahl relativ zur Substratsoberfläche bewegt. Dabei kann das Werkstück mittels eines Achssystems bewegt werden oder der Laserstrahl wird durch Strahlableitung über die Materialoberfläche bewegt [SAM09a; SAM09b; EIC10; KLO11]. Für die Probenbewegung mittels Achssystemen werden meist CNC-ähnliche Programme verwendet. Alternativ kann der Strahl durch bewegliche Spiegel in einem Laserscanner bewegt werden. Hierbei wird der Strahl in einen Scannerkopf geführt und darin mit ein oder 2 Spiegeln abgelenkt (siehe Abb. 2.2).

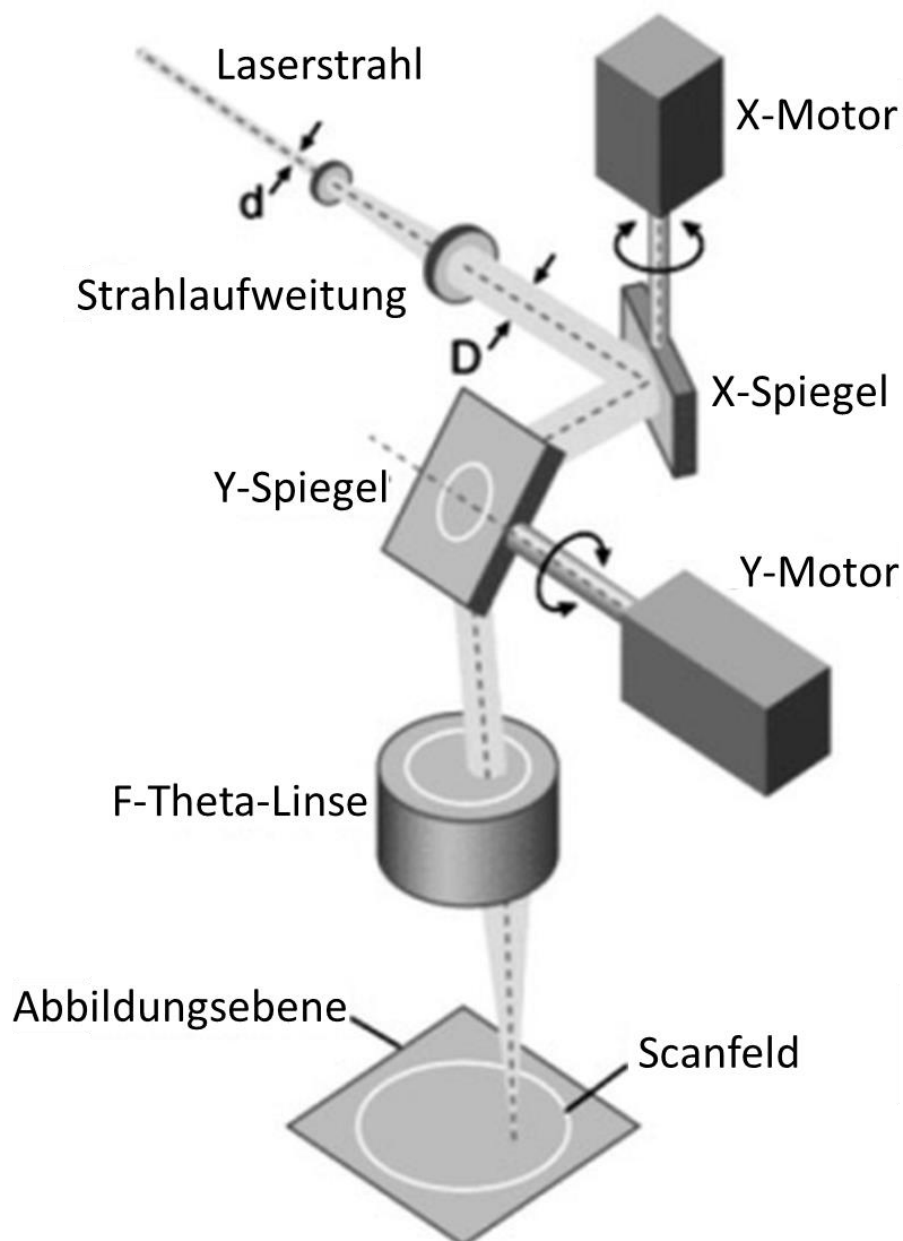


Abb. 2.2 Direktes Laserschreiben mit XY Galvanometer-Scankopf [KLO11].

Anschließend wird der Strahl mit einer F-Theta-Optik auf die Substratoberfläche fokussiert. Dabei hängt der für einen idealen Gaußstrahl erreichbare minimale Fokusradius ω_f von der Wellenlänge λ , der Brennweite der Fokussierlinse f und dem Rohstrahlradius vor der Linse ω_0 ab [EIC10]:

$$\omega_f = \frac{\lambda \cdot f}{\pi \cdot \omega_0} \quad 2.2$$

Die herstellbaren Strukturen sind sehr flexibel und die bearbeitbaren Materialien vielfältig. Jedoch sind Achssysteme aufgrund ihres Gewichtes träge, was die Geschwindigkeiten stark begrenzt. Die erreichbaren Geschwindigkeiten liegen bei etwa 2 m/s bei Beschleunigungen von 3G (29,4 m/s²) [AER15].

Aufgrund der vergleichsweise zu einem Achssystem geringen Trägheitskräfte, sind mit einem Scanner hohe Geschwindigkeiten und Beschleunigungen erreichbar. Beispielsweise sind bei einer Wellenlänge von 1064 nm, einem Spiegeldurchmesser von 10 mm und einer Brennweite von 160 mm, Fokusradius von 32 μ m, Schreibgeschwindigkeiten von 3,5 m/s und Beschleunigungen von 14000 m/s² möglich [SCA15a]. Größere Brennweiten ermöglichen höhere Geschwindigkeiten und größere Bearbeitungsfelder. Jedoch wird aufgrund Formel 2.2 der Fokusradius größer, ebenso wie die erreichbaren minimalen Strukturgrößen.

2.1.2.2 Lasermikrostrukturieren durch abbildende Verfahren

Alternativ zum fokussierten Laserstrahl kann ein Laser mit einem großen Strahlquerschnitt und einem homogenen Strahlprofil genutzt werden.

Dafür sind insbesondere homogenisierte Excimerlaser geeignet [BLI13; DEL12]. Der Laserstrahl wird zunächst durch spezielle Optiken kollimiert und homogenisiert. Mithilfe des Projektionssystems wird das Abbild der Maske auf die Oberfläche projiziert und die Größe des zweidimensionalen Objektes eingestellt. So kann eine komplexe Struktur wie ein Buchstabe mit einem Puls strukturiert werden (Abb. 2.3).

Durch Bewegen der Probe können größere Flächen mit demselben Muster strukturiert werden. Neue Strukturen erfordern jedoch eine neue Maske, weswegen dieses Verfahren wenig flexibel ist.

Der Excimerlaser der Firma Coherent LPXpro 220 bietet bei einer Wellenlänge von 248 nm eine Pulsenergie von 0,4 J und eine Frequenz von 200 Hz. Typische Fluenzen zur Strukturierung von Polymeren sind 100 bis 400 mJ/cm² [ZAK12; XIA96]. Somit sind Strukturierungsgeschwindigkeiten von 200 bis 800 cm²/s möglich.

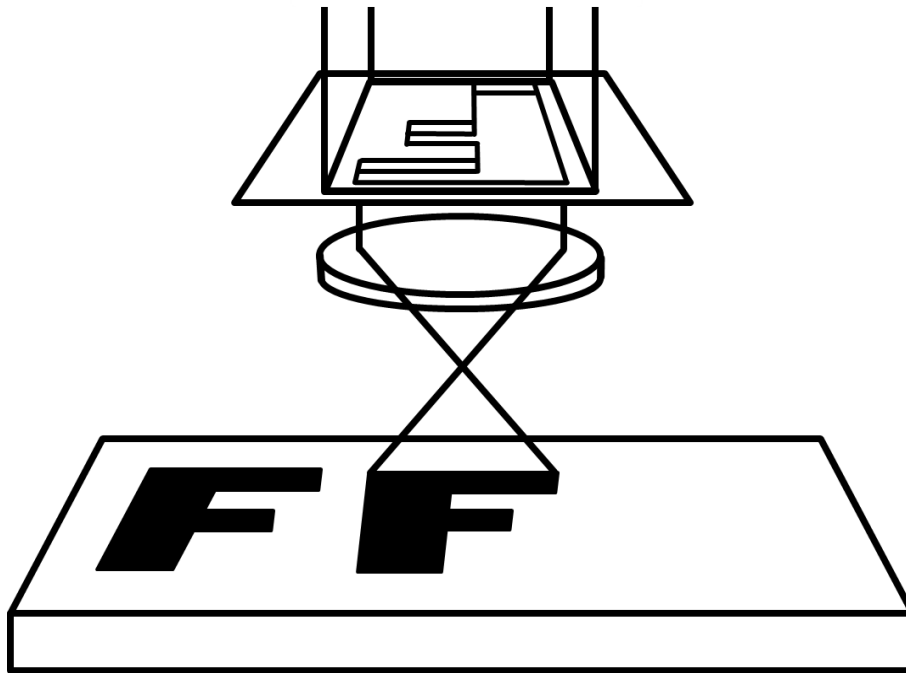


Abb. 2.3 Prinzip der Maskenabbildung: Eine in dem homogenen parallelen Strahl platzierte Maske wird durch Abbildungsoptiken auf der Oberfläche abgebildet [KLO11].

2.1.2.3 Direktes Laserinterferenzstrukturieren

Die direkte Laserinterferenzstrukturierung (DLIP) bietet die Möglichkeit ohne Maske periodische Strukturen im Bereich von ca. 150 nm bis 50 µm großflächig auf mehreren Quadratmillimetern bis -zentimetern herzustellen. Wichtigste Bedingung für die Entstehung von Interferenz ist die Kohärenz der zu überlagernden Strahlen [EIC10].

Kohärenz bedeutet, dass die wechselwirkenden, elektromagnetischen Wellen eine feste Phasenbeziehung haben [HER12; LIT05]. Es gibt verschiedene Möglichkeiten den Strahl zu teilen und wieder zu überlagern. So nutzt Borchers et al. eine Phasenmaske die mit minimalem Abstand auf dem Substrat positioniert wird und der verbleibende Spalt zwischen Maske und Substrat wird mit Wasser gespült. Aufgrund des kurzen Abstandes sind beide Teilstrahlen noch überlagert und es kommt zur Interferenz auf der Materialoberfläche [BOR10]. Rochon nutzt einen direkt auf der Probe positionierten Spiegel, um die eine Hälfte des ausgeweiteten Strahls auf der Probenoberfläche mit der anderen vom Spiegel reflektierten Hälfte zu überlagern. Die Strukturperiode wird dabei durch den Winkel zwischen Spiegel und Probe verändert [ROC95].

Der gebräuchlichste Aufbau teilt den aus dem Laser kommenden Strahl (Abb. 2.4 - 1) mit einer Energie:

$$E = E_0 \cdot e^{i(k \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

2.3

(mit r und k als Ausbreitungsrichtung, Wellenzahlvektor k , Kreisfrequenz ω und Zeit t) mit einem Strahlteiler (Abb. 2.4 - 2) in zwei oder mehr Strahlen. Diese werden dann durch verschiedene Spiegel (Abb. 2.4 - 3) auf der Oberfläche (Abb. 2.4 - 4) unter dem Winkel 2θ überlagert [BER11; BIE13; BRE12; ECK13; EIC07; LAS09].

Nach Addition der einzelnen sich überlappenden Laserstrahlen ergibt sich die resultierende Intensitätsverteilung unter Annahme von zwei interferierenden Strahlen mit gleicher Energie:

$$I(x) = 2I_0 \cos(kx \sin \theta)^2 \quad 2.4$$

Mit I_0 als einfallende Laserintensität und k als Wellenzahl:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad 2.5$$

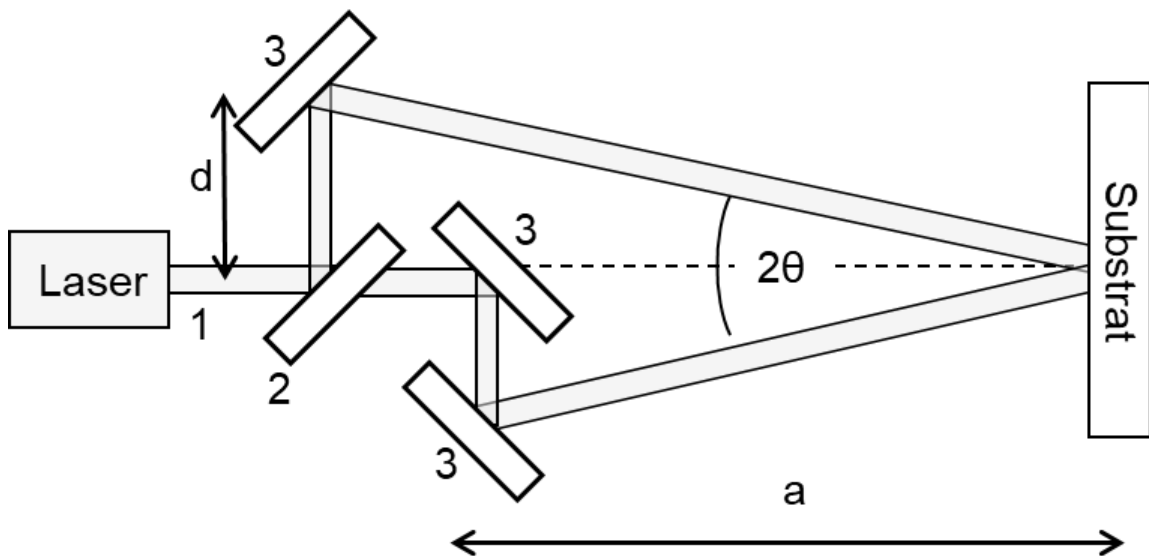


Abb. 2.4 Prinzip des DLIP: der aus dem Laser kommende Strahl (1) wird mittels Strahlteiler (2) in 2 Teilstrahlen zerlegt, welche anschließend mittels mehrerer Spiegel (3) auf der Substratoberfläche überlagert werden.

Die Periode der wellenförmigen Intensitätsverteilung lässt sich mit Hilfe der Darstellung in Abb. 2.5 berechnen:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad 2.6$$

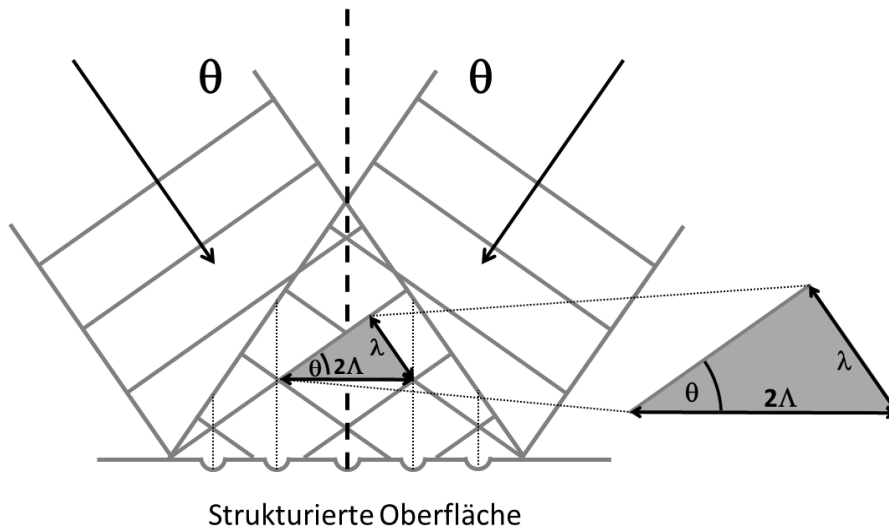


Abb. 2.5 Geometrische Berechnung der Interferenzperiode.

Da der Winkel θ nicht direkt messbar ist, kann man die Periode auch mit $2d$ (siehe Abb. 2.4) als Abstand der Spiegel zueinander und a als Abstand der Spiegel zum Strahlteiler berechnen.

Mit Gleichung 2.6 und

$$\sin \theta = \frac{d}{\sqrt{a^2 + d^2}} \quad 2.7$$

gilt

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2} \left[\left(\frac{a}{d} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} \quad 2.8$$

Die theoretisch kleinste mögliche Strukturperiode, die mit diesem Aufbau hergestellt werden kann, ist die halbe Wellenlänge. Durch die Verwendung von zwei Strahlen wird ein linienförmiges und mit drei Strahlen ein säulenförmiges Intensitätsmuster erzeugt (Abb. 2.6). So wird die Herstellung von Linien- und Punktstrukturen möglich.

Mit drei Strahlen berechnet sich die Periode:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad 2.9$$

Durch schrittweises Bewegen des Bauteils und ein Aneinandersetzen einzelner Abtragsflächen (Stichen), lassen sich großflächige Ebenen oder dreidimensionale Bauteile strukturieren. Strukturierungsgeschwindigkeiten von $1 \text{ m}^2/\text{min}$ sind so erreichbar [LAS14b]. Jedoch lässt sich ein solcher Aufbau aufgrund des hohen Wartungsaufwandes nur schwer in industrielle Produktionsketten integrieren.

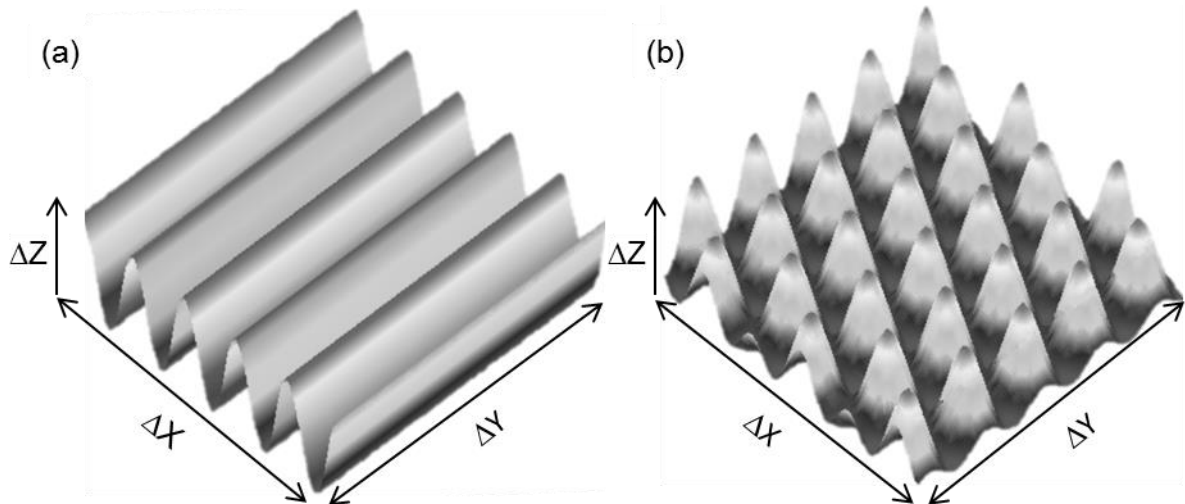


Abb. 2.6 Intensitätsprofile auf der Substratoberfläche bei der Verwendung von (a) zwei Strahlen, und (b) drei Strahlen [LAS06].

Vorteilhaft ist, dass im Gegensatz zu fokussierten, schreibenden Laserverfahren auch gekrümmte Oberflächen bearbeitet werden können, da nicht im Fokus des Laserstrahls, sondern im Überlagerungsgebiet der überlagerten Strahlen gearbeitet wird. Für diese Technik werden Laser mit hoher Pulsenergie und großer Kohärenzlänge benötigt, welche bislang nur mit niedrigen Pulswiederholungsraten erhältlich sind. Dadurch ist bislang die Strukturierungsgeschwindigkeit begrenzt.

Eine Abwandlung des klassischen Aufbaus mit rechteckig geformtem Strahl ist der linienförmige Aufbau.

Durch einen Teleskopaufbau mit zylindrischer Sammellinse, eingefügt vor der Strahlteiler-Konfiguration, lässt sich der Laserstrahl in Y-Richtung aufweiten und in X-Richtung zu einer Linie fokussieren (Abb. 2.7). Die zuerst eingesetzte Zerstreuungslinse weitet den Strahl in X- und Y-Richtung auf. Die nachfolgende Zylindersammellinse (Abb. 2.7 - 1) fokussiert den Laserstrahl in Y-Richtung. Hinter dem Brennpunkt wird der Strahl in der gleichen Ebene wieder vergrößert. Eine nachfolgende Sammellinse verkleinert nachfolgend den Strahlquerschnitt in X- und Y-Richtung, so dass die von der Zylinderlinse unbeeinflusste X-Richtung auf die Substratoberfläche fokussiert wird. In Y-Richtung ist der Strahl weiterhin leicht divergent. Über die Positionen der einzelnen Linsen zueinander kann die Länge der Linie (mehrere Zentimeter) in Y-Richtung, ebenso wie die Breite (100 bis 300 μm) in X-Richtung auf der Substratoberfläche und damit auch die resultierende Laserfluenz variiert werden.

Bei Anwendungen, die nur eindimensionale Probenverschiebungen zulassen, z.B. bei einer Integration in eine Fertigungsstraße mit Rolle-zu-Rolle-Fertigung, muss die gesamte Breite der Folie gleichzeitig strukturiert werden. Dazu können mehrere Lasersysteme

nebeneinander eingesetzt werden oder der Strahl durch optische Strahlformungs- und Führungselemente aufgeweitet werden [ECK12; LAS12]. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der reinen Strahlteiler-Konfiguration besteht in der Möglichkeit, durchgängige Linienmuster im Mikro- und Nanometerbereich zu erzeugen. Die relative Ausrichtung des Laserspots zur Interferenzstruktur bzw. zur Probe kann über die Drehung der Zylindersammellinse kontrolliert werden. In Abb. 2.7 ist beispielhaft die Ausrichtung der Mikrostruktur parallel zur Linienform des Strahls dargestellt. Eine Rotation der Zylinderlinse um 90° führt zu einer horizontalen Ausrichtung der Linie mit senkrecht stehenden Mikrostrukturen.

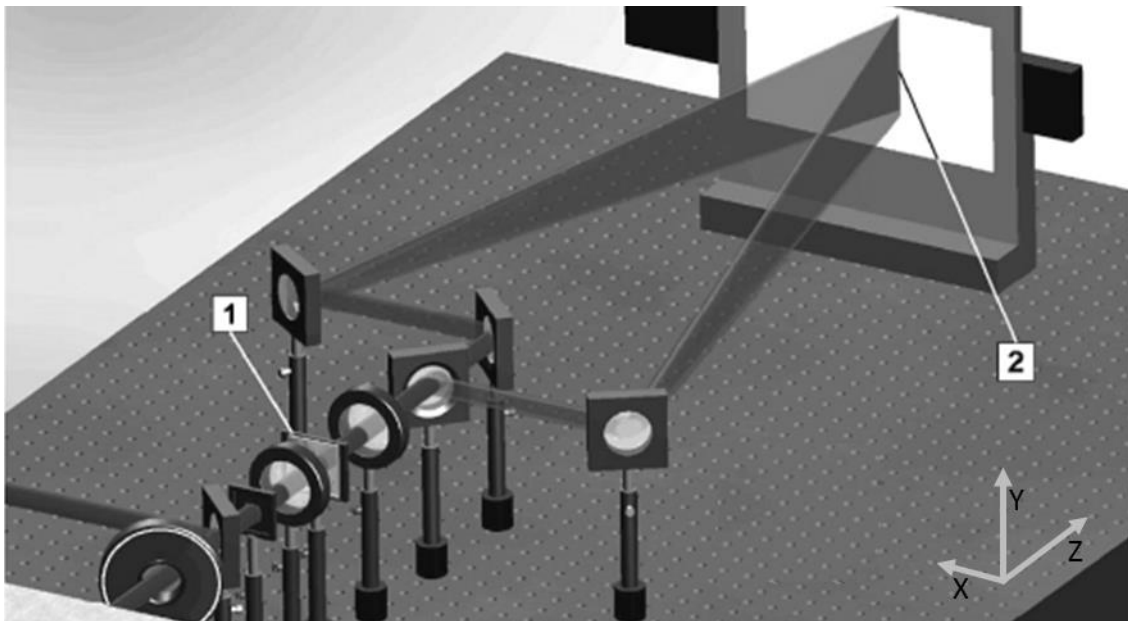


Abb. 2.7 Schematische Darstellung von Aufbau und Strahlengang bei der DLIP mit Linienfokussierung; (1) zeigt die Position der zylindrischen Sammellinse als Teil eines Teleskopaufbaus von insgesamt drei Linsen. (2) Projektion des linear fokussierten Belichtungsspots auf dem Schirm des Achssystems [ECK12].

Direktes Laserinterferenzstrukturieren dünner Schichten demonstrieren Eisele und Nebel [EIS03; NEB96] 2003 und 1996 an SiGe Filmen. Es wurden Linienstrukturen mit einem Linienabstand von $0,6 \mu\text{m}$ hergestellt. Polymere wurden von Rochon [ROC95] und Kim [KIM95] 1995 mittels Laserinterferenz strukturiert. Dabei diente ein Ar+ Laser zur Erzeugung von Strukturen mit Linienabständen von $0,35$ bis $2,3 \mu\text{m}$ auf einem speziell angefertigten Polymerfilm aus Diglycidylether und Nitrophenylazophenylamin bzw. einem azoaromatischen Polymer.

Perez et al. nutzte zur Laserinterferenzstrukturierung von PET Fluenzen zwischen 100 und 300 mJ/cm^2 und erreichte Strukturierungsgeschwindigkeiten von $18 \text{ cm}^2/\text{s}$ [PER12a].

2.1.2.4 Strukturieren mit Microlensarrays (MLA)

MLAs sind optische Elemente in denen zahlreiche Mikrolinsen rasterförmig angeordnet sind. Diese Linsen haben üblicherweise einen Durchmesser von 10 µm bis 2 mm und Brennweiten im Mikro- bis Millimeter Bereich. Diese runden oder quadratischen Linsen können quadratisch oder hexagonal angeordnet sein oder es sind parallel angeordnete Zylinderlinsen. Sie werden vorrangig zur Strahlhomogenisierung verwendet [VOL06] oder zur Abbildung des einfallenden Lichtes auf die einzelnen Detektoren einer CCD Kamera [JEN14; NAR12].

Die Brennweite der Einzellinsen ergibt sich aus dem Krümmungsradius der Linsen R_c und dem Brechungsindex n bei der verwendeten Wellenlänge λ :

$$f = \frac{R_c}{n-1} \quad 2.10$$

Oberflächenstrukturen werden mit MLA vorrangig indirekt durch die Verwendung von lithografischen Prozessen (Abb. 2.8) hergestellt [LIM07; XU05].

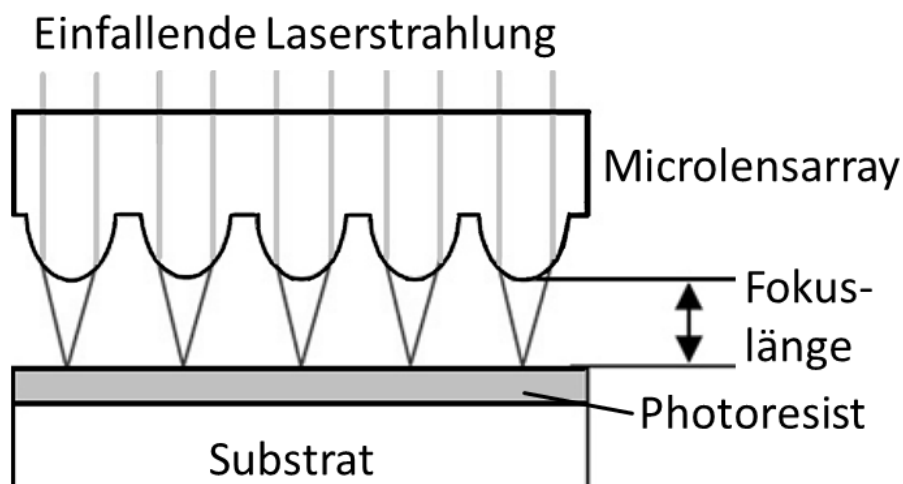


Abb. 2.8 Schema der Lithografie mit MLA: Die Mikrolinsen fokussieren die einfallende Laserstrahlung in das Photoresist [LIM07]

Kato et al. nutzten ein Microlensarray zur Strukturierung mittels Zwei-Photonenpolymerisation [KAT05]. Salter et al. erzeugten mit einem fs-Laser unter Verwendung einer zusätzlichen Fokussieroptik parallele Strukturen in Quarzglas [SAL11]. Matsuo et al. nutzte ebenfalls einen fs-Laser in Kombination mit einer weiteren Fokussieroptik und erreichte eine Strukturierungsgeschwindigkeit von $7,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ für Punktstrukturen mit einem Abstand von $4,6 \text{ µm}$ [MAT05]. Nieto et al. zeigten die Möglichkeit der direkten MLAS mit einem ns-Laser auf Stahl, Kupfer und Polymer [NIE12].

2.1.3 Photolithografische Verfahren

Die Photolithographie basiert auf einer photochemischen Umwandlung eines Photoresists bei Bestrahlung mit einer bestimmten Wellenlänge. Zur Erzeugung der Strukturgeometrie gibt es verschiedene Ansätze. So gibt es maskenlose, maskengebundene und direkte Lithographie. Bei der Benutzung einer Maske werden durch Schattenbildung (Schattenprojektion) nur bestimmte Bereiche belichtet und so wird die Strukturinformation der Maske auf die Oberfläche übertragen (Abb. 2.9). Je nach Art des Photoresists (Negativ- oder Positivresist), bleibt nach der Entwicklung der belichtete oder unbelichtete Teil stehen. Der Rest wird durch Spülen entfernt.

Die Masken sind meist aus Glas mit 100 nm dicker Chromschicht. Die erreichbaren Strukturgrößen dieser Verfahren sind durch die eingesetzte Wellenlänge, Beugungseffekte und Divergenz der eingesetzten Strahlung begrenzt.

Die minimale Auflösung des Verfahrens und damit die minimale Strukturbreite b_{min} hängt von der Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung und dem Abstand d_{prox} zwischen Maske und Resist ab [HAU07]:

$$b_{min} = 1,5\sqrt{d_{prox}\lambda} \quad 2.11$$

Bei der Projektionslithographie wird das Maskenbild über ein Linsensystem in die Lack-schicht projiziert. Häufig wird dabei das Maskenbild verkleinert. So werden minimale Strukturbreiten bis 65 nm erreicht. Der Durchsatz beträgt 143 Siliziumscheiben mit einem Durchmesser von 300 mm in einer Stunde (1684 cm²/min). Jedoch sind die Investitionskosten mit 22 Millionen Euro für solche Anlagen extrem hoch [SCH08].

Bei der direkten Lithographie werden alle zu belichtenden Stellen nacheinander mittels Elektronenstrahl oder Laser bestrahlt. Dieses Verfahren ist sehr genau und variabel, aber sehr zeitaufwendig, da jede Struktur einzeln geschrieben wird. Die Herstellung der Masken für die maskengebundene Lithographie ist so möglich.

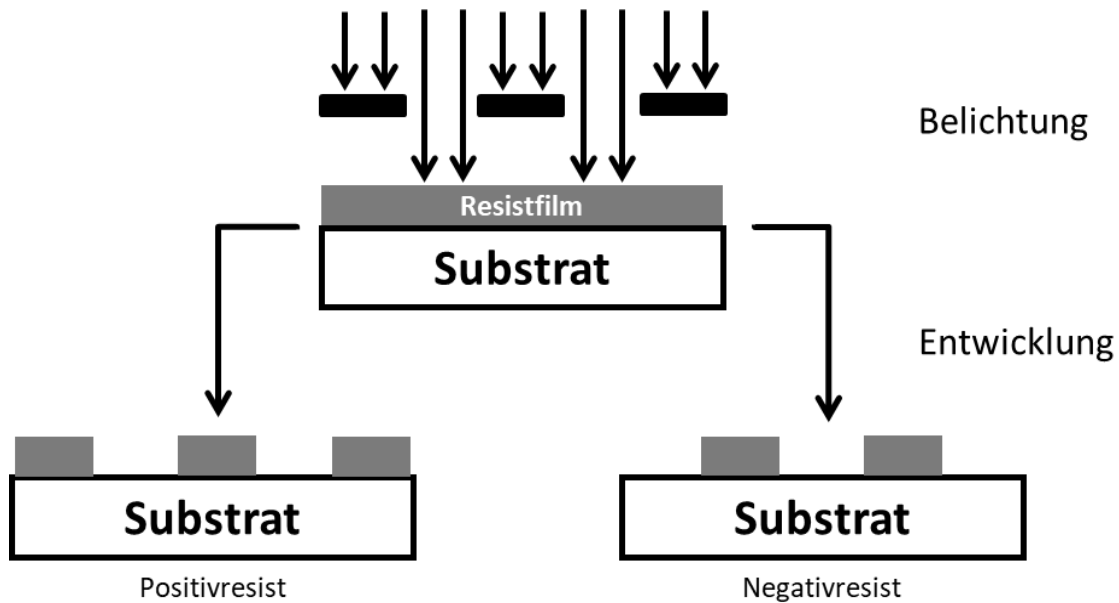


Abb. 2.9 Unterschiedliches Entwicklungsverhalten von Positiv- und Negativresist [HAU07].

Eine Möglichkeit maskenlos mit dem Laser Strukturen zu erzeugen, ist die Laserinterferenzlithographie [DEM12; JI08; STR07; YU06; YUA12]. Dabei wird ähnlich dem direkten Laserinterferenzstrukturieren eine Laserstrahlquelle mit möglichst großer Kohärenzlänge genutzt. Der aus dem Laser emittierte Strahl wird mittels eines Strahlteilers in zwei oder mehr Strahlen geteilt und durch verschiedene Optiken auf der Oberfläche unter dem Winkel 2θ wieder überlagert [BON00]. Das dabei entstehende Interferenzmuster wird auf das Resist übertragen (Abb. 2.10). Bei zwei überlagernden Strahlen entsteht ein streifenförmiges Interferenzmuster mit der Periode entsprechend Formel 2.6.

Somit ist die theoretisch kleinste mögliche Gitterperiode, die mit diesem Aufbau hergestellt werden kann, die Hälfte der Wellenlänge. Die Verwendung von drei Strahlen ermöglicht die Herstellung von Punktstrukturen. Der Vorteil gegenüber dem direktem Laserinterferenzstrukturieren ist die rein photochemische Veränderung des Photoresists, die kleinere und schärfer begrenzte Strukturen als das direkte Verfahren ermöglicht. Nachteilig ist jedoch die Verwendung von teilweise ökologisch bedenklichen Chemikalien und das aufwendigere Verfahren durch die Vielzahl an Prozessschritten. Mithilfe der so hergestellten Strukturen können anschließend Prägemaster hergestellt werden, welche über Prägeverfahren repliziert werden, um beispielsweise Oberflächen zu entspiegeln (Abb. 2.10).

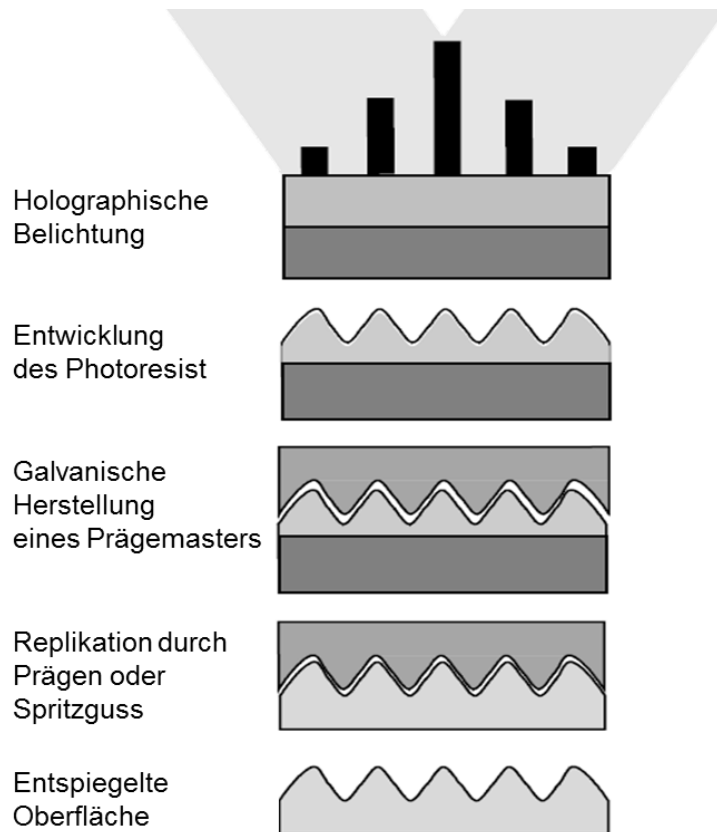


Abb. 2.10 Entspiegelung einer Oberfläche, Interferenzlithografische Belichtung des Photolackes mit anschließender Entwicklung. Diese Struktur dient der Herstellung eines Prägemasters durch Galvanisieren. Anschließend kann die Substratoberfläche durch Prägen entspiegelt werden [BLA00].

Mit solchen Prägeverfahren können thermoplastische (Hot-Embossing=HE-NIL) [VEL10; MAK11] oder photopolymerisierbare Werkstoffe (UV-Nanoimprint-Lithographie=UV-NIL) [BES11; GUO07] mikrostrukturiert werden, indem ein Prägewerkzeug seine Struktur auf das Substrat überträgt. Beide Verfahren sind in Abb. 2.11 dargestellt.

Beim Heißprägen wird zunächst das Formwerkzeug und das Substrat auf Temperaturen über der Glasübergangstemperatur des Polymers erwärmt. Dann erfolgt die Abformung des Prägewerkzeugs auf die Oberfläche. Die abschließende Prozessstufe ist die Entformung.

Die Formung des Substrates kann bei der UV-NIL alternativ durch UV-Strahlung erfolgen, indem entsprechende Materialien photopolymerisiert oder durch die Strahlung lokal erwärmt werden [MAU11; LEE07; AUN10; BES11; CHO96; JUN11; LIU13; YUA08]. Für das Prägen von extrem dünnen Kunststoffschichten sind Strukturgrößen im Bereich von 10 nm herstellbar [GUO07].

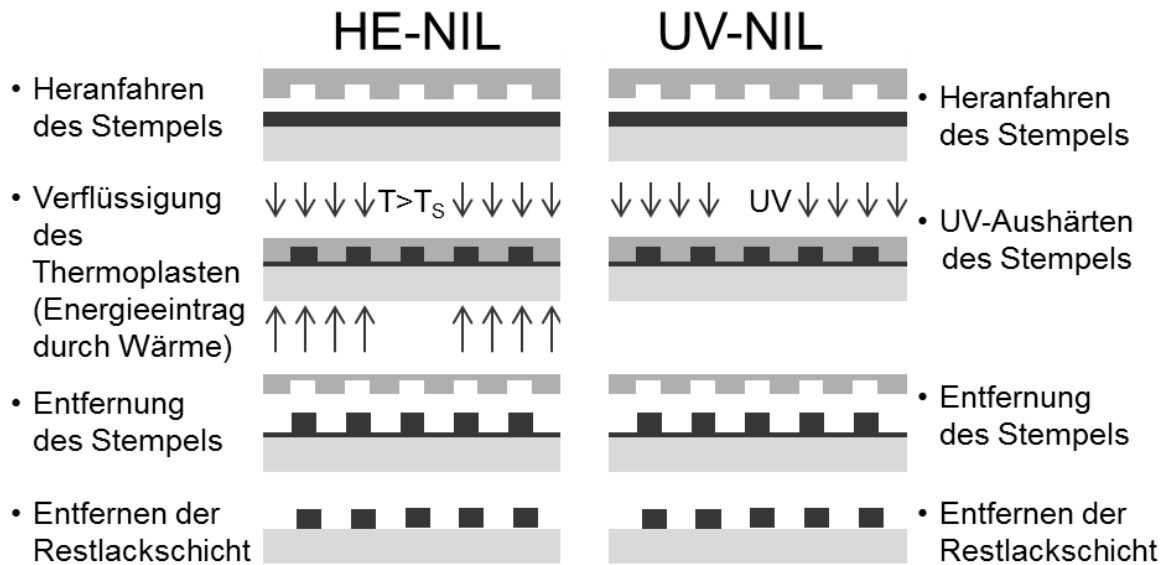


Abb. 2.11 Vergleich zwischen den Verfahren des Hotembossing (HE) und Ultravioletter Nanoimprintlithografie (UV-NIL). HE basiert auf einem Verflüssigen der Oberfläche durch Wärme, anschließendem Prägen durch den Stempel und Wiedererstarren der Oberfläche. Beim UV-NIL wird ein flüssiges Resist während des Kontaktes mit dem Stempel durch UV Strahlung ausgehärtet. Abschließend muss das Resist noch entfernt werden [HAU07].

Eine Integration in kontinuierlich laufende Rolle-zu-Rolle-Herstellungsverfahren erhöht die Strukturierungsraten [DEG10; MAK11; KWA10; LEE09; VEL10]. So wurden für die Strukturierung von Celluloseacetat-Folien der Breite 50 mm für Strukturen mit der Breite von 10 μm Geschwindigkeiten von maximal 15 m/s (0,75 m^2/s) erreicht, durch die Verwendung einer Prägewalze aus Nickel [MAK11].

2.2 AUSGEWÄHLTE ANWENDUNGEN VON OBERFLÄCHENSTRUKTUREN

Die in dieser Arbeit durchgeführten Oberflächenstrukturierungen auf den unterschiedlichen Materialien dienen in verschiedenen Anwendungen (Photovoltaik, Endoprotetik, OLEDs) der gezielten Beeinflussung der Eigenschaften. Daher werden in diesem Kapitel die für diese Arbeit relevanten Anwendungen und die Möglichkeiten der gezielten Beeinflussung von Eigenschaften durch periodische Oberflächenstrukturen vorgestellt.

2.2.1 Optimierung der Effizienz von organischer Elektronik

In dieser Arbeit werden leitfähige Dünnschichten und Kunststoffe strukturiert (Kapitel 4.2 und 4.3) um die Ein- und Auskopplung optischer Strahlung in optoelektronischen Elementen zu verbessern. Deren Grundlagen und Ansätze zur Optimierung dieser Elemente werden im Folgenden erläutert.

2.2.1.1 Aufbau und Funktionsweise photovoltaischer Elemente

Die Solarzelle besteht aus einem p-n-Übergang. Im p-dotierten Bereich werden dreiwertige Elemente, sogenannte Akzeptoren eingebaut, welche eine Elektronenfehlstelle bewirken. Im n-dotierten Bereich werden fünfwertige Elemente, sogenannte Donatoren eingebaut, welche ein frei bewegliches Außenelektron zur Verfügung stellen. An der Dotierungsgrenze kommt es aufgrund eines Ausgleichsvorganges zur Ladungsträgerverarmung. Die fest eingebauten Dotierungsatome bewirken eine Raumladungszone, die eine weitere Ladungsträgerabwanderung verhindert. So kommt es in der unbeleuchteten Photodiode zu einem Gleichgewichtszustand, in dem sich Diffusionsströme und entgegengesetzter Feldstrom aufheben. Beleuchtung generiert durch Photonenabsorption zusätzliche Ladungsträger. Innerhalb der Raumladungszone trennt das elektrische Feld die Elektronen-Loch-Paare so, dass sich die Elektronen in Richtung n-dotierten und die Löcher in Richtung p-dotierten Bereich bewegen. Es wird eine Spannung aufgebaut, welche an der Oberfläche abgegriffen werden kann [WES12; WAG10; VIK13; ZAH09].

Kristalline Silizium-Solarzellen können aufgrund der Dicke der aktiven Schicht (180 bis 250 μm [WES12]) einfallende Strahlung komplett absorbieren, so dass Effizienzen von ca. 25 % möglich werden [ZHA04]. Jedoch ist für die Herstellung des hochreinen Siliziums sehr viel Energie nötig, was die Kosten für die kristallinen Zellen in die Höhe treibt.

Daher gibt es verschiedene Alternativen, bei denen das aktive Material als Dünnschicht auf preiswertes Trägermaterial wie Glas, Metall oder Polymer aufgebracht wird. Insbesondere Polymere als Grundsubstrat bieten hohe Flexibilität und geringes Gewicht, was sie für mobile Stromversorgungen (z. B. für Handys) auf Kleidung oder Rucksäcken interessant macht. Da aber auch Module in der Größe von Architekturglas möglich sind, ist die Integration in Gebäude denkbar [NIE10; NA08; KOP11; CHO13; ELC11]. Jedoch ist der Wirkungsgrad von Dünnschichtmodulen geringer als der von kristallinen Solarzellen (Tabelle 1).

Tabelle 1 Übersicht Solarzelltypen und deren Effizienzen [GRE14]

Solarzelltyp	Effizienz	Firma
Kristalline Siliziumsolarzelle	25 %	Universität von New South Wales [ZHA98]
CIGS Dünnschicht	19,7 %	Showa Shell [NAK13]
Organische Solarzelle	13,2 %	Heliatek [JAH16]
Amorphe Silizium-Solarzelle	11 %	AIST [SAI13]
Amorphe Silizium-Triple-Junction Solarzelle (a-Si/nc-Si/nc-Si)	13,7 %	EPFL [SOD12]

Problem aller Dünnschichtzellen ist, dass die Schichtdicke nicht ausreicht, die gesamte einfallende Strahlung zu absorbieren. Die Schichten können jedoch aufgrund schlechterer Ladungsträgerbeweglichkeit im Vergleich zu hochreinem Silizium nicht dicker gestaltet werden. Die Ladungsträgerverluste wären zu hoch, was wiederum zu einer sinkenden Gesamteffizienz führt. Eine optimale Zelle ist deswegen immer ein Kompromiss zwischen optimaler Absorption und begrenzter Schichtdicke für die elektrischen Eigenschaften.

Es gibt verschiedene Ansätze dieses Problem zu lösen:

Erhöhung der Absorption durch mehrere, verschiedengroße Bandgaps:

Wie in Tabelle 1 aufgelistet, steigt die Effizienz einer amorphen Siliziumsolarzelle durch die Verwendung von mehreren p-n-Übergängen in einer Multijunction-Solarzelle durch die Nutzung verschiedener Wellenlängen. Es werden dabei mehrere p-n-Übergänge mit angepassten Bandgaps übereinander gebracht. Die oberste Zelle absorbiert die Wellenlängen mit der größten Energie. Die darunterliegenden sind durch kleinere Bandgaps auf größere Wellenlängen abgestimmt [TYA13; WES12; WAG10].

Antireflektierende Oberflächen reduzieren die Reflektion der einfallenden Strahlung:

Durch eine angepasste Oberflächenstruktur oder Beschichtung kann aufgrund reduzierter Reflexion mehr solare Strahlung zur Erzeugung von Ladungsträgerpaaren genutzt werden (siehe Abb. 2.10). Chen et al. [CHE07] und Hauser et al. [HAU07] nutzen optische Lithografie, kombiniert mit reaktivem Ionenätzen, um pyramidenähnliche Strukturen zum Erreichen dieses Zieles zu erzeugen. Ebenso gibt es verschiedene Ansätze die Strahlung innerhalb der aktiven Schicht einzufangen, indem Vorder- oder Rückseite der Zelle bzw. das Trägersubstrat vor Beschichtung strukturiert werden [BLA11].

Aperiodische Strukturierung des Substrates zur Vergrößerung der Absorption und der diffusen Streuung der einfallenden Strahlung

Die Abscheidung der Zelle auf ein strukturiertes Substrat bewirkt eine Auffaltung der Absorberschicht und damit eine Vergrößerung der effektiven Oberfläche. Durch diese Vergrößerung lässt sich bei gleicher Schichtdicke in Richtung der Oberflächennormalen mehr Absorbermaterial ins Bauelement einbringen, womit das Absorptionsvermögen und damit der Wirkungsgrad erhöht wird. Außerdem verändert die Auffaltung der Oberfläche den Einfallswinkel, so dass die optische Weglänge der Strahlung in der Schicht zunimmt und die gesamte Absorption zunimmt. Hinzu kommt, dass die Strahlung auf

der gekrümmten Oberfläche nicht mehr direkt zurückreflektiert wird und so teilweise wiederholt und nicht senkrecht auf die Schicht trifft [YAM04; MEI04].

Eine Möglichkeit dies zu erreichen, ist die Verwendung von Low Pressure Chemical Vapour deposited (LPCVD) bordotiertem Zinkoxid (ZnO:B) als transparente leitfähige Elektrode. Für Abscheidungstemperaturen oberhalb von 145°C bildet sich schon während des Wachstums eine raue Oberfläche mit Pyramidenstruktur, welche durch Substrattemperatur, Schichtdicke und Dotierung variiert werden kann [FAY10; MÜL04]. Durch Veränderung der Abscheidungstemperatur und der Schichtdicke verändert sich die Größe der Oberflächenstrukturen und der Anteil der diffusen Transmission kann so auf über 60 % erhöht werden (Abb. 2.12) [FAY05].

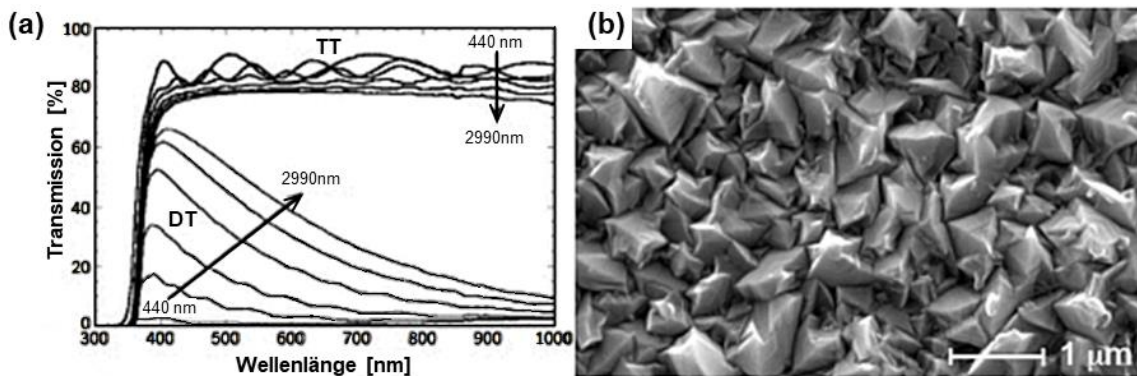


Abb. 2.12 (a) Totale (TT) und diffuse (DT) Transmission von ZnO:B i mit verschiedenen Schichtdicken. (b) REM Aufnahme einer undotierten 2 µm dicken ZnO Schicht abgeschieden bei 155°C, bei einem Druck von 0,5 mbar. Die Oberfläche besteht aus pyramidenförmigen Spitzen. Breite und Höhe der Spitzen vergrößert sich mit der Schichtdicke [FAY05].

Ähnliche Strukturen können auch mittels Nanoimprintverfahren hergestellt werden. Dies erhöht die Effizienz einer geglätteten amorphen Dünnschichtsolarzelle von 11,3 auf 12,4 % [BES11].

Einbringung periodischer Strukturen zur Erzeugung eines Beugungsgitters

Für Strukturgrößen mit Perioden im Bereich weniger Wellenlängen ist zusätzlich eine Beugung der einfallenden Strahlung aus der Substratnormalen zur Substratebene möglich. Dadurch verlängert sich der Weg der gebeugten Strahlen durch die aktive Schicht, so dass die Absorption vergrößert und die Effizienz der Solarzelle erhöht wird.

Simulationen von Campa et al. zeigten für Strukturen mit Perioden von 300 nm und einer Tiefe von 300 nm, dass sich die Kurzschlussspannung um 35 % erhöht [CAM10].

Dewan et al. haben den Einfluss von Strukturgeometrie, Strukturtiefe und Periode untersucht und wie in Abb. 2.13 ersichtlich, ein Optimum (500 nm bis 700nm Strukturab-

stand bei mindesten 400 nm Strukturtiefe) für Strukturen im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Sonnenspektrums gefunden, wobei flachere Wände bei den spitzzulaufenden Gräben günstiger erscheinen als ganz steile Wände [DEW09; DEW10; MAD11; CHE07; ZHA98].

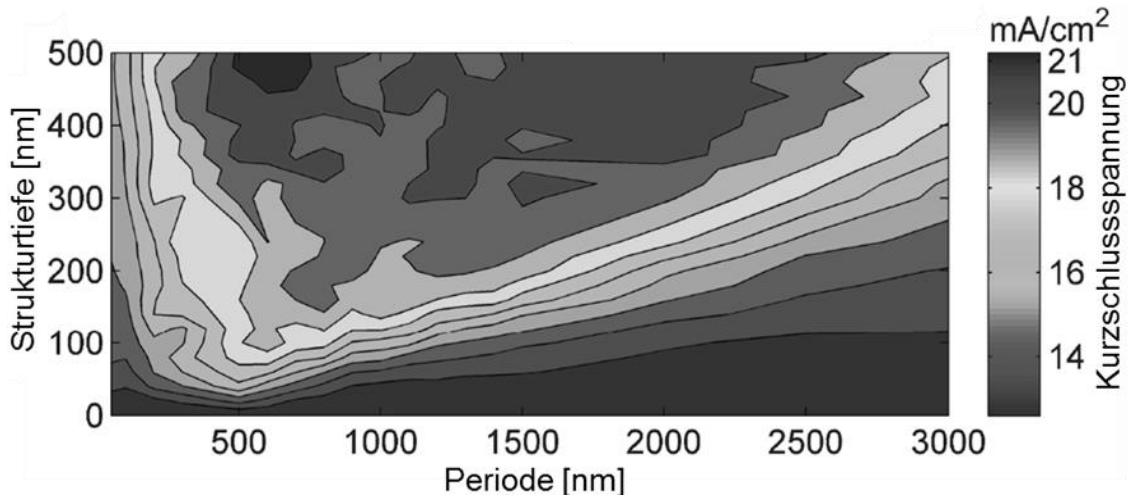


Abb. 2.13 Kurzschlussspannung einer 1 µm-dicken mikrokristallinen Silizium Solarzelle in Abhängigkeit von Strukturtiefe und Periode [DEW10].

2.2.1.2 Aufbau und Funktionsweise von Leuchtdioden

Organische Leuchtdioden (*organic light emitting diode* - OLED) bestehen aus kleinen Molekülen oder Polymeren, deren Bandlücke ähnlich groß ist, wie bei anorganischen Halbleitern. Jedoch gibt es aufgrund der fehlenden Gitterstruktur kein Leitungs- und Valenzband, sondern durch die Hybridisierung der Kohlenstoffatome verschieden besetzte Orbitale. So wird das höchste noch besetzte Orbital als HOMO - *highest occupied molecular orbital* und das niedrigste unbesetzte Orbital als LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital* bezeichnet. Die Löcherleitung wird in den HOMO vollzogen, während im LUMO die Elektronenleitung stattfindet. Durch die Bandlücke zwischen HOMO und LUMO wird die Wellenlänge der emittierten Strahlung bestimmt. Die Emission findet statt, wenn eine äußere Spannung angelegt wird, die dabei injizierten Elektronen und Löcher rekombinieren und dadurch ein Photon mit der Energie des Bandabstandes aussenden [LOG08].

Die OLED muss mindestens aus zwei Schichten bestehen, wovon eine löcherleitend und die andere elektronenleitend ist. Oft werden aber noch zusätzliche Schichten zur Steigerung der Effizienz eingefügt. So werden interne Quantenausbeuten von 100 % möglich [ADA01].

Jedoch bringt die Strahlungsauskopplung große Verluste mit sich. In planar abstrahlenden OLEDs betragen die Verluste durch interne Reflektion und geführte Strahlungsmoden mehr als 60 %. Wie in Abb. 2.14 (a) links sichtbar ist, wird die Strahlung aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes an der Grenzfläche zwischen Organik und Substrat bzw. Substrat und Luft reflektiert und kann die OLED nicht verlassen.

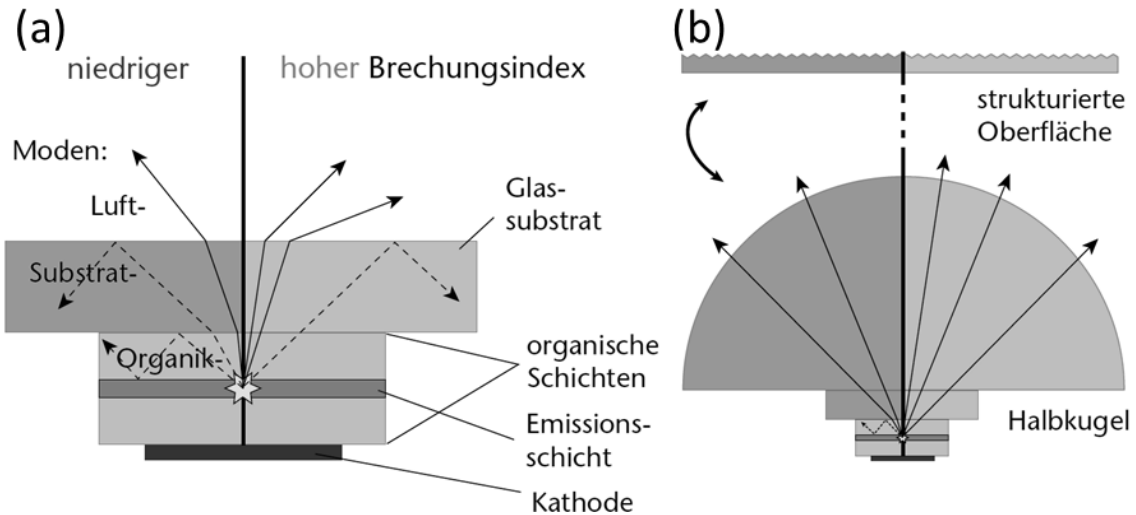


Abb. 2.14 Auskopplung der Strahlung aus OLEDs [LEO10] (a) planes Auskoppelfenster mit verschiedenen Brechungsindizes (b) halbkugelförmiges Auskoppelfenster

Möglichkeiten zur Optimierung sind die Verwendung von hochbrechendem Glas, die Verwendung einer Halbkugel zum Auskoppeln oder eine strukturierte Oberfläche [LEO10]. Jedoch kann die OLED als Flächenstrahler nur teilweise in den Fokuspunkt einer Halbkugel positioniert werden. Daher erscheinen Auskoppelstrukturen und die damit verbundenen Beugungseffekte als die beste Alternative. Sie erlauben eine Auskopplung der im Substrat oder in der organischen Mikrokavität geführten optischen Moden.

Die Strukturierung des Substrates bringt weitere Vorteile, wie die Auffaltung der Oberfläche, welche die lokale Stromdichte verringert. Durch das Design der Strukturen kann auch die Farbstabilität und das Farbverhalten beeinflusst werden, was insbesondere für weiße OLEDs interessant ist.

Panasonic hat mit einer OLED für die Beleuchtung im Labor eine Effizienz von 114 lm/W erreicht. Philips erreicht mit seinen aktuellen, in Serie gefertigten Modulen eine Effizienz von 45 lm/W (Stand 2015).

2.2.2 Veränderung der biologischen Eigenschaften

Die Beschaffenheit von Oberflächen hat entscheidenden Einfluss auf deren Biokompatibilität. Sie bestimmt, ob sich Zellen niederlassen und weiterentwickeln oder nicht. So gibt es Anwendungen bei denen ein Anhaften von Zellen gewünscht ist. Für verschiedene Implantate wie Zahn- oder Gelenkersatz ist es beispielsweise nötig, dass diese sich mit dem vorhandenen Gewebe verbinden bzw. in den Körper einwachsen. Für antibakterielle Anwendungen hingegen soll ein Anhaften von Bakterien vermieden werden.

In dieser Arbeit werden die Bio-Keramiken Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkonoxid (ZrO_2) und Hydroxylapatit (HAP, $\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$), wie sie in der Endoprothetik und Implantologie verwendet werden, untersucht. Aufgrund ihrer bioinerten Eigenschaften werden diese Keramiken vom lebenden Gewebe besonders gut vertragen und deren große Härte ist für Gelenkprothesen oder Zahnimplantate bedeutend.

In Abb. 2.15 ist eine Hüftendoprothese zu sehen, die diese Materialien vereint [OLO11]. Der Schaft ist aus HAP-beschichtetem Titan, was die Integration des Implantats in den Knochen verbessert. Der Gelenkkopf ist aus Al_2O_3 , die Hüftpfanne aus Titan mit einem Einsatz aus Polyethylen. Alternativen zur Gelenkpaarung sind Al_2O_3 gegen Al_2O_3 oder ZrO_2 gegen ZrO_2 .

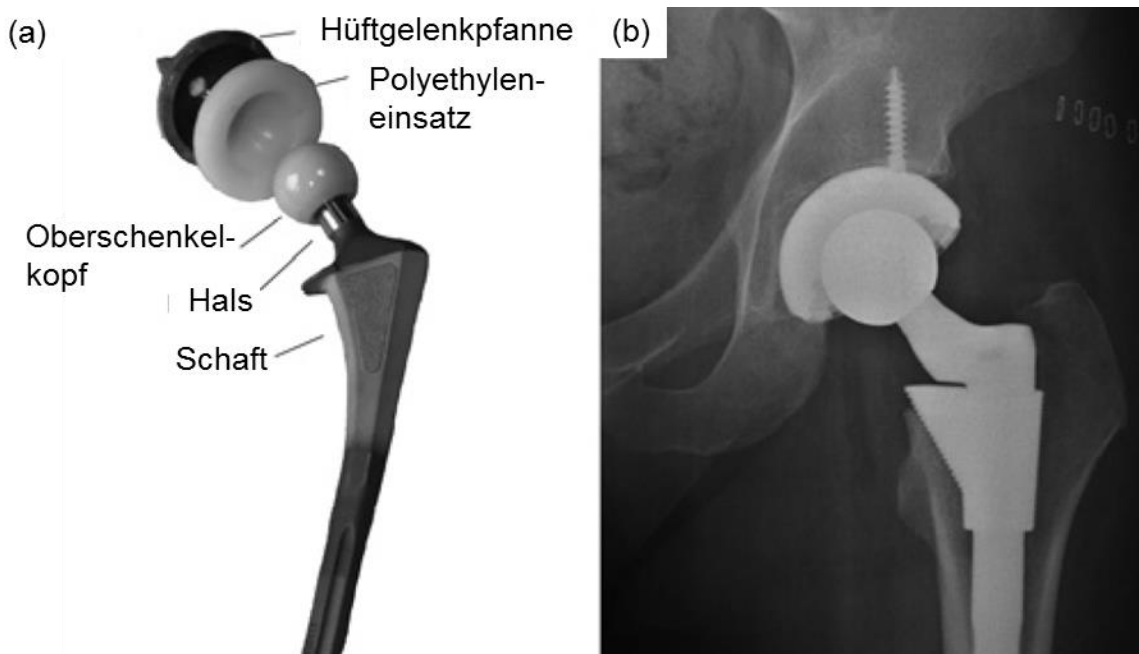


Abb. 2.15 Totale Hüftendoprothese (a) Der Schaft ist aus Titan und mit HAP beschichtet, um eine bessere Integration in den Knochen zu erreichen. Der Gelenkkopf ist aus Al_2O_3 , die Hüftpfanne aus Titan mit einem Einsatz aus Polyethylen; (b) Röntgenaufnahme nach der OP [OLO11].

In verschiedenen Untersuchungen wurde das Wachstum von Zellen sowie deren Richtungswachstum in Abhängigkeit der Größe der Oberflächenstrukturen von verschiedenen Forschergruppen untersucht. So zeigte Perez-Hernandez et al. dass Endothelzellen auf Polyethylene Glycol Hydrogel mit Strukturen mit einem Abstand von 30 bis 50 μm wachsen [PER12b].

Bremus-Koebberling et al. zeigte auf Polyimid, Polyetheretherketon und Polydimethylsiloxan den positiven Einfluss von mittels DLIP hergestellten Strukturen. Diese ermöglichen bei Aspektverhältnissen von 0,2 bis 0,6 die Ausrichtung von Nervenzellen entlang der Strukturen [BRE12]. Auch Langheinrich et al. konnten nachweisen, dass sich bestimmte Krebszellen streng an der Orientierung der Linienstrukturen mit einer Periode von 500 nm bis 2 μm ausrichten [LAN12].

Eine optimale Oberflächenstruktur des Hydroxylapatit (HAP) kann das Einwachsen des Implantats in den Knochen verbessern. So untersuchte Holthaus et al. das Zellwachstum von Osteoblasten auf strukturiertem HAP. Sie verglichen verschiedene Verfahren zur Herstellung der Oberflächenstrukturen, wie Laserablation, Aerosol-Jet-Druck, Mikrokontakt-Druck [HOL08] und Mikrofräsen [HOL12]. So erzeugten sie Strukturen in der Größenordnung zwischen 10 und 200 μm . Für eine Verbesserung der Biokompatibilität von HAP sind Strukturgrößen im Bereich von 16 bis 77 μm anzustreben [HOL11]. Holthaus et al. führte Zelltests auf Proben mit Strukturabständen von 16 bis 77 μm durch. Wie in Abb. 2.16 zu sehen, sind auf allen Oberflächen Zellen gewachsen. Die Zellausrichtung parallel zu den Strukturen wurde vorrangig für Strukturen in der Größenordnung von 16 bis 33 μm verbessert.

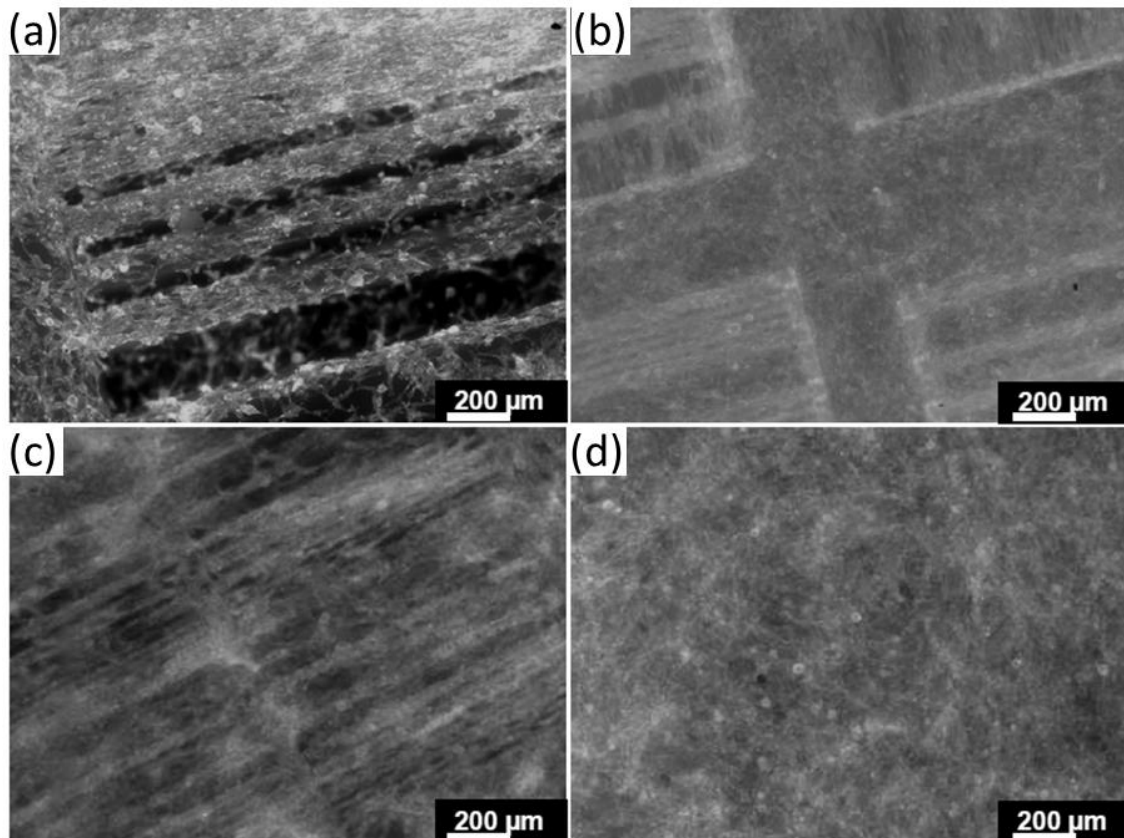


Abb. 2.16 Osteoblasten nach 7 Tagen Wachstum auf HAP-Substraten mittels (a) Laserablation, (b) Aerosol-Jet Druck, (c) Mikrokontakt-Druck strukturiert und (d) unstrukturiertem Substrat. Alle Proben sind mit Zellen bedeckt (Blau-Zellkerne, grün Zytoskelett) [HOL08].

In dieser Arbeit wurden in Kapitel 4.1 Strukturen auf HAP mittels DLIP und MLAS hergestellt und anschließend das Zellwachstum untersucht.

2.2.3 Veränderung der tribologischen Eigenschaften

„Reibung ist ein Phänomen, das die Menschen über Jahrhunderte und Jahrtausende interessiert hat und auch jetzt noch im Zentrum der Entwicklung neuer Produkte und Technologien steht.“ [POP10]

Die Reibkraft F_R ist der Bewegung entgegen gerichtet und proportional zur Normalkraft F_N . Der Reibungskoeffizient μ entspricht dem Verhältnis:

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad 2.12$$

Für die Verringerung von Reibung und Verschleiß gibt es verschiedene Konzepte: So ist es möglich Schmiermittel zu verwenden, reibarme Schichten aufzubringen oder die Oberfläche zu strukturieren [SOM07]. Die Verwendung reibarmer Schichten sowie die Oberflächenstrukturierung von tribologisch beanspruchten Bauteilen stellen hierbei

effektive Ansätze zur Effizienzsteigerung von beispielsweise Getrieben dar. Ziel der in dieser Arbeit untersuchten Oberflächenstrukturierung können hierbei unterschiedliche Teilaspekte sein. So lässt sich mittels der Oberflächenstrukturierung die effektive Wirkfläche und damit die Reibung in einem tribologischen System verringern. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Schaffung von Schmiermittelreservoirs durch Vertiefungen in der Kontaktfläche. Solche Vertiefungen können zusätzlich der Ablagerung von Abriebpartikeln dienen, die damit aus der effektiven Wirkfläche der Reibpartner entfernt werden. Etsion erkannte im Laserflächenstrukturieren eine sehr erfolgversprechende Methode zur Optimierung tribologischer Eigenschaften. Dieses Verfahren kann in kurzer Zeit eine Vielzahl kleiner Oberflächenbohrungen erzeugen [ETS05].

Der Polyethylen Einsatz in der Hüftpfanne der Hüftendoprothese in Abb. 2.15 verschleißt und die Abriebpartikel sammeln sich im Gelenk an. Daher wird nach verschleißärmeren Paarungen wie CoCr gegen CoCr, Al_2O_3 gegen Al_2O_3 oder ZrO_2 gegen ZrO_2 gesucht. Durch die Strukturierung dieser Materialien kann deren Haltbarkeit weiter optimiert werden. Tarabolsi et al. konnte den Verschleiß durch Laserflächenstrukturierung von Al_2O_3 um den Faktor 4,5 reduzieren [TAR13].

In dieser Arbeit wird die die Reibungsminimierung durch Strukturierung von Aluminiumoxid und Zirkonoxid in Kapitel 4.1.3.2 bzw. 4.1.3.3 untersucht.

3 MATERIALIEN UND METHODEN

3.1 VERWENDETE MATERIALIEN

3.1.1 Eigenschaften der verwendeten Keramiken

Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate wurden durch biaxiales Trockenpressen der entsprechenden Pulver zu ebenen zylindrischen Plättchen mit einem Durchmesser von 10 bis 23 mm und einer Dicke von etwa 2,8 mm hergestellt. Die Partikelgröße der Pulver betrug zwischen 40 und 150 nm. Danach wurden die Grünkörper bei 1200°C (HAP), 1000°C (Al₂O₃) bzw. 1090°C (ZrO₂) in einer oxidativen Atmosphäre für 2 Stunden gesintert. Zur Reduktion der Oberflächenrauheit wurden diese manuell mit SiC-Papier (Körnung P4000, WS Flex Hermes) poliert.

Hydroxylapatit (HAP)

Hydroxylapatit (Ca₅(PO₄)₃(OH)) ist Hauptbestandteil des anorganischen Teils der Knochen. Dieser enthält zusätzlich u.a. Magnesium und Carbonat, was die Löslichkeit im Körper erhöht und so den Knochenumbau durch Osteoclasten ermöglicht. Reines HAP ist biokompatibel und bioaktiv aber es degradiert nicht, sondern bleibt wie implantiert [BLI09]. Im Gegensatz zu Titan bildet sich eine phosphathaltige und proteinreiche Verbundzone [NAG06]. In dieser Arbeit wurde die Verbesserung der Biokompatibilität von HAP durch Oberflächenstrukturen untersucht (siehe Kapitel 2.2.2 und 4.1.3.1). DLIP und MLAS dieser Substrate wurden erstmals von Berger et al. im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt [BER11; BER16b].

Aluminiumoxid (Al₂O₃)

Aluminiumoxid (Al₂O₃) ist im Vergleich zu anderen technischen Keramiken besonders kostengünstig. Trotz dieses Vorteils ist eine umfangreichere Nutzung dieser Oxidkeramik aufgrund ihrer hohen Härte und Sprödigkeit begrenzt, da dies die Bearbeitung erschwert und zu hohen Bearbeitungskosten führt. Aluminiumoxid wird im Hüftgelenk als Gleitfläche verwendet und würde somit von einer Reibungs- und Verschleißminimierung profitieren. Die Strukturierung mittels DLIP und MLAS und deren Auswirkung auf die tribologischen Eigenschaften werden in Abschnitt 4.1.3.2 und 4.1.3.3 dargestellt. MLAS dieser Substrate wurde erstmals von Berger et al. im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt [BER16b].

Zirkonoxid (ZrO₂)

Zirkonoxid (ZrO₂) ist eine Hochleistungskeramik und gehört zur Gruppe der Oxidkeramiken. Als Ingenieurkeramik wird es zur Herstellung von Lagern, Fadenführern, Drucksensoren, Infrarotstrahlern, Sauerstoffsensoren und pH-Messgeräten genutzt. Es wird durch Eigenschaften wie einem niedrigen Reibungskoeffizienten, guter Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit, geringer Wärmeleitfähigkeit, einem relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, einer guten thermischen Schockbeständigkeit und hoher Bruchzähigkeit charakterisiert (Tabelle 2). Zirkonoxid wird im künstlichen Hüftgelenk als Gleitfläche verwendet und würde somit von einer Reibungs- und Verschleißminimierung durch Oberflächenstrukturen profitieren. Die Strukturierung mittels DLIP und MLAS und deren Auswirkung auf die tribologischen Eigenschaften werden in Abschnitt 4.1.3.3 und 4.1.2.3 beschrieben. MLAS und DLIP dieser Substrate wurde erstmals von Berger et al. im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt [BER16b].

3.1.2 Eigenschaften der verwendeten transparenten leitfähigen Oxide

Indiumzinnoxid (ITO)

ITO ist ein transparentes leitfähiges Oxid (TCO) welches in OLEDs oder Dünnschichtso-larzellen als transparente Elektrode verwendet wird. Es zeigt gegenüber anderen Elektrodenmaterialien vorteilhafte optische und elektrische Eigenschaften, wie hohe Transmission und Leitfähigkeit. Der Einsatz einer zusätzlichen Diffusionsbarriere (substratseitig) gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff zur Verkapselung des Bauelementes wird überflüssig [KIM01; BUR01]. Für eine Erhöhung der Auskoppelleffizienz von OLEDs ist eine Strukturierung der Oberfläche sinnvoll (siehe Seite 23). Eine Strukturierung mittels DLIP wurde bisher in der Literatur noch nicht erfolgreich nachgewiesen und wird in dieser Arbeit in Abschnitt 4.2.4 untersucht.

Die in dieser Arbeit verwendeten ITO-Schichten wurden mittels Sputtern als glatte und homogene Schichten hergestellt und haben eine Schichtdicke von 100 nm. Die Transparenz beträgt 80 – 90 % im sichtbaren Bereich und der Flächenwiderstand 8 bis 15 Ω. Die mittlere Rauheit R_a der erzeugten Schichten betrug weniger als 10 nm.

Aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO)

ITO ist aufgrund des benötigten Indiums sehr teuer. Eine vielversprechende Alternative ist das Aluminium dotierte Zinkoxid (Aluminium Zinc Oxide, AZO) [MEY08]

Dieses Material zeigt im Vergleich zu ITO leicht verschlechterte optische und elektrische Eigenschaften (Tabelle 2) und kann auf Glassubstraten mit einer hohen Oberflächengüte aufgebracht werden. In Dünnschichtsolarzellen sind die Eigenschaften ausreichend.

Eine Strukturierung der Oberfläche ermöglicht eine gezielte Beeinflussung des Strahlungseinfalls der zu einer Erhöhung der Effizienz führen sollte. Die Strukturierbarkeit von AZO mittels DLIP wurde erstmals von Eckhard et al. nachgewiesen [ECK13].

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden von der Fa. Von Ardenne Anlagentechnik 1 mm dicke Glassubstrate (15 x15 cm²) mittels PVD-Technologien mit AZO beschichtet. Es wurden Schichtdicken von 290, 635 und 900 nm erzeugt. Die Transparenz beträgt zwischen 75,5–84,3 % im sichtbaren Bereich und der Flächenwiderstand beträgt zwischen 9,1–29,6 Ω /sq. Die mittlere Rauheit R_a dieser Schichten liegt unterhalb von 27 nm. Die Strukturierung dieser Substrate wird in Abschnitt 4.2.2 beschrieben.

Bordotiertes Zinkoxid (ZnO:B)

Eine weitere leitfähige Schicht ist das bordotierte Zinkoxid (ZnO:B). Diese Schichten haben eine polykristalline Morphologie. Diese bildet große säulenförmige monokristalline Körner, was zu pyramidenförmigen Oberflächenstrukturen führt.

In dieser Arbeit wurden 1,5 μ m dicke ZnO:B-Schichten auf 3 mm dicken Glassubstraten (10 x 10 cm²) verwendet. Diese wurden von der Bosch Solar Energy AG mittels Niederdruck-Gasphasenabscheidung (Low Pressure Chemical Vapour Deposition-LPCVD) hergestellt. Die Strukturierung von ZnO:B wurde erstmals von Berger et al. im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt [BER16a]. Die Herstellung eines Beugungsgitters durch die Erzeugung periodischer Oberflächenstrukturen wird in Abschnitt 4.2.3 gezeigt.

3.1.3 Eigenschaften des verwendeten Polyethylenterephthalat

Polyethylenterephthalat (PET) ist ein thermoplastischer Kunststoff, der durch Polykondensation hergestellt wird. Aufgrund der hohen Transparenz im sichtbaren Spektralbereich und den geringen Materialkosten ist PET hervorragend als Grundsubstrat für OPV und OLEDs geeignet und kann teurere Glassubstrate ersetzen [KIM01]. Es ist mechanisch flexibel, wodurch opto-elektronische Bauelemente biegsam gestaltet und mittels Rolle-zu-Rolle-Verfahren hergestellt werden können. Es ist aufgrund seines hohen Absorptionsvermögens im UV-Bereich mittels Laser strukturierbar [LAS08].

In dieser Arbeit wurde mit PET Melinex ST504 von der Fa. Dupont mit einer Schichtdicke von 125 μ m gearbeitet. In Abschnitt 4.3 wurde die Herstellung von Oberflächenstrukturen und deren Einfluss auf die Effizienz organischer Solarzellen untersucht.

3.1.4 Übersicht zu allen Materialkennwerten

Die für diese Arbeit wichtigen Kennwerte der verwendeten Materialien sind in Tabelle 2 zusammengetragen.

Tabelle 2 Übersicht der Kennwerte aller verwendeten Materialien, aus [HAY15] wenn nicht anders gekennzeichnet

	Al₂O₃	ZrO₂	HAP [WIL92]	ZnO	ITO	PET [LAS08]
Dichte ρ [g/cm ³]	4,0	<1260: 2,6 >1260: 5,77	3,16	5,6	7,12	1,35
Schmelzpunkt T_s [K]	2327	2983	1923	2247	2003 [UMI15]	517
Verdampfungspunkt T_v [K]	3250	4573	1623	2633	Zersetzt sich bei 2273 K	763
Thermische Leitfähigkeit k_T [W/mK]	100°C:30 400°C:13 1300°C:6 1800°C:7,4	100°C: 8.5 200°C: 5 400°C: 3.7 1200°C: 3 1400°C: 2.5	1,3	200°C:17 800°C:5,3	4-6 [ASH09]	0,3
Brechzahl n	1,76	2,2	1,65	2,02	2,66	1,7 [FIL15]
Schmelz- enthalpie ΔH_s [J/g]	1090	730	474 [SAF09]	860	378	36,5
Spezifische Wärmekapazität c_p [J/gK]	0,775	0,456	0,7 [GRO98]	0,495	0,362 [ASH09]	1,30
Absorptions- koeffizient $\alpha(266\text{nm})$ [1/m]	0,7-2,3x10 ⁵ [FRO79]	3x10 ⁴ [WRI73]	9,5x10 ⁵ [SVE12]	3x10 ⁵ [CHO05]	1,6-1,8x10 ⁵ [ZHO06]	3,8x10 ⁴
Absorptions- koeffizient $\alpha(355\text{nm})$ [1/m]	2-10x10 ⁴ [FRO79]	1,5x10 ⁴ [WRI73]	7x10 ⁵ [SVE12]	1,6x10 ⁵ 4x10 ⁴ [CHO05]	2x10 ⁴ [ZHO06]	Keine Bear- beitung mit 355 nm
Reflektionsgrad R [%]	8 [FRE98]	15 [WRI73]	20 [HOL11]	5 [FAY10]	5 [GOT16]	10 [EDE08]

3.2 EXPERIMENTELLER AUFBAU

3.2.1 Verwendetes Lasersystem

Um möglichst große Flächen mit einem Puls strukturieren zu können, sind hohe Pulsenergien nötig. Diese werden bei momentan verfügbaren Systemen nur bei geringen Pulsfrequenzen (bis ca. 50 Hz) erreicht. Daher wurden die Untersuchungen dieser Arbeit mit dem Nd:YAG-Laser Quanta Ray 290-10 von Spectra Physics durchgeführt. Dieser hat eine Pulsdauer von ca. 6-10 ns, eine Pulswiederholfrequenz von 10 Hz und eine fundamentale Wellenlänge von 1064 nm. Frequenzvervielfacher erzeugen bei diesem Lasersystem die Wellenlängen 532, 355 und 266 nm, wobei in dieser Arbeit ausschließlich die beiden UV-Wellenlängen verwendet wurden. Die maximalen Pulsenergien betragen 0,65 J ($\lambda = 355$ nm) und 0,2 J ($\lambda = 266$ nm). Das Strahlprofil des emittierten Rohstrahls entspricht weitgehend einem runden Multimode-Profil. Das heißt, dass die Fluenz im gesamten Querschnitt annähernd konstant ist.

Die Kontrolle der Pulszahl auf der Probe erfolgte über einen mechanischen Shutter.

Die mit einem Laserpuls strukturierbare Fläche (einige Quadratmillimeter abhängig von der nötigen Laserfluenz) war kleiner (bis ca. 1 cm²) als die zu strukturierende Probenfläche (bis zu 15 x 15 cm²). Daher wurden die Substrate mit Hilfe des Präzisionsachssystems PRO 165LM-300 der Fa. Aerotech verfahren. Der maximale Verfahrensweg betrug 300 mm in X-, Y- und Z-Richtung, bei einer Positioniergenauigkeit von 0,5 µm. Über eine zusätzliche Rotationsachse konnten die Substrate bis zu 360° gedreht werden.

3.2.2 Bestimmung der Ablationsschwellfluenzen

Die zur Strukturierung benötigte Laserfluenz F bestimmt maßgeblich die Fläche A , die mit einem Laserpuls abgetragen werden kann, da die maximale Laserpulsenergie E_p vom Laser abhängig ist und somit herstellerbedingt begrenzt ist:

$$A = \frac{E_p}{F} \tag{3.1}$$

Zur Abschätzung geeigneter Laserparameter (Wellenlänge, Laserfluenz) für die folgenden Strukturierungsuntersuchen wurden die Laserablationsschwellfluenzen bestimmt. So kann die minimale Pulsenergie bestimmt werden, die nötig ist, eine bestimmte Fläche abzutragen. Solche Versuche zur Bestimmung der Zerstörschwelle wurden erstmals 1982 von Liu [LIU82] veröffentlicht und im Folgenden von verschiedenen Forschergruppen weiterentwickelt [BON01; MCD07; MAN03; YIL05]. Dieser Schwellwert wird mit

einem fokussierten gaußschen Laserstrahl [MAN03; ROC13] bestimmt. In dieser Arbeit wird die Fluenz bestimmt, ab der eine Materialveränderung durch Aufschmelzen und Abtrag der Oberfläche sichtbar wird. Die Pulsenergie wird Schritt für Schritt erhöht und so werden verschiedene Abtragspunkte mit zunehmendem Durchmesser erzeugt.

Der in der Literatur beschriebene experimentelle Aufbau zur Bestimmung der Schwellfluenz wurde für die zur Verfügung stehenden Systeme und Materialien angepasst, da hierfür ein Gaußstrahl nötig ist (Abb. 3.1).

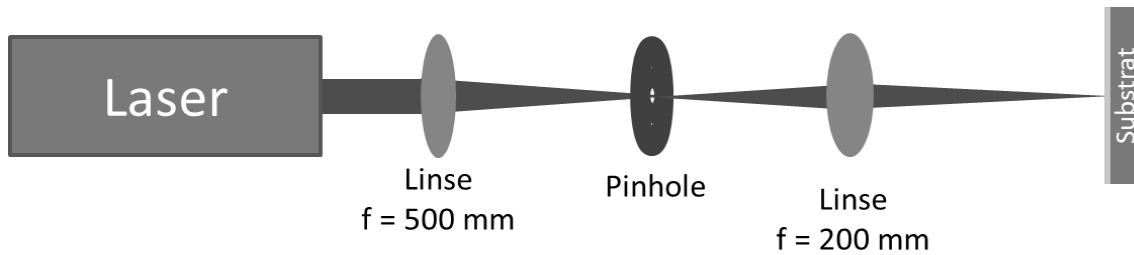


Abb. 3.1 Schematischer experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Schwellfluenz.

Der Ausgangslaserstrahl mit Multimode-Profil wurde mit einer Linse (Brennweite von $f = 500 \text{ mm}$) auf ein Pinhole fokussiert. Beide optische Elemente wirken dabei als Raumfilter so dass ein Laserstrahl mit Gaußverteilung generiert wird. Eine weitere Linse mit einer Brennweite von $f = 200 \text{ mm}$ fokussierte diesen auf die Substratoberfläche. So konnten die unterschiedlichen Materialien mit jeweils steigender Pulsenergie strukturiert und die Durchmesser der geschmolzenen Bereiche mikroskopisch bestimmt werden. Der Schmelzflächendurchmesser ist dabei der Bereich mit sichtbaren Veränderungen, der durch das Aufschmelzen und Wiedererstarren verursacht wird. Dort wurde Material geschmolzen, zum Teil auch bereits verdampft.

Dieser Bereich ist teilweise umgeben von Ablagerungen der Abtragspartikel, Schmelzbergen oder auch einer wärmebeeinflussten Zone (HAZ-heat affected zone) (Abb. 3.2). Diese HAZ hat sich aufgrund der erhöhten Temperatur verändert (z.B. oxidiert).

Der experimentell bestimmte Durchmesser D der geschmolzenen Bereiche ist direkt abhängig vom Laserstrahlradius ω_f sowie der Laserenergie E_p und der Schwellenergie E_{th} und kann wie folgt dargestellt werden:

$$D^2 = 2\omega_f^2 \cdot \ln\left(\frac{E_p}{E_{th}}\right) \quad 3.2$$

Der Durchmesser D wird quadriert gegen die logarithmierte Pulsenergie E_p aufgetragen. Über eine lineare Regression lassen sich Anstieg m und der Schnittpunkt mit der Y-Achse n bestimmen.

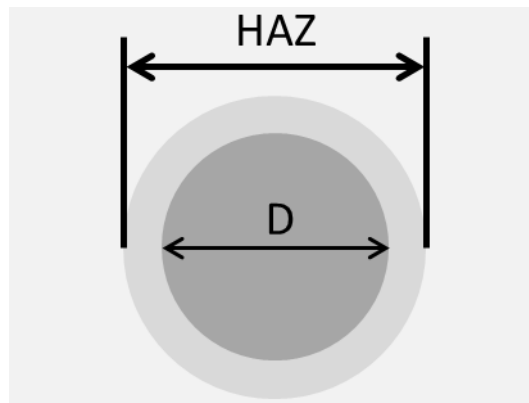


Abb. 3.2 Schema zur Bestimmung des Schmelzflächendurchmessers.

So können der Radius des gaußförmigen Laserstrahls und die Schwellenergie bestimmt werden:

$$\omega_f = \sqrt{\frac{m}{2}} \quad 3.3$$

$$E_{th} = e^{-\frac{n}{m}} \quad 3.4$$

Anschließend wird die Schwellfluenz F_{th} wie folgt abgeleitet:

$$F_{th} = \frac{E_{th}}{\pi \cdot \omega_f^2} \quad 3.5$$

3.2.3 Klassischer Laserinterferenzstrukturierungsaufbau

Die Grundlagenuntersuchungen wurden mit dem klassischen Laserinterferenzaufbau, wie bereits in Kapitel 2.1.2.3 beschrieben, durchgeführt und an die Erfordernisse der hier durchgeführten Untersuchungen angepasst (Abb. 3.3). Der primäre kohärente Laserstrahl mit einem Multimode-Profil wird durch eine Keramikblende (1) in die gewünschte Form gebracht. Anschließend bildet eine konvexe Linse (6) diese Blendenform auf der Probenoberfläche ab.

Dabei gilt für den Abstand g zwischen Keramikblende (1) und Linse (6) sowie für den Abstand b zwischen Linse (6) und Substrat (7) unter Beachtung der Brennweite f :

$$\frac{1}{b} + \frac{1}{g} = \frac{1}{f} \quad 3.6$$

Durch Positionierung von Linse und Blende lässt sich der Abbildungsmaßstab A und die erreichbare Fluenz F auf der Oberfläche, zusätzlich zu den Lasereinstellungen regulieren:

$$A = \frac{b}{g}$$

3.7

b. der Abstand zwischen der Linse und der Probe

g. der Abstand zwischen Blende und Linse.

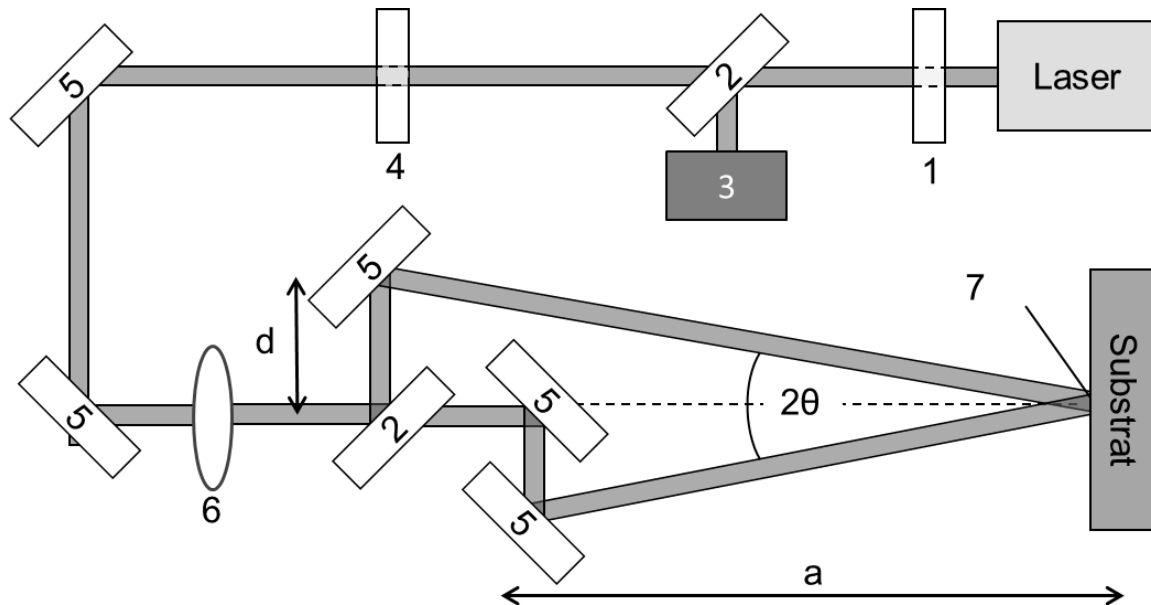


Abb. 3.3 Schema des verwendeten Laserinterferenzaufbaus mit einer Keramikblende (1), 50 % Strahlteiler (2), Leistungsmessgerät (3), Beamshutter (4), Spiegel (5), Linse zur Abbildung der Maske auf der Probe (6) Substratoberfläche auf der die Teilstahlen überlagert werden (7).

Ein teildurchlässiger Spiegel ermöglicht die parallele Leistungsmessung während des Strukturierungsprozesses. Da die Laserquelle kontinuierlich Strahlung emittiert, unterbricht ein programmierbarer Shutter die freie Strahlausbreitung in Richtung Substrat.

Die kreuzförmigen (90°) und hexagonalen (60°) Strukturen wurden sequentiell durch zwei zueinander verdrehte Linienstrukturen erzeugt, wobei die Probe vor dem Aufbringen der zweiten Linienstruktur mittels einer Rotationsachse gedreht wurde.

Für die Erzeugung von Punktstrukturen wurde der Laserstrahl zunächst durch einen 30 % Strahlteiler geteilt und so ca. ein Drittel der Strahlung nach oben abgelenkt. Die verbliebenen 70 % werden ein weiteres Mal durch einen 50 % Strahlteiler aufgespalten und alle drei Teilstrahlen wiederum über Spiegel auf der Probe überlagert. Die geltenden Formeln wurden bereits in Gleichung 2.6 bis 2.9 dargestellt.

Aufgrund der begrenzten Größe des Laserspots muss für eine flächige Strukturierung der Substrate das gesamte zu strukturierende Gebiet sequenziell bestrahlt werden. Dafür ist eine Relativbewegung zwischen Strahl und Probe nötig. Dazu wird die Probe mittels eines Präzisionsachssystems in X- und Y-Richtung bewegt.

3.2.4 Strukturierung mittels Microlensarray (MLA)

Neben der DLIP ist die Strukturierung mit einem MLA eine weitere Möglichkeit zur großflächigen Modifizierung von Oberflächen (siehe Abschnitt 2.1.2.4). Ein MLA besteht aus periodisch angeordneten Linsen (Durchmesser 0,1 bis 2 mm), die zylindrisch oder zirkulär sein können. Wird ein solches MLA mit einem Laserstrahl beleuchtet (der Strahldurchmesser sei um ein vielfaches größer als eine einzelne Linse), so wird er, entsprechend der Anzahl der bestrahlten Mikrolinsen, in eine Reihe von Teilstrahlen aufgespalten, so dass mit jedem einzelnen Strahl eine Oberflächenstrukturierung erfolgen kann (Abb. 3.4). Jede Mikrolinse bricht die einfallende Strahlung ähnlich wie herkömmliche Linsen.

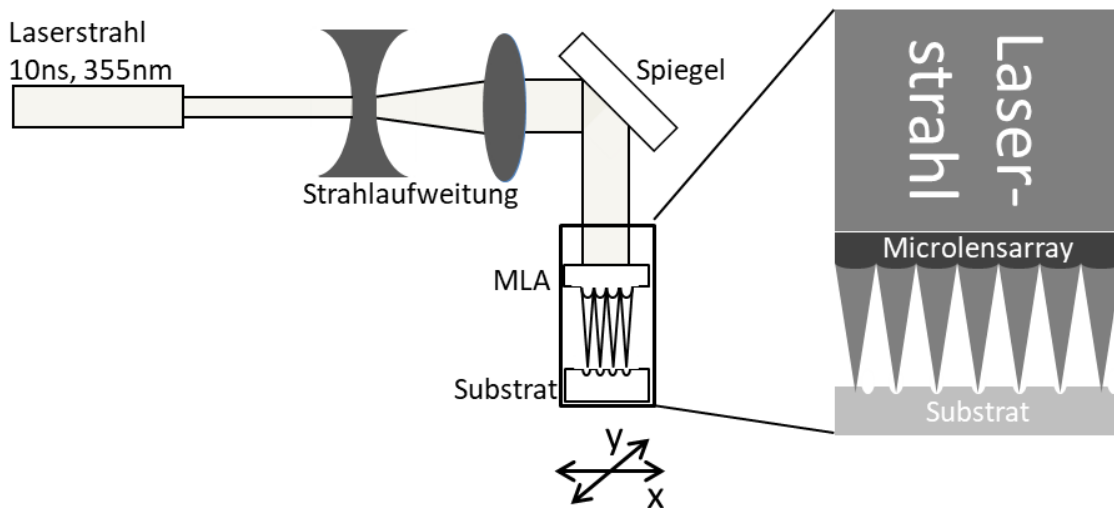


Abb. 3.4 Schematische Darstellung der MLA Konfiguration. Der Strahl wird durch verschiedene Optiken geformt aufgeweitet und auf das Microlensarray gerichtet. Dieses erzeugt mehrere Teilstrahlen, die auf die Substratoberfläche fokussiert werden.

Das in dieser Arbeit genutzte Microlensarray aus Quarzglas hat einen Linsenabstand ΔL von 150 μm mit runden Linsen mit Durchmessern D_L von 146 μm welche quadratisch angeordnet sind (Abb. 3.5). Der Krümmungsradius (ROC) der Linsen beträgt 3,5 mm. Die Fokusslänge f kann mit dem Brechungsindex $n = 1,47$ [MAL65] berechnet werden:

$$f = \frac{ROC}{n-1} \quad 3.8$$

damit beträgt die Fokusslänge 7,45 mm. Der ideale Durchmesser eines einzelnen Laserstrahlfokuspunktes wird bestimmt durch Formel 2.2 und beträgt 23 μm .

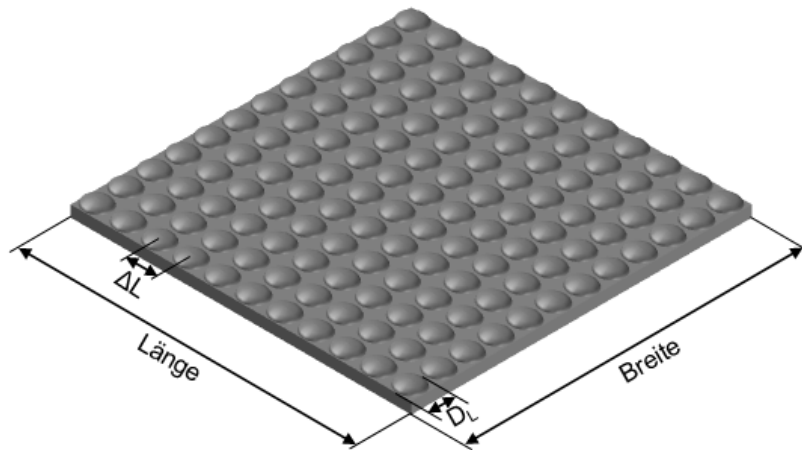


Abb. 3.5 Schematische Darstellung des genutzten 10 x 10 mm² (Länge x Breite) MLA mit einem Linsenabstand $\Delta L = 150 \mu\text{m}$ und einem Linsendurchmesser $D_L = 146 \mu\text{m}$.

Die Laserfluenz, die auf die Oberfläche des MLA trifft, wird durch die Leistungsmessung und den Durchmesser des Rohstrahls bestimmt.

3.2.5 Übersicht der untersuchten Materialien und Methoden

In Tabelle 3 findet sich eine Übersicht von Materialien deren Strukturierung mit MLAS und DLIP bereits in der Literatur beschrieben wurde. Im Vergleich findet sich die Auflistung über die in dieser Arbeit untersuchten Materialien.

Tabelle 3 Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Methoden und bereits vorhandener Untersuchungen

	MLAS	DLIP
Bereits in der Literatur vorhandene Ergebnisse	Hydrogel [PER12b] Edelstahl, Kupfer, Aluminium [NIE12]	Metalle (Nickel, Titan, Eisen, Aluminium, Kupfer)[LAS06; BIE13; DAL08] Polymere (PET, PI, PEEK, PU, PC)[LAS08] Schichten (TAC, PEDOT:PSS, AZO)[ROC13; YUA12; ECK13]
In dieser Arbeit untersuchte Materialien und Methoden	Al ₂ O ₃ ZrO ₂ HAP	Al ₂ O ₃ ZrO ₂ HAP ZnO:B ITO AZO PET

3.3 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

3.3.1 Charakterisierung der Oberflächentopographie

Konfokalmikroskopie

Zur Charakterisierung der Oberflächentopografie (Morphologie, Strukturtiefe) im Mikro- bis Submikrometerbereich wurde das System Leica DCM 3D der Firma Leica Microsystems im Konfokalmodus verwendet.

Dieses optische Verfahren basiert darauf, dass ein Strahl einer definierten Wellenlänge auf eine Substratoberfläche fokussiert wird. Topographiepunkte in der Brennebene reflektieren das Licht direkt zurück in das Objektiv, diffus gestreutes Licht wird an einer Blende absorbiert. Durch vertikales und laterales Verfahren der Probe können mehrere Bildebenen an verschiedenen Probenpositionen erfasst werden. Die einzelnen Höhenschnitte werden softwaretechnisch in eine dreidimensionale Abbildung der Oberfläche umgewandelt. Bei der maximalen Vergrößerung (150x) beträgt die laterale Auflösung 140 nm und die vertikale Auflösung 2 nm.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur lateralen Visualisierung der Oberflächen wurde ein Rasterelektronenmikroskop (JSM-6610, Fa. JEOL) genutzt. Dieses verwendet eine Glühkathode als Elektronenquelle. Die Beschleunigungsspannungen lagen zwischen 5 und 10 kV. Durch Abrastern der Probenoberfläche und Detektion der erzeugten Sekundärelektronen können hochauflösende zweidimensionale Bilder aufgenommen werden.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Hochauflösende Messungen der 3D-topographischen Parameter im Nanometerbereich wurden mit einem Rasterkraftmikroskop JSPM-5200 des Herstellers JEOL durchgeführt (Auflösung 1-3 nm lateral). Die AFM-Aufnahmen wurden im sogenannten AC-Modus generiert, wobei der Cantilever in Schwingungen versetzt wurde. Die Schwingungsfrequenz kann nahe unter- bzw. oberhalb seiner Resonanzfrequenz liegen. Ändert sich während der Messung die Schwingungsamplitude oder -frequenz, so entspricht dies einer Topographieänderung. Während der Messung wird der Abstand zwischen Cantilever und Probe über einen Piezoelement nachgeregelt, so dass die Schwingungsfrequenz konstant bleibt. Die Topographieinformation ist dabei proportional zum Stromfluss durch das Piezoelement. Somit entstehen direkt dreidimensionale Bilder für die Charakterisierung der Strukturen.

3.3.2 Charakterisierung der optischen Eigenschaften

UV-VIS-Spektrometer

Die optischen Eigenschaften der TCO- und PET-Substrate wurden für glatte Referenzstrukturen und laserstrukturierte Oberflächen durch Messungen der diffusen und gerichteten Anteile der Transmission bestimmt. Darüber hinaus wurden winkelabhängige optische Messungen durchgeführt, um das Streuverhalten zu charakterisieren und insbesondere Beugungsordnungen zu identifizieren. Zur Analyse der optischen Eigenschaften (totale, diffuse und direkte Transmission) diente das halbautomatische Photospektrometer Shimadzu UV-3100//MPC-3100. Mit diesem Gerät wurden optische Kennwerte im spektralen Bereich von 300 bis 800 nm Wellenlänge bestimmt. Dieser Bereich schließt das komplette sichtbare Spektrum ein und ist der in der Solarzelle umgesetzte Teil des Sonnenspektrums [Ste92].

Charakterisierung der Beugungseigenschaften

Um den Effekt eines Beugungsgitters nachzuweisen, wurden die strukturierten Proben mit einem polarisierten He-Ne Laser (Uniphase Modell 1135) mit einer Wellenlänge von 633 nm bestrahlt. Dabei wurde der einfallende Strahl durch die als Beugungsgitter funktionierende Oberflächenstruktur in mehrere Strahlen verschiedener Beugungsordnungen aufgeteilt. Der Beugungswinkel γ ist dabei von der Periode abhängig:

$$\sin \gamma = n \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \quad 3.9$$

Die Intensität des direkt transmittierten Strahls und der gebeugten Strahlen (Beugungsordnungen +/- 1 und +/- 2) wurde mit einem Leistungsmessgerät (Molect, Powermax 500A) gemessen. Zusätzlich wurden die Beugungsmuster mit einer hochauflösenden Kamera (CMOS-Kamera Casio Exilim FH 100) aufgezeichnet.

3.3.3 Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften

Vierpunktmessung des elektrischen Widerstandes

Zur Messung des elektrischen Widerstandes der Oberfläche der leitfähigen Schichten wurde ein Vierpunktmesskopf mit dem Strom-Spannungsmessgerät Keithley 2400 verwendet. Bei der Vierpunktmessung werden vier Messspitzen in einer Reihe auf die Oberfläche gesetzt. Über die beiden äußeren Spitzen wird ein definierter Strom geleitet und die beiden inneren Messspitzen messen den Potentialunterschied. Daraus kann dann der Flächenwiderstand der Schichten berechnet werden.

3.3.4 Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften

Insbesondere für die Keramiken, die als Gelenkimplantate eingesetzt werden, spielen die Reib- und Verschleißigenschaften eine entscheidende Rolle. Daher wurden für ZrO_2 und Al_2O_3 die Reibeigenschaften bestimmt. Dazu wurde ein Nanotribometer der Firma CSM Instruments mit einem Aufbau aus einem Stift und einer Scheibe verwendet. Die Probe wird als Scheibe eingesetzt und austauschbare Kugeln reiben als Gegenkörper über die Scheibe. Ein definierter Druck presst beide Partner aufeinander. Die Ermittlung der Reib- und Normalkraft erfolgt über faseroptische Sensoren.

3.4 THERMISCHE SIMULATION

Die Wärmeverteilung der eingebrachten Laserenergie in das oberflächennahe Volumen des zu strukturierenden Substrates bestimmt den Abtragsmechanismus und beeinflusst, ob die Oberfläche der Intensitätsminima erwärmt wird.

Daher wurden numerische Berechnungen mit Hilfe einer FEM-Methode durchgeführt. Dieses Modell ist eine Vereinfachung der realen Prozesse: Außerhalb des Interferenzfeldes und an den Rändern des Substrats wird eine konstante Ausgangstemperatur T_0 angenommen. Das Modell berücksichtigt keinen Wärmeverlust durch Strahlung, Materialabtrag oder Verdampfung. Materialverschiebungen und Konvektionsflüsse wie die Marangonikonvektion finden ebenfalls keine Berücksichtigung. Basis dieser Kalkulationen war die Wärmeleitungsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, y, t) - \chi \Delta(x, y, t) = f(x, y, t) \quad 3.10$$

Durch die Wechselwirkung mit der Laserstrahlung kann das Material geschmolzen bzw. und verdampft werden. Somit ergibt sich:

$$\rho c_p \frac{\partial T(x, y, t)}{\partial t} = q_A - q_S - q_V + \chi \Delta T(x, y, t) \quad 3.11$$

- ρ - Dichte,
- c_p - spezifische Wärmekapazität,
- T - Temperatur an der Position (x, y) ,
- q_A - volumenbezogene Wärmestromdichten von absorbierte Laserenergie,
- χ - Wärmeleitfähigkeit,
- q_S - Schmelzwärme und
- q_V - Verdampfungswärme.

Die Intensitätsverteilung $I(x)$ wird zweidimensional angenommen, da es sich hier um die Ermittlung prinzipieller und allgemeingültiger Zusammenhänge und Mechanismen bei der Materialablation bei der Herstellung von Linienstrukturen handelt:

$$I(x) = 2I_0 \cdot \cos(k \cdot x \cdot \sin \alpha)^2 \quad 3.12$$

Die Einkopplung der Laserwelle in das Substrat beträgt [LAS06]:

$$q_A = \alpha \frac{I(x)}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{(t-\tau_p)^2}{2\sigma^2}\right)} (1-R)e^{-\alpha y} \quad 3.13$$

Die im Exponenten auf der rechten Seite vorkommende Variable σ ist definiert als:

$$\sigma = \frac{\tau_p}{2\sqrt{2\ln 2}} \quad 3.14$$

τ_p steht für die Pulsdauer. Die volumenbezogenen Wärmedichten q_s und q_v werden unter Berücksichtigung der latenten Schmelz- und Verdampfungswärme (Q_s und Q_v) wie folgt berechnet [LAS06]:

$$q_s = \rho \cdot Q_s \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{T - T_s}{\Delta T_{0s}} \right\} \right] \quad 3.15$$

bzw.:

$$q_v = \rho \cdot Q_v \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{T - T_v}{\Delta T_{0v}} \right\} \right] \quad 3.16$$

Die Differenzen ΔT_{0s} und ΔT_{0v} stehen für den Temperaturbereich, der bei den Kalkulationen für den der Phasenübergang von fest zu flüssig bzw. gasförmig angenommen wurde. Für diesen Wert wurden 50 K angenommen.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER OBERFLÄCHENSTRUKTURIERUNG

Für die weiteren Betrachtungen zu erreichbaren Strukturgrößen und Strukturierungsgeschwindigkeiten ist es wichtig, Bearbeitungsparameter für die in dieser Arbeit gewählten Materialien zu bestimmen. Dazu werden für die einzelnen Materialien in Abhängigkeit von der Ablationsschwellfluenz bestimmte Parameterfelder getestet und die resultierenden Eigenschaften analysiert.

4.1 STRUKTURIERUNG VON KERAMIKEN

Für eine Verbesserung der Biokompatibilität von HAP bzw. der tribologischen Eigenschaften von Al_2O_3 und ZrO_2 wurden Strukturgrößen im Bereich von 10 bis 150 μm untersucht. Dazu wurden die Keramiken nach Bestimmung der Laserablationsschwelle (Abschnitt 4.1.1) mittels DLIP (Abschnitt 4.1.2) und mit MLAS (Abschnitt 4.1.3) bearbeitet und die Auswirkungen der Strukturierung auf das Zellwachstum von Knochenzellen bzw. die tribologischen Eigenschaften untersucht.

4.1.1 Bestimmung der Ablationsschwellen der Keramiken

Mit dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahren wurden die Ablationsschwellfluenzen der verwendeten Materialien für Wellenlängen von 266 und 355 nm bestimmt.

Es wurden Abtragspunkte mit steigender Laserenergie erzeugt und anschließend konfokalmikroskopisch vermessen. Dazu wurde der Durchmesser des aufgeschmolzenen Bereiches bestimmt. In Abb. 4.1 sind die ermittelten Werte abgebildet. Entsprechend Abschnitt 3.2.2 lassen sich die Ablationsschwellfluenzen F_{th} wie in Tabelle 4 gezeigt bestimmen. Der Durchmesser der ablatierten Bereiche steigt in jedem Fall mit zunehmender Laserenergie an. Aus Formel 3.3 ist erkennbar, dass ein steilerer Anstieg auf einen größeren Strahldurchmesser zurückzuführen ist. Dieser Durchmesser ist von dem Aufbau und den genauen Positionen der Linsen abhängig. Aufgrund des verwendeten manuellen Laboraufbaus ist dieser zufälligen Abweichungen unterworfen. Daher wurden alle Abtragspunkte auf den Keramiken mit dem gleichen Aufbau durchgeführt (je ein Aufbau pro Wellenlänge). Nur so ist ein direkter Vergleich der Graphen in Abb. 4.1 sinnvoll.

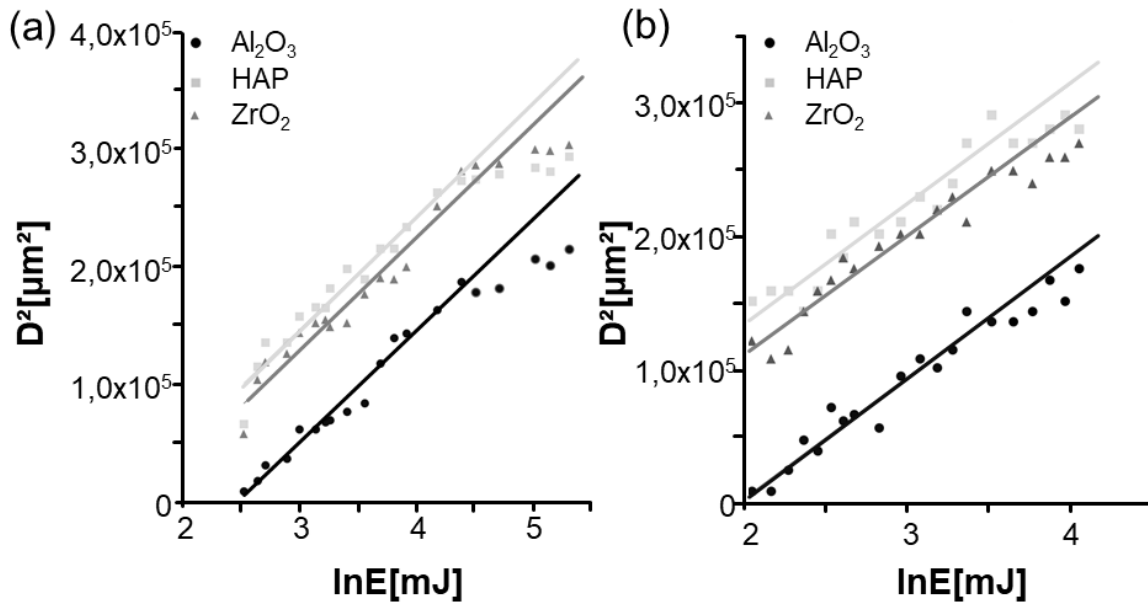


Abb. 4.1 Bestimmung der Ablationsschwelle: Entwicklung des quadrierten Abtragsdurchmessers gegenüber der einwirkenden Energie für eine Wellenlänge von (a) 266 nm (b) 355 nm.

Bei der Berechnung der Schwellfluenzen in Tabelle 4 wurden zunächst der Anstieg der Regressionsgeraden und daraus folgend der Durchmesser des Laserstrahls bestimmt. Dieser betrug bei einer Wellenlänge von 355 nm ca. 220 μm und bei einer Wellenlänge von 266 nm 210 μm . Daraus folgen die in Tabelle 4 genannten Schwellfluenzen. Von den untersuchten Keramiken hat Al_2O_3 für beide genutzte Wellenlängen die größte Ablationsschwelle (5,1 J/cm^2 , 8,2 J/cm^2). Die kleinste Schwellfluenz hat HAP (1,2 J/cm^2 , 2,3 J/cm^2).

Tabelle 4 Übersicht der ermittelten Ablationsschwellfluenzen der verwendeten Keramiken

	Al_2O_3	HAP	ZrO_2
$\lambda = 266 \text{ nm}$	5,1 J/cm^2	1,2 J/cm^2	1,6 J/cm^2
$\lambda = 355 \text{ nm}$	8,2 J/cm^2	2,3 J/cm^2	3,2 J/cm^2

Der Abtragsmechanismus ist für alle Keramiken bei 355 nm thermisch bedingt. So wurden von Musaev et al. Laserablationuntersuchungen an Al_2O_3 mit einer Wellenlänge von 337 nm durchgeführt [MUS10]. Xia et al. und Kokai et al. untersuchten ZrO_2 [XIA91; KOK92] und Nakata et al. HAP [NAK07]. Sie zeigten, dass die Photonenenergie bei einer Wellenlänge von 355 nm zu gering für photochemische Ablation ist und der Abtragsprozess durch Schmelzen, thermische Zersetzung oder thermische Spannungen verursacht ist.

Die Unterschiede der Ablationsschwelle korrelieren mit der thermischen Diffusionslänge:

$$l(\tau) = 2 \sqrt{\frac{k_T \cdot \tau}{\rho \cdot c_p}} \quad 4.1$$

mit der spezifischen Wärmekapazität c_p , der thermischen Leitfähigkeit k_T , der Dichte ρ und der Pulslänge $\tau = 8,5$ ns. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5 Vergleich der thermischen Eigenschaften und der resultierenden thermischen Diffusionslänge für die verschiedenen Keramiken [HAY15].

	HAP	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
c_p (J/g/K)	0,7	0,456	0,775
k_T (W/m/K)	1,3	2	30
ρ (g/cm ³)	3,2	5,7	4,0
$l(\tau)$ (nm)	136	157	556

Die kleinste Diffusionslänge für HAP bewirkt die geringste Ablationsschwelle. Die absorbierte Laserenergie in Al₂O₃ wird im Vergleich zu HAP über ein größeres Volumen verteilt, was zu niedrigeren Temperaturen führt. Hinzu kommen die höheren Schmelz- und Verdampfungstemperaturen von Al₂O₃ (2327 und 3250 K) und ZrO₂ (2983 und 4573 K). Al₂O₃ schmilzt zwar bereits bei niedrigerer Temperatur, durch die größere thermische Diffusionslänge wird die eingebrachte Laserenergie jedoch auf ein größeres Volumen verteilt. So wird insgesamt mehr Energie zum Schmelzen benötigt als für ZrO₂. Die Abtragsschwelle für Al₂O₃ von 1,8 J/cm² bestimmte Sciti et al. mit einem KrF-Laser mit einer Wellenlänge von 248 nm [SCI00] und Frohnsdorff et al. für 248 mit 3,6 bzw. für 351 nm mit 12,0 J/cm² [FRO79]. Nakata et al erreichten bei ihren Untersuchungen zur Abtragsschwelle von HAP mit KrF- (248 nm) und XeF- (351 nm) Lasern Fluenzen von 1,5 und 6 J/cm² [NAK07]. Die Ablationsschwelle von ZrO₂ wird in der Literatur für eine Wellenlänge 248 bis 266 nm mit 0,75 bis 1,25 J/cm² [HEI10; STA01] und für eine Wellenlänge von 355 nm mit 3 J/cm² [SAP13] angegeben. Diese Werte stimmen weitgehend mit den ermittelten Werten überein. Abweichungen ergeben sich durch abweichende Materialeigenschaften in Abhängigkeit von Herstellungsparametern wie Druck und Sinter Temperatur sowie Korngröße des ungesinterten Ausgangsmaterials.

4.1.2 Direkte Laserinterferenzstrukturierung der Keramiken

Perioden von 10 und 20 μm wurden hergestellt, wofür der Winkel zwischen den interferierenden Strahlen bei einer Wellenlänge von 355 nm zwischen 1° und 2° eingestellt werden musste. Mit einer Wellenlänge von 266 nm wurden Perioden von 10 μm mit einem Interferenzwinkel von $1,52^\circ$ hergestellt. Kreuzförmige Strukturen wurden mit einem Drehwinkel von 60 und 90° hergestellt. Die Laserparameter wurden im Bereich einer Fluenz von $0,6$ bis $4,8 \text{ J/cm}^2$ und ein bis 100 Pulsen untersucht.

4.1.2.1 DLIP Strukturierung von HAP

Thermische Simulation

Abb. 4.2 zeigt die thermische Simulation (siehe Abschnitt 3.4) des DLIP-Prozesses mit einer Wellenlänge von 355 nm, einer Strukturperiode von 20 μm und einer Fluenz von $1,2 \text{ J/cm}^2$. Schwarz markiert ist der Beginn von thermisch bedingten Umwandlungsprozessen ab 800°C und die Schmelztemperatur von 1600°C . Durch Aufschmelzen wird eine Tiefe von 1 μm erreicht. Die thermische Zersetzung reicht 3 μm tief.

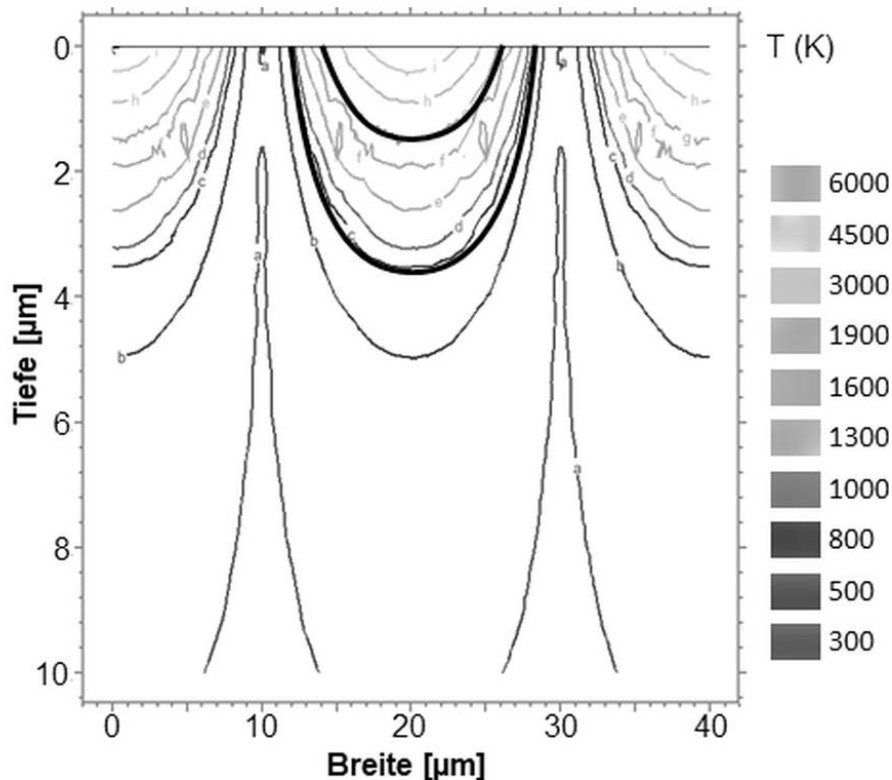


Abb. 4.2 FEM-Simulation der Temperaturverteilung in einem HAP Substrat während der Laserstrukturierung mit $1,2 \text{ J/cm}^2$, bei einem Laserpuls und einer Periode (Linienmuster) von 20 μm bei einer Wellenlänge von 355 nm. Schwarz markiert sind die Isothermen bei 800 und 1600 K.

Die Strukturtiefe sollte somit je nach Ausmaß der Zersetzung zwischen 1 und 3 μm betragen, der Randbereich jedoch sehr porös sein. Im praktischen Versuch wurde eine Strukturtiefe von 2,6 μm erreicht, was gut mit der Simulation übereinstimmt.

Oberflächenstrukturierung

Die Oberfläche des unstrukturierten Substrats hat trotz des Polierens noch zahlreiche Vertiefungen. Die poröse Struktur der Keramik ist noch sichtbar (Abb. 4.3(a)).

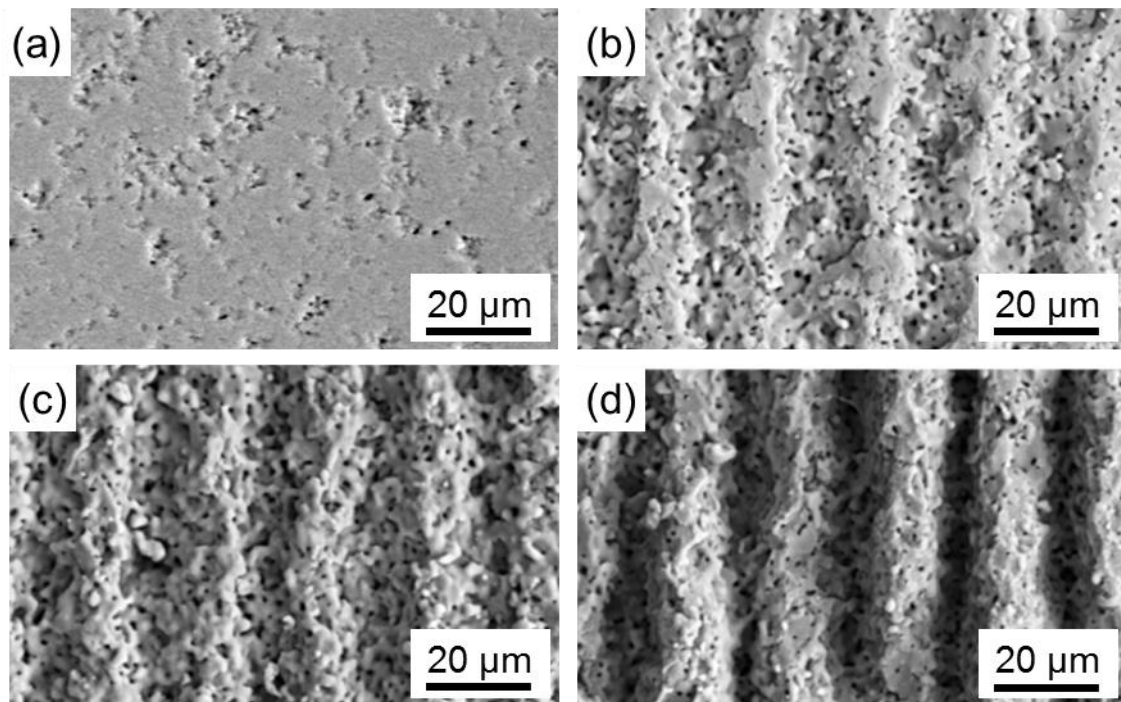


Abb. 4.3 REM Aufnahmen von HAP (a) einer unstrukturierten Referenzfläche; von linienförmigen Strukturen mit $\lambda = 20 \mu\text{m}$, mit einer Laserwellenlänge 355 nm $F = 1,2 \text{ J/cm}^2$ (b) ein Puls (c) 10 Pulse (d) 50 Pulse.

Bei der Strukturierung der polierten Substrate mit einer Wellenlänge von 355 nm und einer Periode von 20 μm entstanden klar erkennbare Strukturen (Abb. 4.3 (b)). Bei einer Fluenz von 1,2 J/cm^2 und einem Puls sind Interferenzminima und -maxima sichtbar. Kleine Flächen an den Interferenzminima blieben unverändert, an den Maximapositionen ist das Material abgetragen, wobei eine poröse Oberflächenstruktur zurückbleibt. Poren in einer Größenordnung von 0,4 bis 1,5 μm sind erkennbar, die sich im Vergleich zur unstrukturierten Referenz in Anzahl und Dimension vergrößert haben. Die Erhöhung der Pulszahl führt zu den stärker ausgeprägten Strukturen in Abb. 4.3 (c,d). Bei Bestrahlung mit 10 Laserpulsen wird auch an den Interferenzminima Material abgetragen und die gesamte Oberfläche ist von den Poren überzogen. Ab einer Pulszahl von 50 entstehen Strukturen mit steilen und glatten Wänden.

Bei der Herstellung von 10 μm Strukturen mit einer Wellenlänge von 355 nm mit Laserfluenzen ab 1,2 J/cm² sind bereits mit einem Puls komplett abgetragene Oberflächen entstanden und die Strukturen weitgehend zerstört (Abb. 4.4 (a)).

Mit einer Wellenlänge von 266 nm hingegen sind klare Strukturen möglich (Abb. 4.4 (b)). Es wurden definiert abgegrenzte linienförmige Strukturen erreicht.

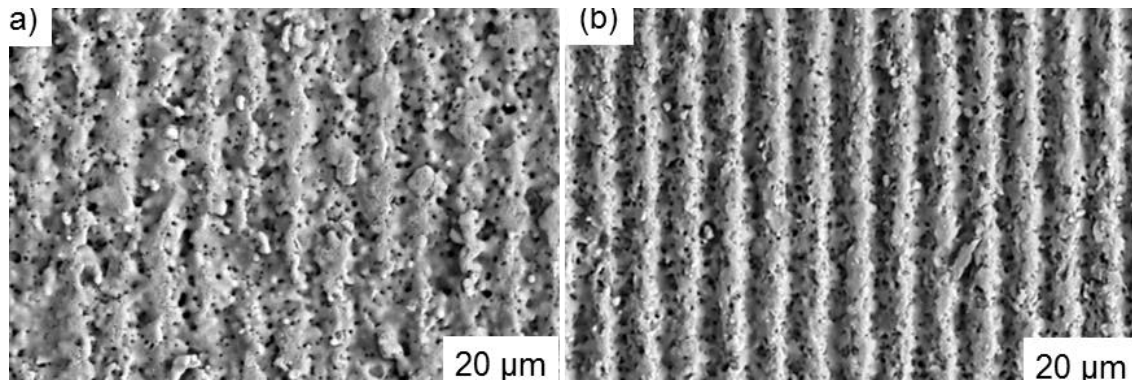


Abb. 4.4 REM Aufnahmen von linienförmigen Strukturen auf HAP mit $\lambda = 10 \mu\text{m}$, hergestellt mit 1 Puls einer Fluenz von $F = 1,2 \text{ J/cm}^2$ und einer Wellenlänge (a) von 355 nm (b) 266 nm

In Abb. 4.5 ist erkennbar, dass die Strukturen mit zunehmender Pulszahl für alle Fluenzen von 0,6 bis 2,4 J/cm² tiefer werden, bis sie ein Maximum erreichen. Der Anstieg der Strukturtiefe ist für höhere Fluenzen steiler. Eine weitere Erhöhung der Pulszahl resultiert abhängig von der Fluenz in einer Stagnation oder Abnahme der Strukturtiefe.

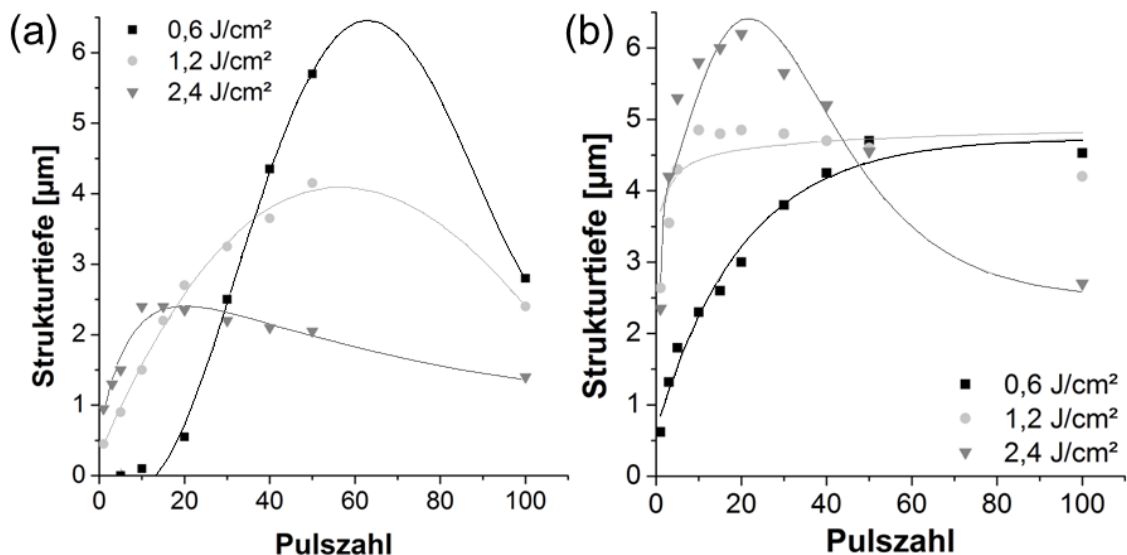


Abb. 4.5 Strukturtiefe von HAP strukturiert mit DLIP mit (a) einer Laserwellenlänge von 266 nm und $\lambda = 10 \mu\text{m}$ (b) einer Laserwellenlänge von 355 nm und $\lambda = 20 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der Pulszahl und Fluenz.

Für größere Fluenzen beginnt die Abnahme der Strukturtiefe bereits bei weniger Pulsen. Die Strukturtiefe vergrößert sich mit steigender Pulszahl bis zu einem Maximum, um dann in Abhängigkeit von der Laserfluenz annähernd konstant zu bleiben oder bei hoher Pulszahl wieder zu sinken. Jedoch sinken die erreichbaren Struktur Tiefen bei 266 nm mit zunehmender Fluenz von 6 auf 2,5 μm . Bei 355 nm hingegen werden mit der höchsten Fluenz die größten Struktur Tiefen von 6,5 μm erreicht.

Für die verschiedenen Periodizitäten unterscheidet sich die Anzahl von Laserpulsen die notwendig sind, um eine maximale Struktur tiefe zu erhalten, ohne die Interferenzmini-
ma zu beeinflussen. Bei einer Wellenlänge von 355 nm und Strukturen mit einer Periode von 20 μm wird mit 20 Laserpulsen die maximale Struktur tiefe erreicht. Bei 266 nm und einer Periode von 10 μm sind hingegen 50 Laserpulse nötig.

Um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu bestimmen, wurden die Proben mittels X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysiert [AMR94]. Es wurden die XPS Spektren von unbehandelten und behandelten HAP Substraten (Laserfluenz von 4,8 J/cm² und 10 Laserpulsen für die verwendeten Wellenlängen 266 und 355 nm verglichen) (Abb. 4.6). Die Laserfluenz entspricht der an den Interferenzmaxima bei der maximalen Leistung wirkenden Fluenz, die in den Interferenzversuchen genutzt wurde. In Abb. 4.6 (b) ist anhand des Vergleichs der Phosphorpeaks erkennbar, dass die bestrahlten und nicht bestrahlten Oberflächen keine substantiellen Unterschiede zeigen. Das bedeutet, dass keine zusätzliche Phosphatphase durch die Laserstrukturierung entstanden ist. Ebenfalls zeigen die Calcium Peaks in Abb. 4.6 (c) für die bestrahlten und unbestrahlten Proben sehr ähnliche Verhältnisse, ebenso wie die Sauerstoffpeaks. Daher kann man davon ausgehen, dass auch bei einer großen Pulsanzahl und bei hohen Fluenzen keine Veränderungen der chemischen Zusammensetzung auf der Oberfläche vorhanden sind. Wenn solche Veränderungen während des Prozesses stattfinden sollten, wird das veränderte Material gleichzeitig wieder abgetragen. Diese Ergebnisse passen zu denen anderer Autoren, die die Bestrahlung von HAP mit UV Laser beschreiben [AMR94; FER99; SIV06]. Somit stimmt diese XPS Analyse mit [SIV06] überein, wo ebenfalls keine bedeutsame Veränderung der chemischen Struktur bei Bestrahlung mit einem KrF Laser (248 nm) gefunden werden konnte.

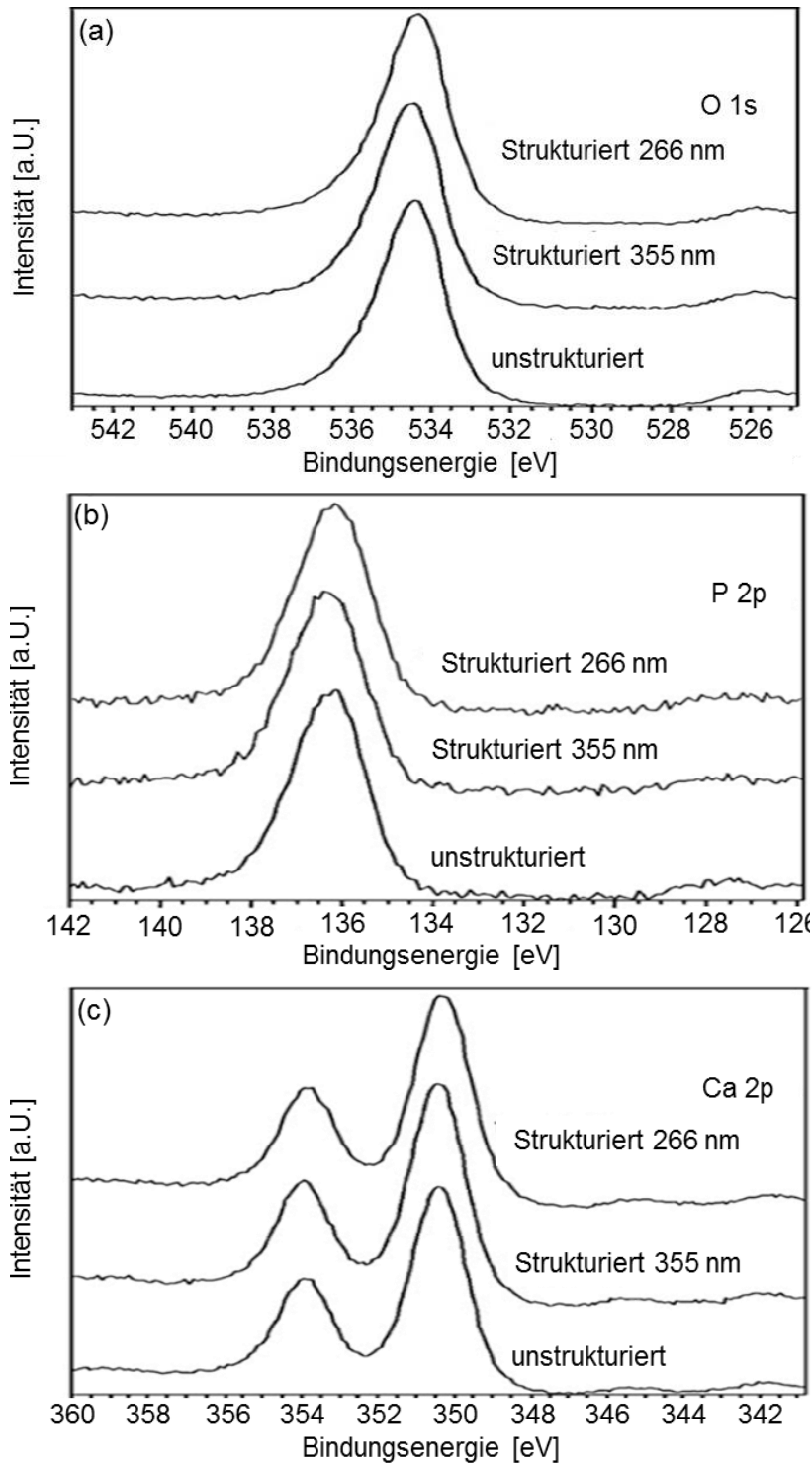


Abb. 4.6 XPS Spektrum von unbehandelten und behandelten Proben ($4,8 \text{ J/cm}^2$ 1 Puls bei 266 und 355 nm Laserwellenlänge).

Die Ursachen für die Strukturentwicklung bei HAP sind vielfältig. Zum einen bewirkt die recht komplexe Struktur des HAP ein Zersetzen des Materials bereits vor Erreichen der Schmelztemperatur. Weiterhin gibt es durch das niedrige Wärmeleitvermögen hohe thermische Spannungen, die in Verbindung mit der für Keramiken typischen Sprödigkeit

zu einer hohen Rissanfälligkeit führen. Aufgrund von adsorbiertem Wasser kommt es zur Ausbildung von Poren. Eine Temperaturerhöhung über die Sintertemperatur von 1200°C bewirkt ein weiteres Verdichten des Materials besonders bei zunehmender Pulszahl. Diese Effekte und deren Auswirkung sind im Folgenden genauer erläutert.

- Abtrag infolge thermischer Spannungen:

Laserstrahlung mit der Wellenlänge 355 nm bewirkt auf HAP vorrangig photothermischen Abtrag [WHE03]. Das bedeutet, dass das Material an den Interferenzmaxima während des Laserpulses sehr stark erwärmt wird. Die geringe thermische Leitfähigkeit des Materials verursacht Temperaturunterschiede über 1300 K zwischen Maxima und Minima (siehe thermische Simulation in Abb. 4.2) und damit auch thermische Spannungen in diesem Bereich [WEI10]:

$$\sigma_{therm} = E \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad 4.2$$

σ_{therm} ... Wärmespannung im Bauteil

E ... Elastizitätsmodul

α ... (lineare) thermische Ausdehnung

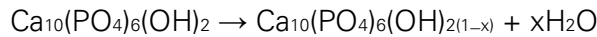
ΔT ... Temperaturdifferenz

Zusätzlich verursachen Porosität und Korngrenzen des keramischen Materials Unterbrechungen des Wärmeflusses, was zu lokalen Temperaturerhöhungen und weiteren Spannungen führt [CHI07]. Entstehende Risse und Poren werden mit jedem Puls vergrößert und führen durch Abplatzungen zu einer Zerstörung der Oberfläche. Die thermischen Spannungen sind bei einer Strukturperiode von 10 μm im Vergleich zu einer Periode von 20 μm vergrößert. Infolgedessen wird mit einer Wellenlänge von 355 nm und Perioden kleiner oder gleich 10 μm die Struktur zerstört. Auch bei einer Wellenlänge von 266 nm bewirkt die Erhöhung der Laserfluenz einen erhöhten Wärmeeintrag, weshalb die erreichbare Strukturtiefe mit zunehmender Fluenz sinkt. Case et al. wiesen weiterhin eine Mikrorissbildung aufgrund anisotroper thermischer Ausdehnung nach. Unterschiedliche Wärmeausdehnungen für die einzelnen Orientierungen verursachen während des Abkühlens Spannungen an den Korngrenzen [HAL94; CAS05]. Eine Kontraktion der einzelnen Körner weg von benachbarten Körnern mit anderen kristallographischen Orientierungen verursacht Risse [DEY11]. Diese führen zu einem Abplatzen der einzelnen Körner.

- Verschiedene Zersetzungsprozesse vor Erreichen der Schmelztemperatur:

HAP wird aufgrund seiner Zusammensetzung bei linear zunehmender Wärmezufuhr nicht gleichmäßig erwärmt bis es schmilzt und später verdampft. Bereits bei Temperaturen ab 800°C kommt es zu verschiedenen Zersetzungsreaktionen:

Zwischen 800°C und 1400°C gibt es einen Prozess der Dehydroxylierung:



Ab ca. 1350 °C zerfällt HAP in Trikalziumphosphat und Kalziumoxid [FIN10; XU04]:



Die Schmelztemperatur wird mit 1570 bis 1650°C angegeben [WIL92; BEN14; HEI15]. Da das Material bereits vorher beginnt, sich zu zersetzen, ist das recht geringe sichtbare Schmelzvolumen gut erklärbar.

- Ausbildung von Poren und Blowholes

Poren bestehen zum Teil bereits aufgrund der aus Pulver gesinterten Struktur des keramischen Grundmaterials und werden durch den Abtragsprozess freigelegt. Durch die hohe Affinität von Wasser an HAP, wird dieses an der Oberfläche und in den Poren des keramischen Materials adsorbiert. Während des Laserbearbeitungsprozesses verdampft es und bildet Gasblasen, die sich in Richtung der Oberfläche bewegen und bestehende Poren erweitern bzw. neue produzieren [COR09; SAN02]. Weiterhin löst sich bei Temperaturen ab 800°C das Hydroxid und bildet sogenannte Blowholes [RUY95].

- Verdichtung infolge von Temperaturen über Sintertemperatur

Durch die wiederholte Wärmezufuhr bei mehreren Pulsen bleibt die Temperatur der oberflächennahen Keramik in Folge der schlechten Wärmeleitfähigkeit über eine Zeitspanne von mehreren Sekunden über der ursprünglichen Sintertemperatur. Aufgrund verschiedener Diffusionsprozesse wird die Struktur des übriggebliebenen keramischen Materials verdichtet. Das adsorbierte Wasser wird bereits zu Beginn gelöst. So gibt es weniger und kleinere Poren, das Material wirkt dichter [COR09].

- Photochemischer Abtrag bei einer Wellenlänge von 266 nm

Bei einer Wellenlänge von 266 nm überwiegt der photochemische Abtrag. Die hohe Photonenenergie der kurzen UV-Wellenlängen kann Elektronen auf ein höheres Energielevel anheben. Diese angeregte Keramik kann in verschiedene Produkte zerfallen, ohne die Temperatur signifikant zu erhöhen (photochemische Ablation) [NAK07] und somit gut ausgeprägte Strukturen bilden.

Einfluss der Strukturierung auf Zellwachstum

Der Einfluss der Strukturierung auf das Zellwachstum von Osteoblasten wurde auf linienförmig strukturierten Proben ($\Lambda = 20 \mu\text{m}$, $F = 2,4 \text{ J/cm}^2$, 1 Puls) untersucht. Die resultierende Strukturtiefe beträgt $2,5 \mu\text{m}$. Diese Parameter wurden gewählt, da nach Abwägung von Herstellungszeit und Erfordernissen, so die tiefsten Strukturen in der kürzesten Zeit hergestellt werden können. Mit höheren Pulszahlen ließen sich zwar größere Strukturiefen herstellen, jedoch zeigten Holthaus et. al., dass die Strukturtiefe nur einen geringen Einfluss auf das Zellwachstum hat [HOL11].

Auf diesen Proben wurden von der Arbeitsgruppe Biomaterialentwicklung des Max Bergmann Zentrums in Dresden Zellkulturtests zur Überlebensfähigkeit von Osteoblasten durchgeführt. Die Proben wurden zunächst 15 Minuten in 1%er Triton-X Lösung und anschließend 15 Minuten in deionisiertem Wasser gereinigt. Anschließend wurden die Proben durch Gammastrahlung sterilisiert. Die Proben wurden in eine Nährlösung (DMEM) getaucht und mit Osteoblasten mit einer Aussaatdichte von $5.000 \text{ Zellen/cm}^2$ besetzt. Nach 24 h und 14 Tagen wurde das Zellwachstum bestimmt.

Abb. 4.7 zeigt die Entwicklung der Zellen auf den verschiedenen Substraten. Auf allen Proben haben sich die Zellen weiterentwickelt, wobei auf den strukturierten Proben die Zellanzahl größer ist als auf den unstrukturierten Proben. Nach 24 h sind es 56 % mehr Zellen als auf der Referenzprobe, nach 14 Tagen sind es 45 %.

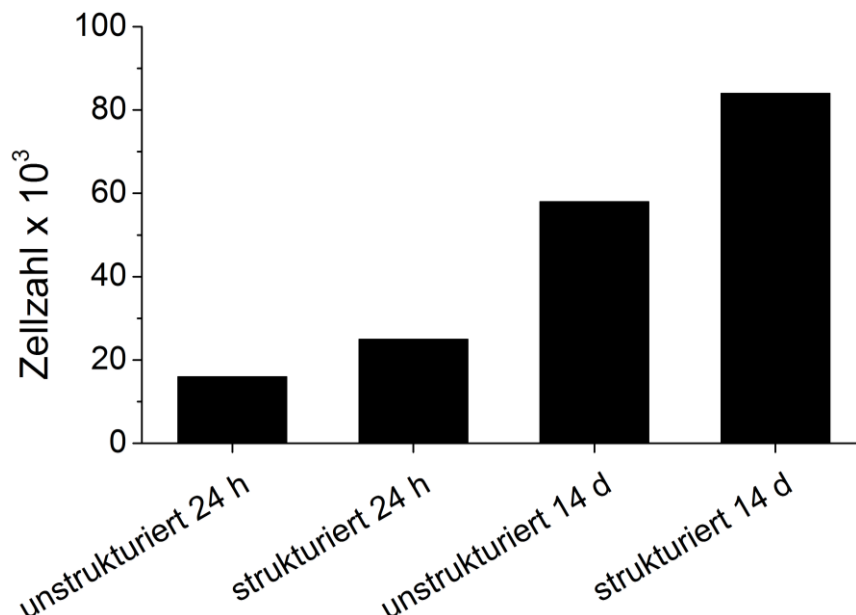


Abb. 4.7 Zellwachstum auf DLIP-HAP-Proben mit einem Strukturabstand von $20 \mu\text{m}$ im Vergleich zu einer unstrukturierten Referenzprobe nach 24 h und 14 Tagen.

In Abb. 4.8 sind Aufnahmen von Osteoblasten nach 24 h Wachstum zu sehen. Neben dem Unterschied der Zellanzahl ist erkennbar, dass die Zellen auf der strukturierten Probe stärker orientiert sind. Die Strukturierung verbessert demzufolge nicht nur das Anwachsen der Zellen, sondern kann auch gezielt die Wachstumsrichtung der Zellen beeinflussen.

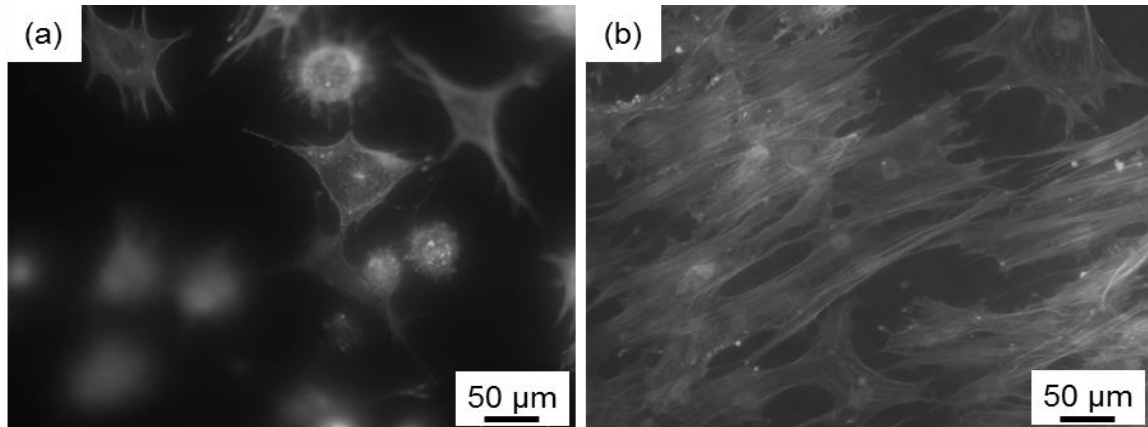


Abb. 4.8 Fluoreszenzmikroskopische Bilder von Osteoblasten nach 24 h Wachstum auf HAP-substraten (a) unstrukturierte Referenz, (b)DLI strukturiert mit $\lambda = 20 \mu\text{m}$ (blau-Zellkerne, grün Zytoskelett).

4.1.2.2 DLIP von Aluminiumoxid

Thermische Simulation

Die thermische Simulation (Abb. 4.9) zeigt, dass die Strukturierung mit einer Fluenz von $4,8 \text{ J/cm}^2$ nicht erfolgversprechend ist. Die maximal erreichbare Temperatur, von 1520 K liegt unterhalb der Schmelztemperatur von 2327 K . Jedoch liegt sie oberhalb der zur Herstellung der Substrate verwendeten Sintertemperatur von 1000°C .

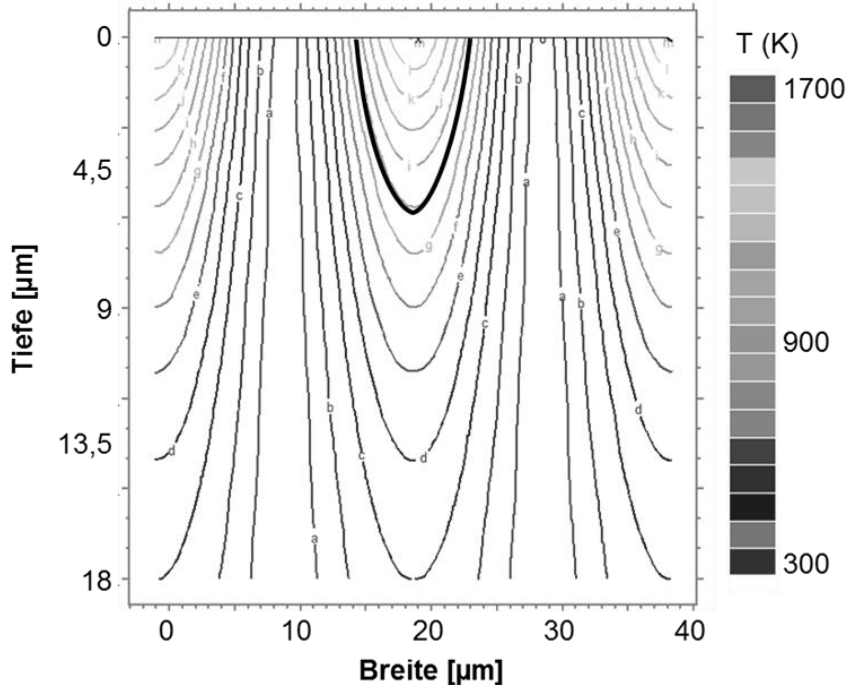


Abb. 4.9 FEM-Simulation der Temperaturverteilung in einem Al_2O_3 Substrat während der Laserstrukturierung mit $4,8 \text{ J/cm}^2$, bei einem Laserpuls und einer Periode (Linienmuster) von $20 \mu\text{m}$. Schwarz markiert ist die Isothermen bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Oberflächenstrukturierung

Bei Fluenzen von $4,8 \text{ J/cm}^2$ ist eine schwach ausgeprägte Linienstruktur erkennbar (Abb. 4.10). Höhere Fluenzen waren mit dem verwendeten System nicht möglich.

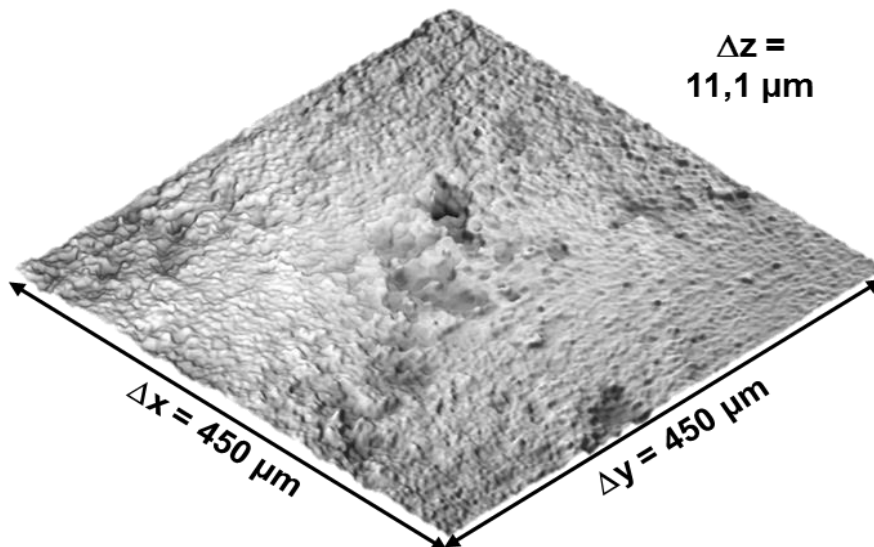


Abb. 4.10 3D-Konfokalmikroskopiebild von Al_2O_3 mit $\lambda = 20 \mu\text{m}$, einer Wellenlänge von 355 nm , $4,8 \text{ J/cm}^2$ und 5 Pulsen strukturiert.

An den Interferenzmaxima ($9,6 \text{ J/cm}^2$) wurde die Schwellfluenz von $8,2 \text{ J/cm}^2$ geringfügig überschritten. Dies führte zu einem geringfügigem Anschmelzen ohne Materialab-

trag bzw. einer Strukturverdichtung durch den zusätzlichen Sinterprozess. Dies wird verstärkt durch die Zunahme der Pulszahl, die zu einer allgemeinen Erhöhung der Substrattemperatur führt.

Aufgrund des Ausbleibens eindeutig sichtbarer Veränderungen in Folge der Strukturierung wurden keine tiefergreifenden Untersuchungen durchgeführt.

4.1.2.3 DLIP von Zirkonoxid

Thermische Simulation

Abb. 4.11 zeigt die thermische Simulation des DLIP-Prozesses mit einer Wellenlänge von 266 nm, einer Strukturperiode von 20 μm und einer Fluenz von 1,2 J/cm^2 . Schwarz markiert ist die Schmelztemperatur von 2983 K. Die Verdampfungstemperatur von 4573 K wird nicht erreicht. Die Tiefe des Schmelzbades reicht 2,8 μm in die Tiefe, bei einer Breite von etwa 8 μm .

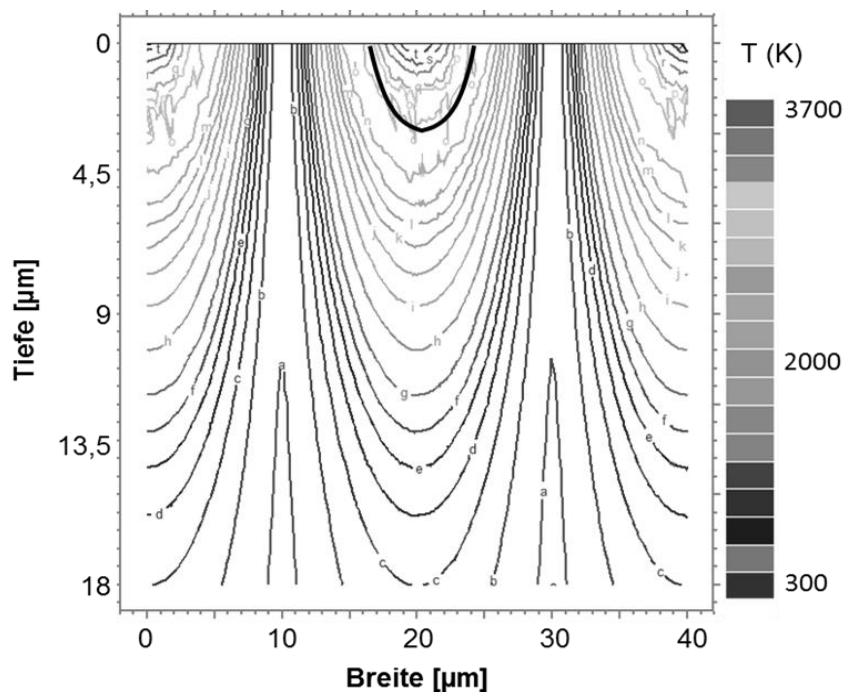


Abb. 4.11 FEM-Simulation der Temperaturverteilung in einem ZrO_2 Substrat während der Laserstrukturierung mit 1,2 J/cm^2 , bei einem Laserpuls und einer Periode (Linienmuster) von 20 μm . Schwarz markiert ist die Schmelztemperatur von 2983 K.

Oberflächenstrukturierung

Abb. 4.12 (a - d) zeigt die Strukturentwicklung bei Laserinterferenzstrukturierung mit einer Wellenlänge von 266 nm bei steigender Laserfluenz. Bei $1,2 \text{ mJ/cm}^2$ werden die Interferenzmaxima aufgeschmolzen, Minima bleiben unverändert (Abb. 4.12 (a)). In den aufgeschmolzenen Bereichen sind bereits erste Risse erkennbar. Poren sind kaum vorhanden. Bei $2,4 \text{ mJ/cm}^2$ ist die Oberfläche komplett geschmolzen (Abb. 4.12 (b)). Risse bilden sich im Bereich der Interferenzminima längs zu diesen und im Bereich der Interferenzmaxima weitgehend senkrecht zur Struktur. Es sind zahlreiche Poren vorhanden, welche sich verstärkt an den Maximapositionen finden. Mit weiter steigender Fluenz gibt es weniger Poren, bis bei $4,8 \text{ mJ/cm}^2$ fast gar keine mehr vorhanden sind.

Bei hexagonalen und kreuzförmigen Strukturen ist eine verstärkte Porenbildung im doppelt bestrahlten Gebiet erkennbar (Abb. 4.12 (e,f)). Zwischen den Strukturen bleibt die Oberfläche unverändert. Die aufgeschmolzenen Bereiche zeigen vergleichbar zu den Linienstrukturen in Abb. 4.12 (a) eine starke Rissbildung. Mit $4,8 \text{ J/cm}^2$ entsteht nach eine vollständig aufgeschmolzene Oberfläche (Abb. 4.12 (g)) Trotz der zu Abb. 4.12 (d) vergleichbaren Laserparameter sind Unterschiede erkennbar. Die Risse sind dichter aneinander und es ist keine so eindeutige Ausrichtung parallel bzw. senkrecht zur Strukturierung erkennbar. Es gibt mehr Poren als bei der vergleichbaren Linienstrukturierung. Diese finden sich besonders entlang von Rissen. Abb. 4.12 (h) zeigt im Vergleich ein strukturiertes Substrat, welches mit einer höheren Sintertemperatur von 1500°C hergestellt worden ist. Bei diesem ist kaum ein Unterschied zwischen Interferenzminima und Maxima erkennbar. Die Rissausbildung ist weniger ausgeprägt, Poren sind jedoch auch vorhanden.

Die Entstehung der Oberflächenveränderungen ist weitgehend auf thermische Effekte zurückzuführen. Die Porenbildung deutet auf ein Entweichen von adsorbierter Feuchtigkeit hin. Das Material wird erwärmt, wodurch adsorbierte Feuchtigkeit gelöst und Poren bis zur Oberfläche gebildet werden. Bei der hohen Fluenz von $4,8 \text{ J/cm}^2$ ist die Oberfläche jedoch länger aufgeschmolzen, als der Wasserdampf zum Entweichen braucht und die Oberfläche kann sich vor Erstarren wieder schließen. Die verstärkte Porenbildung im doppelt bestrahlten Gebiet deutet darauf hin, dass die Wärme beim zweiten Strukturierungsschritt tiefer eindringt als beim ersten, da die reduzierte Porosität die Wärmeleitung vergrößert und beim zweiten Puls tiefergelegene Feuchtigkeit löst.

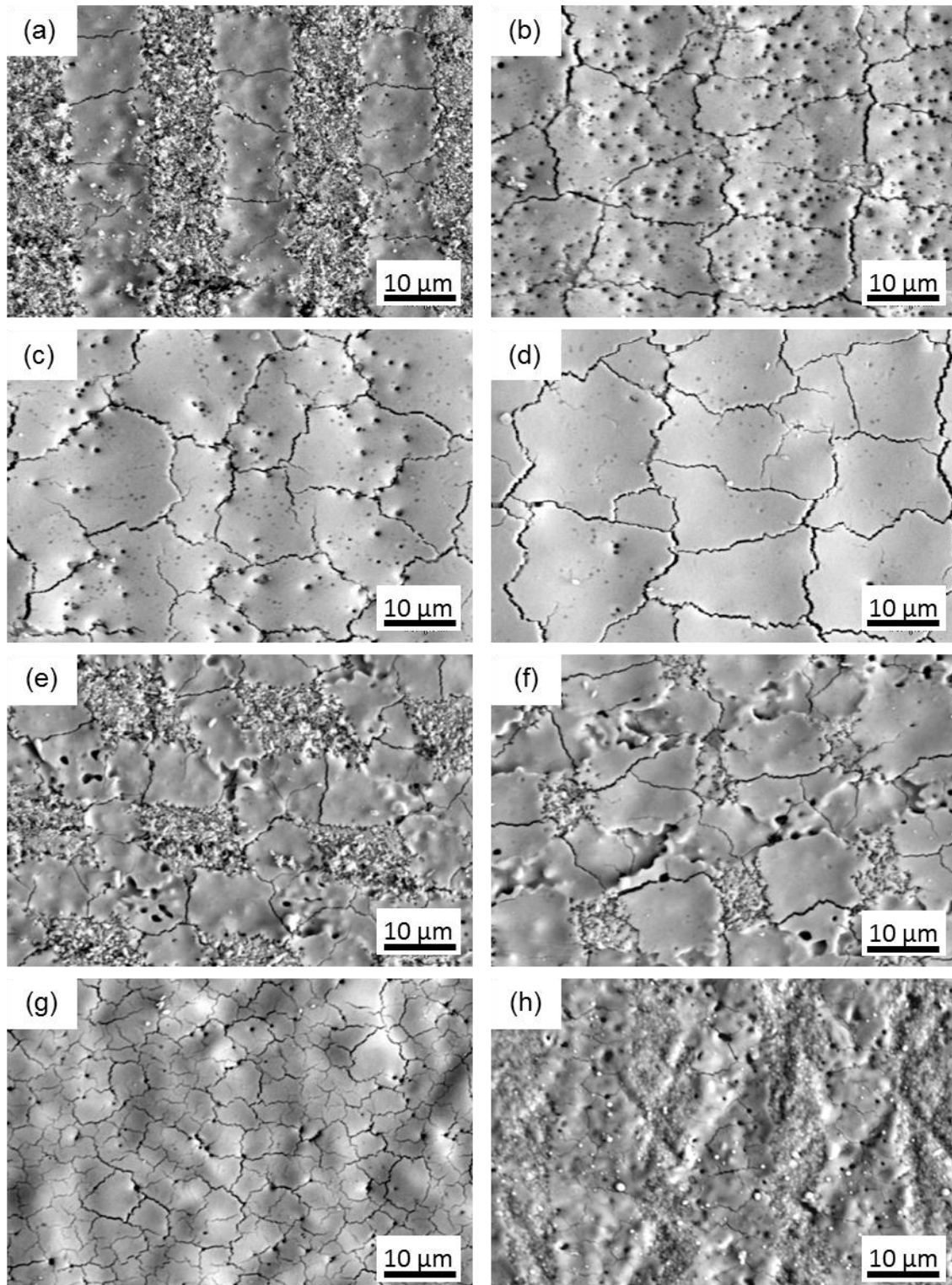


Abb. 4.12 REM-Aufnahmen mit $\lambda = 20 \mu\text{m}$, 1 Puls, 266 nm Wellenlänge, Fluenzen von (a) $1,2 \text{ mJ/cm}^2$, (b) $2,4 \text{ mJ/cm}^2$, (c) $3,6 \text{ mJ/cm}^2$, (d) $4,8 \text{ mJ/cm}^2$ (e) $1,2 \text{ mJ/cm}^2$ Hexagonale Struktur (f) kreuzförmige Struktur $1,2 \text{ mJ/cm}^2$ (g) kreuzförmige Struktur $4,8 \text{ mJ/cm}^2$ (h) Linienstruktur $2,4 \text{ mJ/cm}^2$ Sintertemperatur von 1500°C .

Risse entstehen aufgrund der hohen Sprödigkeit der Keramik in Verbindung mit der thermischen Ausdehnung beim Erwärmen und Abkühlen der Oberflächen. Entlang der Laserinterferenzmaxima findet eine durchgehende Erwärmung statt. Die Risse entstehen beim Abkühlen senkrecht zur Struktur. Bei einer Fluenz von $4,8 \text{ J/cm}^2$ kann davon ausgegangen werden, dass durch den zweiten Puls, nach Drehung der Probe, das ursprünglich vorhandene Rissbild zerstört und um weniger gerichtete Risse erweitert wurde. Die Risse entstehen bereits bei der ersten Strukturierung, die Poren bilden sich erst nach den Rissen.

Eine höhere Sintertemperatur führt zu einer stärkeren Materialverdichtung und geringeren Auswirkungen der thermischen Ausdehnung. Die Porenbildung ist reduziert, da aufgrund der kompakteren Struktur weniger Wasser in das Material eindringen und beim Strukturieren verdampfen kann. Zusammenfassend kann man feststellen, dass es kaum Materialabtrag gibt und die sichtbaren Strukturen allein auf ein Anschmelzen der Oberfläche zurückzuführen sind. Aufgrund der starken Rissbildung ist eine Nutzung solcher Strukturen ausgeschlossen und weitere Untersuchungen lassen keine positiven Ergebnisse erwarten.

Die Breite des simulierten Abtrags (Abb. 4.11) stimmt gut mit dem geschmolzenen Bereich in Abb. 4.12 (a) überein. Materialabtrag durch Verdampfen findet nicht statt. Die Differenz der Oberflächenspannung infolge des thermischen Gradienten mit etwa $340 \text{ K}/\mu\text{m}$ ist zu gering um Schmelzbewegungen zu ermöglichen. Somit wird die Strukturtiefe nur aufgrund von Volumenverlust durch die erhöhte Sintertemperatur erreicht.

4.1.3 Microlensarray-Strukturierung der Keramiken

Es wurden Laserfluenzen (gemessen an der Oberfläche des Microlensarrays) zwischen 230 und 400 mJ/cm^2 genutzt. Die Anzahl der Laserpulse wurde zwischen 1 und 100 variiert.

Die Laserfluenz auf dem Substrat kann mit Hilfe des Strukturdurchmessers abgeschätzt werden: Mit 4444 Punkten pro Quadratcentimeter mit einem Fokusbereich von $21,8 \mu\text{m}$, beträgt die effektive strukturierte Fläche $0,0166 \text{ cm}^2$. Aufgrund der Geometrie des MLA gehen nur 75% der einfallenden Strahlung durch die einzelnen Mikrolinsen und werden auf die Oberfläche fokussiert. Somit entspricht die Laserfluenz auf der MLA-Oberfläche (230 bis 400 mJ/cm^2) $10,2$ bis $17,8 \text{ J/cm}^2$ auf dem Substrat.

Um Strukturen mit unterschiedlichen Geometrien oder kleineren Strukturabständen herzustellen wurde das Substrat durch ein 3D-Achssystem von Aerotech verfahren.

4.1.3.1 MLAS von HAP

MLAS war mit allen getesteten Parametern möglich und es wurden Lochstrukturen in den Fokuspositionen der Mikrolinsen produziert.

Auf den REM Aufnahmen der strukturierten HAP-Substrate (Abb. 4.13) ist zu sehen, dass die Wände der Strukturen in HAP eine raue Oberfläche mit vielen Poren haben und keine erstarnte Schmelze sichtbar ist. Bei 25 Pulsen ist im Umfeld der Bohrung eine dunkle kreisförmige Zone erkennbar.

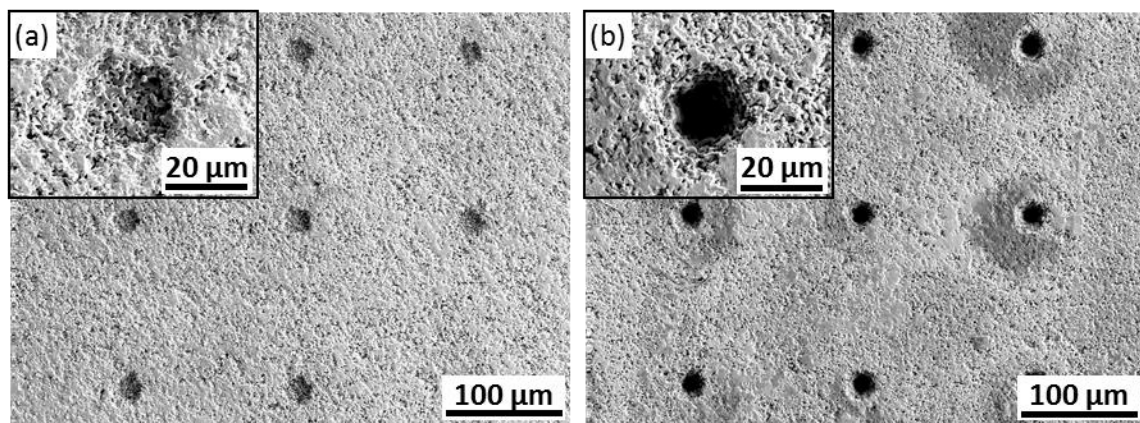


Abb. 4.13 REM-Aufnahmen von Bohrungen auf HAP mit einer Fluenz von $17,8 \text{ J/cm}^2$ und (a) 1 Puls, (b) 25 Pulse.

Die Strukturtiefe für alle getesteten Parameter wurde mittels 3D Konfokalmikroskopie (Abb. 4.14). gemessen. Bereits mit einem einzigen Laserpuls waren Strukturen mit einer maximalen Tiefe von $4 \mu\text{m}$ möglich. Mit einer zunehmenden Anzahl von Laserpulsen, wurden sehr gut definierte Löcher mit zunehmender Strukturtiefe erhalten. Mit einer Laserfluenz von $10,2 \text{ J/cm}^2$ ($18 \mu\text{m}$ bei 100 Pulsen) sind die Strukturiefen geringer als bei $17,8 \text{ J/cm}^2$ ($70 \mu\text{m}$ bei 100 Pulsen).

Die geringen sichtbaren Schmelzabblagerungen lassen sich durch die temperaturabhängigen Veränderungen von HAP (in Abschnitt 4.1.2.1) erklären. Demzufolge finden in HAP zwischen 800 und 1600°C verschiedene Zersetzungsprozesse statt, noch bevor das Material schmilzt. Dadurch bilden sich porenartige Blowholes [RUY95]. Auch ein Abplatzen des Materials durch thermische Spannungen ist möglich.

Bei einer Fluenz von $17,8 \text{ J/cm}^2$ steigt die Strukturtiefe von HAP überproportional an. Bei niedrigerer Energie wird ein kleineres Volumen geschmolzen und weniger Material pro Puls abgetragen. Je höher der Energieeintrag wird, umso größer werden die thermischen Abtragsmechanismen, da besonders die thermischen Spannungen mit höheren Temperaturen zunehmen.

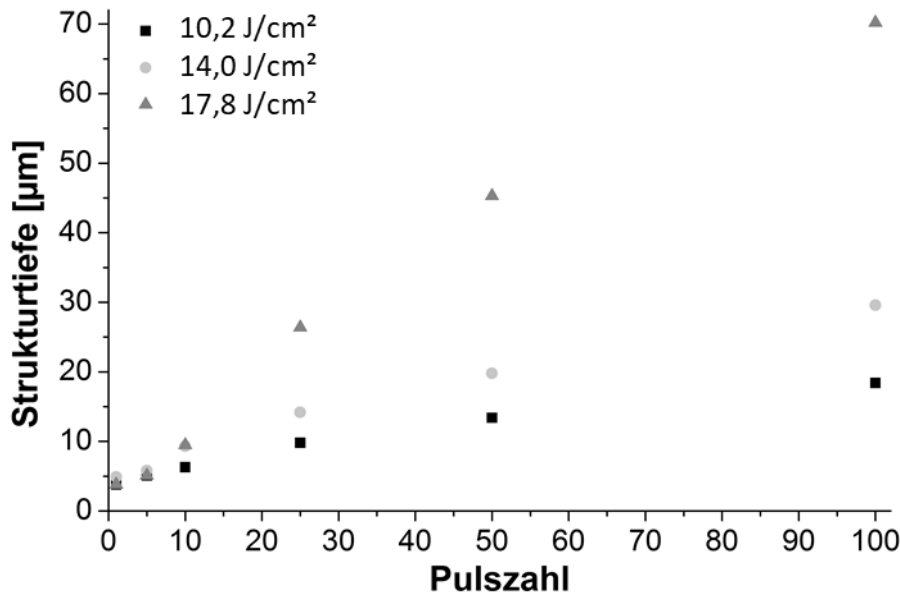


Abb. 4.14 Strukturtiefe der Löcher in HAP hergestellt mit MLAS in Abhängigkeit der Pulszahl für verschiedene Fluenzen.

Eine Wärmeeinflusszone, in Form von dunklen Verfärbungen im REM-Bild sichtbar (Abb. 4.13 (b)), entsteht bei Anwendung mehrerer Pulse, sichtbar durch die Änderung der Farbe im Umfeld der Strukturen. Das ist möglicherweise auf einen geringen Hydroxydverlust zurückzuführen [HOL11]. Auch Ablagerungen des Abtragsprozesses sind möglich. Die bei MLAS eingesetzten Fluenzen sind um ein mindestens vierfaches höher als bei DLIP. Die erreichten Strukturturen erreichen jedoch den 10 fachen Wert (DLIP: 6,2μm bei 20 Pulsen und 2,4 J/cm²; MLAS: 70 μm bei 100 Pulsen und 17,8 J/cm²). Ursache ist das größere Schmelzvolumen aufgrund der höheren Fluenz an den Intensitätsmaxima (Interferenzmaxima beim DLIP, Fokuspunkte beim MLAS) wodurch mehr Material abtragen kann. Hinzu kommt beim DLIP bei großen Fluenzen und Pulszahlen (z.B. ab 20 Pulsen bei 2,4 J/cm², siehe Abb. 4.5) ein Abtrag zwischen den einzelnen Strukturen. Dieser senkt das Oberflächenniveau insgesamt ab und begrenzt die erreichbare Strukturturen bei zunehmender Fluenz oder Pulszahl. Bei MLAS hingegen konnte für die getesteten Parameter kein Abtrag der Oberflächen zwischen den Strukturen festgestellt werden.

Einfluss der MLAS auf das Zellwachstum

Um den Einfluss der Strukturierung auf das Zellwachstum von Osteoblasten zu untersuchen, wurden MLA-Strukturen mit verschiedenen Punktabständen, von 150 μm, 75 μm und 50 μm hergestellt. Um Veränderungen der Oberfläche im Umfeld der Strukturen zu vermeiden, wurde eine geringe Pulszahl von 5 verwendet. Als Laserfluenz wurde die, mit der die größte Strukturturen erzeugt wurde (17,8 J/cm²), gewählt. Auf diesen Proben

wurden von der Universität Bremen Zellkulturtests zur Überlebensfähigkeit von Osteoblasten durchgeführt. Dazu wurden die Proben zunächst 2h bei 180 °C sterilisiert, mit deionisiertem Wasser mit 1 % Antibiotikum gereinigt und anschließend 1h unter ultravioletter Strahlung getrocknet.

Die Proben wurden in Kulturschalen einer Nährlösung eingetaucht und bei 37 °C, 94,5 % Luftfeuchte und 10 % Stickstoff 30 Minuten in einem Inkubator aufbewahrt. Anschließend wurde die Nährlösung entfernt und ein neues Nährmedium welches mit jeweils 30000 Zellen versetzt war zugeführt. Nach 5 Tagen wurde das Zellwachstum bestimmt. Auf allen Proben haben sich die Zellen weiterentwickelt, am stärksten auf der Probe mit einem Strukturabstand von 75 µm, wo 18 % mehr Zellen als bei der Referenz gewachsen sind (Abb. 4.15).

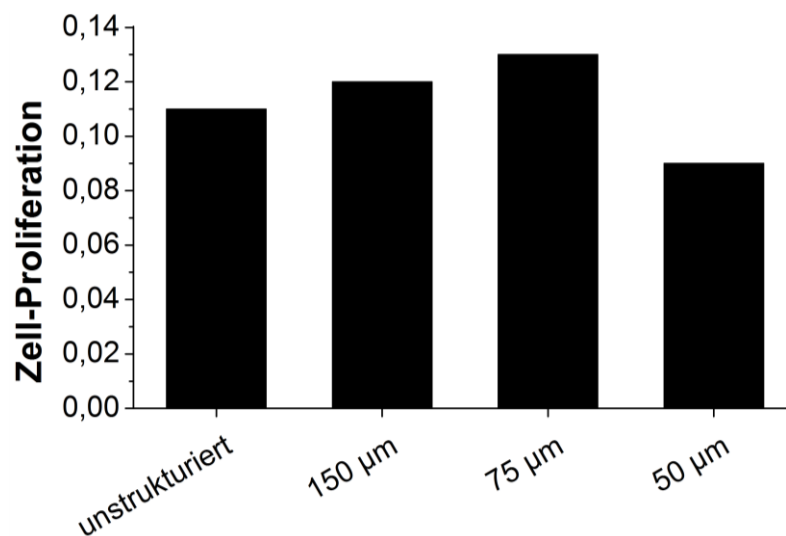


Abb. 4.15 Zellwachstum auf MLA –Strukturierten HAP-Proben (5 Pulse, 17,8 J/cm²) mit Strukturabständen von 150 µm, 75 µm und 50 µm im Vergleich zu einer Referenzprobe nach 5 Tagen.

Abb. 4.16 zeigt die Zellen, die auf einer MLAS-Probe gewachsen sind. Eine Ausrichtung der Zellen ist hierbei zufällig. Die Zellen sind um ein Vielfaches größer, als die hergestellten Strukturen, so dass die Zellen nicht in die Strukturen einwachsen konnten.

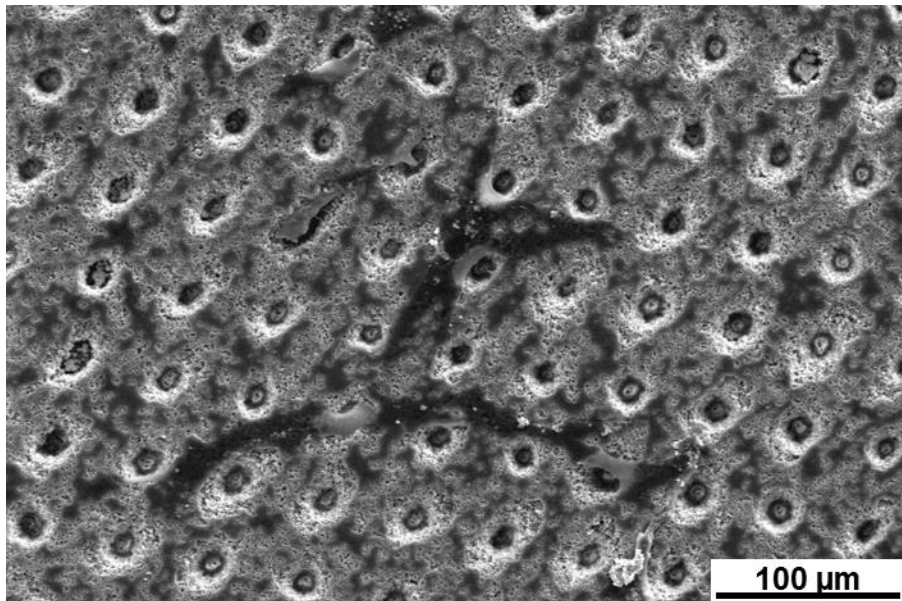


Abb. 4.16 REM-Aufnahmen des Zellwachstums auf einer MLA - strukturierten HAP-Probe mit einem Strukturabstand von 50 µm.

Somit bestimmt der Strukturabstand die Größe der unstrukturierten, glatten Fläche, auf der die Zellen wachsen können. Dabei scheint der Abstand von 75 µm ideal zu sein, groß genug für die Zellen, aber noch genug Strukturen um eine Wirkung zu haben. Diese Wirkung liegt hierbei in der Zunahme der Porosität durch die thermischen Effekte begründet.

4.1.3.2 MLAS von Aluminiumoxid

Oberflächenstrukturierung

Die REM-Aufnahme der strukturierten Al_2O_3 -oberfläche in Abb. 4.17 (a) zeigt, dass keine Risse durch thermische Spannungen erkennbar sind. Die entstandenen Löcher weisen eine mit erstarrter Schmelze bedeckte glatte Oberflächenstruktur auf. Ein geringer Materialaufwurf am Rand der Bohrungen ist in Abb. 4.17 (a, c) zu sehen.

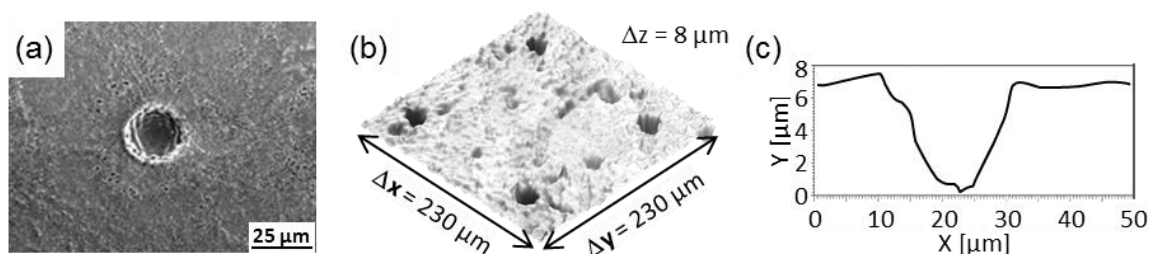


Abb. 4.17 Strukturen auf Al_2O_3 hergestellt mit 50 Pulsen und einer Fluenz von $17,8 \text{ J/cm}^2$ a) REM Bild, b) 3D Konfokalmikroskopbild, c) Oberflächenprofil.

Es gibt einen kreisförmigen Bereich von ca. 20 μm um die Bohrung, in dem sich Poren gebildet haben. Die Strukturentwicklung setzte zwischen zehn und 25 Pulsen ein und die Strukturtiefe konnte bis 100 Pulse kontinuierlich vergrößert werden (Abb. 4.18). Auch die Vergrößerung der Laserfluenz von 10,2 J/cm^2 auf 17,8 J/cm^2 führte zu tieferen Strukturen.

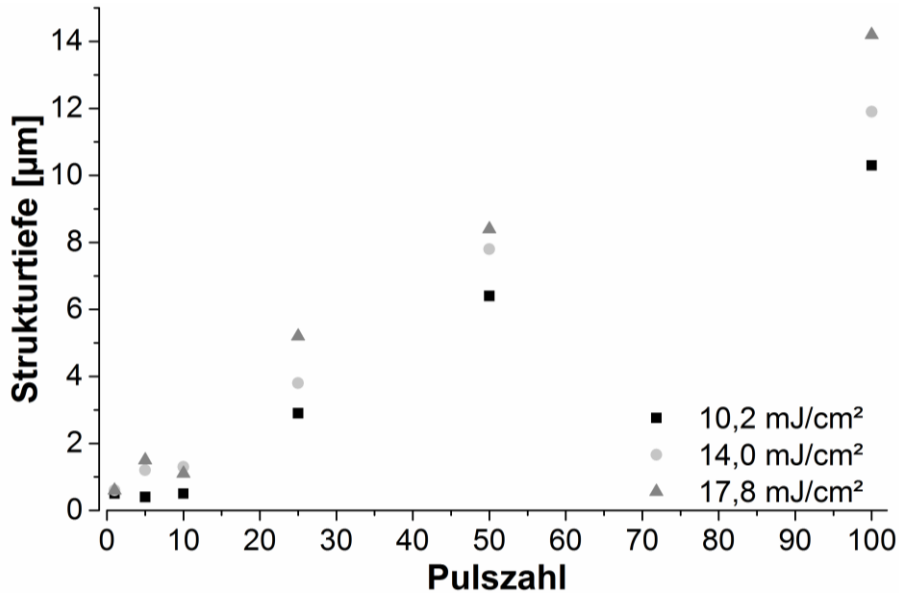


Abb. 4.18 Strukturtiefe der Bohrungen in Al_2O_3 hergestellt mit MLAS in Abhängigkeit der Pulszahl für verschiedene Fluenzen.

Al_2O_3 ist stabil zwischen Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt (2054°C) und es gibt nur eine stabile Phase, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Daher sind keine Phasenumwandlungen zu erwarten, sondern ein direkter Übergang von fest zu flüssig und anschließendem Verdampfen. Die Poren in dem äußeren Kreis sind möglicherweise Ergebnis des Sinterprozesses. Die Al_2O_3 -Proben wurden bei 1000 °C gesintert, was zu einer kompakten, jedoch noch nicht vollständig verdichteten Struktur führt. Das Material innerhalb dieses Kreises erreicht Temperaturen nahe der Schmelztemperatur, die die ursprüngliche Sintertemperatur übersteigen und das Material weiter verdichten, so dass an der Außengrenze das fehlende Volumen durch Poren sichtbar wird. Ebenfalls ist denkbar, dass in der porösen Keramik adsorbiertes Wasser beim Erhitzen entweicht und diese Poren zurücklässt. Die tieferen Strukturen bei Vergrößerung der Laserfluenz von 10,2 J/cm^2 auf 17,8 J/cm^2 lassen sich durch das größere Schmelzvolumen und den dadurch bedingten stärkeren Materialabtrag erklären. Durch einen Schmelzpunkt von 2054°C und einen Verdampfungspunkt von 2977°C sind sehr hohe Temperaturen für die Strukturentwicklung notwendig. Die große Wärmeleitfähigkeit ermöglicht eine Diffusion der eingebrachten Wärme in das Material. Dies reduziert die maximal erreichte Strukturtiefe auf 14 μm .

Tribologische Untersuchungen an MLA strukturierten Al₂O₃ Proben:

Die tribologischen Eigenschaften der MLAS Proben wurden mittels eines Nanotribometers untersucht. Es wurden die in Tabelle 6 genannten Einstellungen verwendet.

Tabelle 6 Übersicht der verwendeten Einstellungen bei den tribologischen Messungen

Parameter	Al ₂ O ₃ gegen Al ₂ O ₃
Radius	2,5 mm
Lineargeschwindigkeit	1 cm/s
Normalkraft	500 mN
Distanz	100 m
Kugeldurchmesser	2,0 mm
Umgebungstemperatur	18°C
Umgebungsmedium	Luft

Die tribologischen Tests wurden an Al₂O₃-Proben mit drei verschiedenen Strukturabständen (50 µm, 75 µm und 150 µm) durchgeführt. Die 8 µm tiefen Strukturen wurden mit 17,8 mJ/cm² und 50 Pulsen hergestellt. Die Untersuchungen ergaben, dass sowohl Abnahme als auch Erhöhung des Reibungskoeffizienten in Bezug auf die Referenzprobe möglich sind (Abb. 4.19).

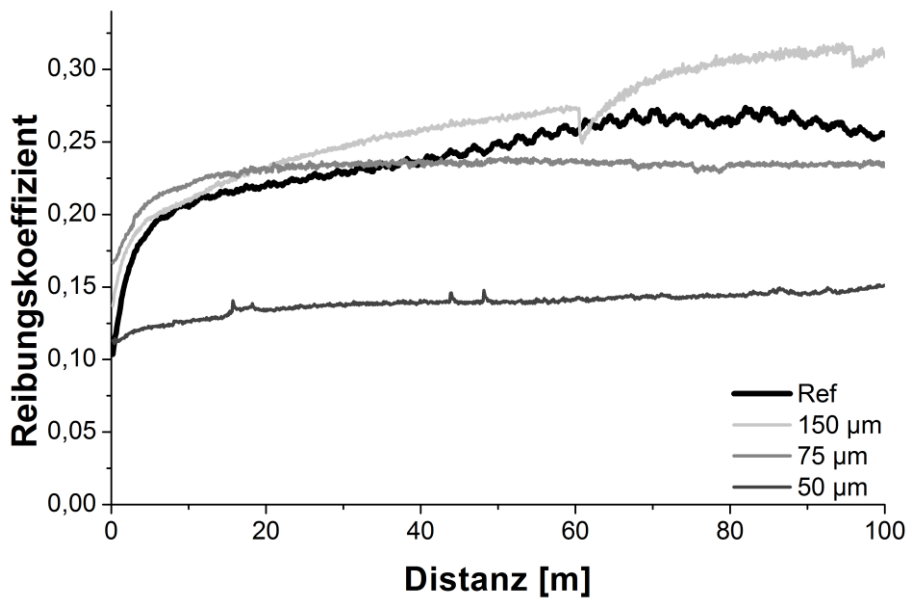


Abb. 4.19 Reibungskoeffizient einer Paarung Al₂O₃ gegen Al₂O₃ bei einer Messung über 100 m.

Die Geometrie mit der geringsten Strukturdichte (150 µm) hat einen erhöhten Reibungskoeffizienten, wohingegen Proben mit höheren Dichten niedrigere Werte zeigen. Je kleiner der Lochabstand ist, desto größer ist der Reibungskoeffizient. In Abb. 4.20 (a)

ist eine Oberfläche nach der tribologischen Untersuchung abgebildet. In Abb. 4.20 (b) im Profil 1 erkennt man eine Oberflächenerhöhung im Bereich der Reibspur, die zeigt, dass sich dort eine Schicht (ca. 2 µm dick) aus feingeriebenen Abriebpartikeln abgelagert hat. Im Profil 2 wird sichtbar, dass die Löcher in der Abriebzone flacher sind, was auf eine Aufnahme von Abriebpartikeln schließen lässt. Die Breite der Reibungsspur auf den strukturierten Proben beträgt 80 bis 100 µm. Der Abtragsdurchmesser auf der Kugel liegt in der gleichen Größenordnung.

Das Vorhandensein von Löchern verringert die Kontaktfläche zwischen den Reibpartnern, was zu einer Verringerung der Oberflächenadhäsionskräfte führt. Je höher die Anzahl der Löcher ist, desto geringer sind die Haftkräfte. So reduziert sich bei Strukturdurchmessern von 21,8 µm die Kontaktfläche um 14,9, 6,6 und 1,7 % bei Strukturabständen von 50, 75 und 150 µm.

Somit beträgt der auf die Oberfläche wirkende Druck:

$$p = \frac{F}{A}$$

4.3

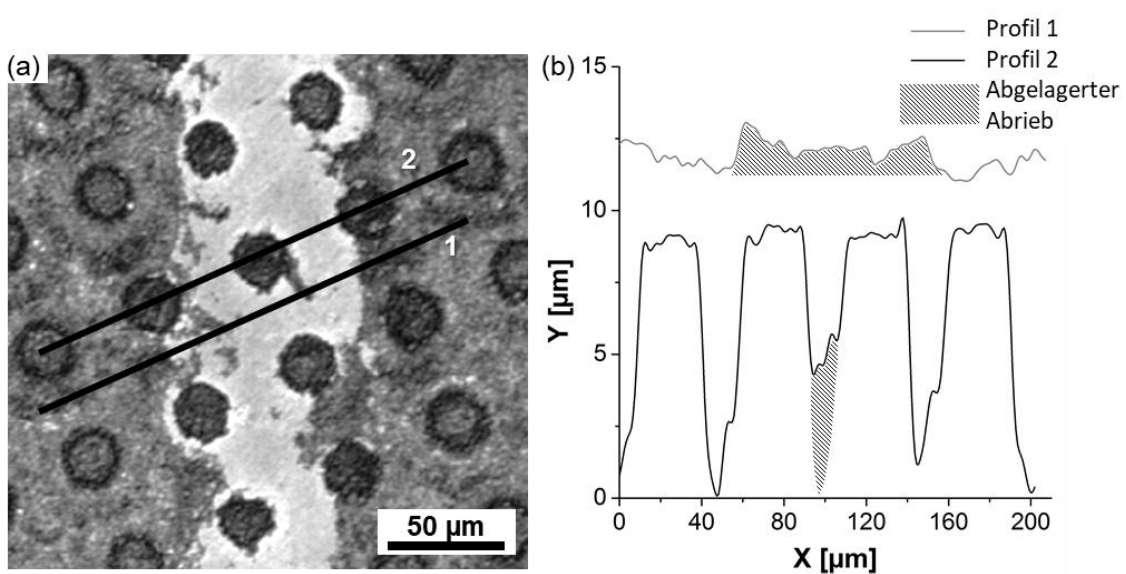


Abb. 4.20 Al₂O₃-Oberflächen nach der tribologischen Untersuchung: Der Strukturabstand der Löcher betrug 50 µm (a) konfokalmikroskopische Aufnahme der Oberfläche, (b) Oberflächenprofil an den in (a) gekennzeichneten Stellen.

Mit einer Normalkraft von 500 mN und einer Kontaktfläche von 7,854x10⁻⁹m² beträgt der Flächendruck für eine unstrukturierte Probe somit 63 MPa. Aufgrund der verschiedenen großen Strukturabstände verändert sich die Kontaktfläche in Abhängigkeit vom Strukturabstand. Bei großem Abstand wird die Kontaktfläche kaum verringert (1,7 % bei 150 µm Abstand). Ein Strukturabstand von 50 µm reduziert die Kontaktfläche um 14,9 %, was

zum einen die Haftkräfte reduziert, gleichzeitig aber auch den Druck um 17,5 % erhöht. Dies bewirkt ein feines Zermahlen der Abriebprodukte, die sich wie in Abb. 4.20 sichtbar als bis zu 2 µm dicke Schicht auf dem Substrat ablagern. Diese Schicht wirkt möglicherweise als Schmierschicht. Größere Verschleißpartikel, die die Reibung vergrößern könnten, werden in den Vertiefungen aufgefangen und so von der Kontaktfläche entfernt. Im Profil 2 wird sichtbar, dass die Löcher in der Abriebzone flacher sind, was auf eine Aufnahme von Abriebpartikel schließen lässt.

Bei großen Strukturabständen ist zeitweise keine Bohrung in der Kontaktfläche, die Haftfläche also im Durchschnitt nur minimal geringer (1,7 %) und auch der Flächendruck nur leicht erhöht (1,7 %). Das führt zu einer weniger verdichteten Abriebpartikelschicht. Grobe Abriebpartikel können kaum in den Vertiefungen aufgenommen werden und erhöhen die Reibung.

Espito et al. ermittelte Reibungskoeffizienten für Al_2O_3 Paare mit 0,2, der vergleichbar zu den in dieser Arbeit ermittelten Werten ist [ESP98]. Auch Esposito et al. hat in seinen Untersuchungen die Anwesenheit einer sehr feinen verdichteten Schicht von Abriebpartikeln nachgewiesen, die ähnlich einem Schmiermittel die Reibung verringert.

4.1.3.3 MLAS von Zirkonoxidsubstraten

Bis zur Anwendung von etwa 10 Laserpulsen ist kein Materialabtrag zu beobachten. Nur eine Oberflächenglättung und eine Farbverschiebung durch das geschmolzene Material sind teilweise sichtbar. In Abb. 4.21 ist ersichtlich, dass mit 100 Laserpulsen gut definierte Löcher in ZrO_2 entstehen.

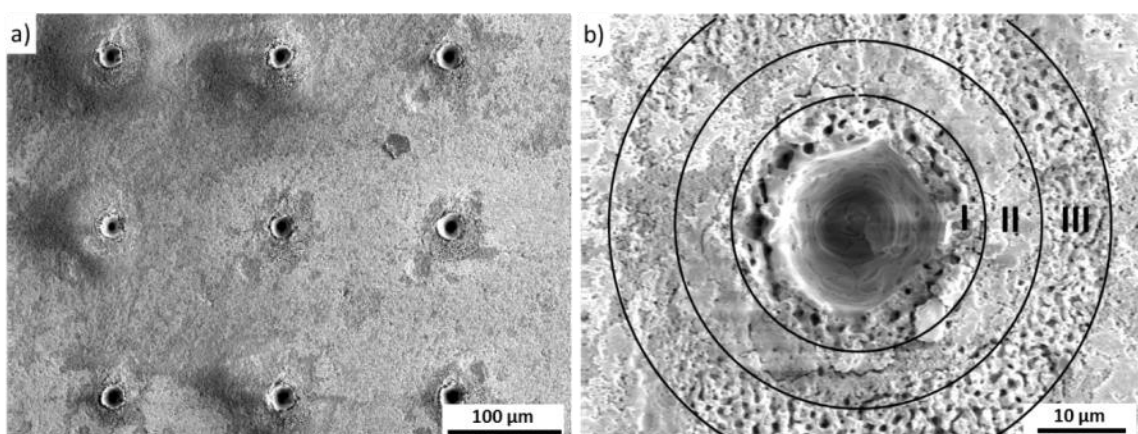


Abb. 4.21 REM-Aufnahmen von Strukturen auf ZrO_2 -Proben mit 100 Pulsen und einer Laserfluenz von $17,8 \text{ J/cm}^2$ a) Übersichtsaufnahme, b) Einzelheiten einer Bohrung, mit den unterschiedlichen Wärmeeinflusszonen: I: viele und große Poren; II: weniger Poren, aber einige Risse; III: Anzahl von Poren nimmt wieder zu.

Die Innenwände der Strukturen sind mit erstarrtem Material bedeckt, so dass sich eine sehr glatte Oberfläche entwickelt. Bis zum Umkreis von 25 μm um die Strukturen ist eine wärmebeeinflusste Zone erkennbar. Diese Zone kann in drei Abschnitte eingeteilt werden (Abb. 4.21 (b)): Im innersten Teil I sind sehr viele und große Poren vorhanden. Die nächste Zone II hat weniger Poren, dafür sind einige Risse sichtbar. Im Bereich III hat die Anzahl der Poren wieder zugenommen.

Die Strukturbildung startet auf ZrO_2 zwischen 10 und 25 Pulsen (Abb. 4.22). Mit einer zunehmenden Anzahl von Laserpulsen, können sehr gut definierte Löcher mit zunehmender Strukturtiefe erhalten werden. Mit einer Laserfluenz von $10,2 \text{ J/cm}^2$ ist die maximale Strukturtiefe geringer (maximal $17 \mu\text{m}$) als bei einer Fluenz von $17,8 \text{ J/cm}^2$ (maximal $27 \mu\text{m}$).

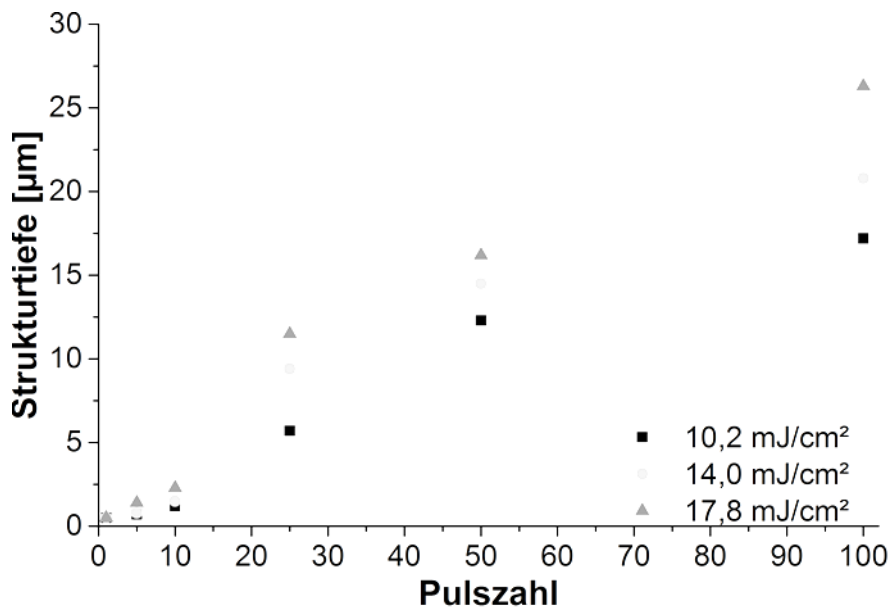


Abb. 4.22 Tiefe der Löcher in ZrO_2 -Substraten für zunehmende Pulszahl und verschiedene Laserfluenzen zwischen 230 mJ/cm^2 und 400 mJ/cm^2 .

In der wärmebeeinflussten Zone wirken verschiedene thermische Effekte, wie thermischer Stress und Phasenumwandlungen (Abb. 4.21 (b)). Für ZrO_2 gibt es verschiedene Phasenumwandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur, welche eine Änderung der Dichte mit sich bringen [WAN04]. Bei Raumtemperatur hat ZrO_2 eine monokline Struktur ($\alpha\text{-ZrO}_2$), die sich bei 1478 K in eine Tetragonale Struktur ($\beta\text{-ZrO}_2$) umwandelt und bei 1798 K in eine kubische Phase ($\gamma\text{-ZrO}_2$) übergeht. Diese Phasenänderungen bringen Änderungen der Dichte von 5.68 zu 5.86 und 5.92 g/cm^3 mit sich. In Abhängigkeit von erreichter Temperatur und Abkühlgeschwindigkeit können diese Phasenänderungen und die damit verbundenen Volumenänderungen bestehen bleiben und Materialfehlstellen zurücklassen.

Der innerste Teil erreicht die höchste Temperatur nahe dem Schmelzpunkt der Keramik. Dort bleibt nach rascher Abkühlung eine andere Phase mit größerer Dichte bestehen. In Zone II gibt es kaum Poren, dafür aber Risse. Die Ursache ist ein unterschiedliches Ausdehnungsverhalten durch die verschiedenen Phasen und wirkende Temperaturen in Zone I und III was zu thermischen Spannungen und in Folge zu Rissen führt [WEI10]. Jedoch ist in Zone III die Porendichte wieder erhöht. Dies könnte ein Ergebnis der thermischen Ausdehnung und der folgenden Kontraktion mit zurückbleibenden Poren sein.

Der Anstieg der maximalen Strukturtiefe (Abb. 4.22) mit Zunahme der Laserfluenz von $10,2 \text{ J/cm}^2$ auf $17,8 \text{ J/cm}^2$ hat die Ursache in dem größeren Materialvolumen, welches aufgrund der höheren Intensität aufgeschmolzen wird. Somit kann pro Puls mehr Material abgetragen werden. Bei niedrigeren Fluenzen sind die Unterschiede zwischen Strukturturen der verschiedenen Materialien viel kleiner im Vergleich zu einer größeren Fluenz von $17,8 \text{ J/cm}^2$.

Im Vergleich zu den anderen Keramiken hat HAP tiefere (bis $70 \mu\text{m}$) und Al_2O_3 flachere Strukturen (bis $14 \mu\text{m}$). Es werden durchschnittliche Abtragsraten von 700 bzw. 140 nm/Puls für HAP bzw. Al_2O_3 erreicht. Diese Unterschiede können durch die thermische Diffusionslänge $l(\tau)$ (Formel 4.1) erklärt werden. Ein Vergleich der Strukturtiefe und der thermischen Diffusionslängen (Tabelle 5) zeigt, dass die kleinste Diffusionslänge für HAP (136 nm) mit der größten Strukturtiefe korreliert. Die absorbierte Laserintensität in Al_2O_3 (thermische Diffusionslänge beträgt 556 nm) wird im Vergleich zu HAP über ein größeres Volumen verteilt, was zu niedrigeren Temperaturen und geringerem Materialabtrag führt. Die thermische Diffusionslänge von Al_2O_3 ist etwa viermal so groß, wie die von ZrO_2 . Die erreichbare Strukturtiefe von HAP beträgt das Fünffache. Der geringe Unterschied kann durch zusätzliche strukturvertiefende Prozesse wie Abplatzungen in Folge von Rissen erklärt werden.

Tribologische Charakterisierung von Zirkonoxidsubstraten

Die tribologischen Eigenschaften der MLAS Proben mit Strukturabständen von 50 μm , 75 μm und 150 μm wurden mittels der in Tabelle 7 genannten Einstellungen ermittelt. Die 15 μm tiefen Strukturen wurden mit 17,8 mJ/cm^2 und 50 Pulsen hergestellt.

Tabelle 7 Übersicht der verwendeten Einstellungen bei den tribologischen Messungen.

Parameter	ZrO ₂ gegen Al ₂ O ₃
Radius	1,6 mm
Lineargeschwindigkeit	2 cm/s
Normalkraft	500 mN
Distanz	400 m
Kugeldurchmesser	2,0 mm
Umgebungstemperatur	18°C
Umgebungsmedium	Luft

Abb. 4.23 zeigt die tribologische Messung des Reibungskoeffizienten mit einer Al₂O₃-Kugel auf einer ZrO₂-Oberfläche. Unstrukturiert steigt der Reibungskoeffizient von 0,12 bis 0,20 an, wobei ab ca. 200 m kaum noch eine Änderung erkennbar ist.

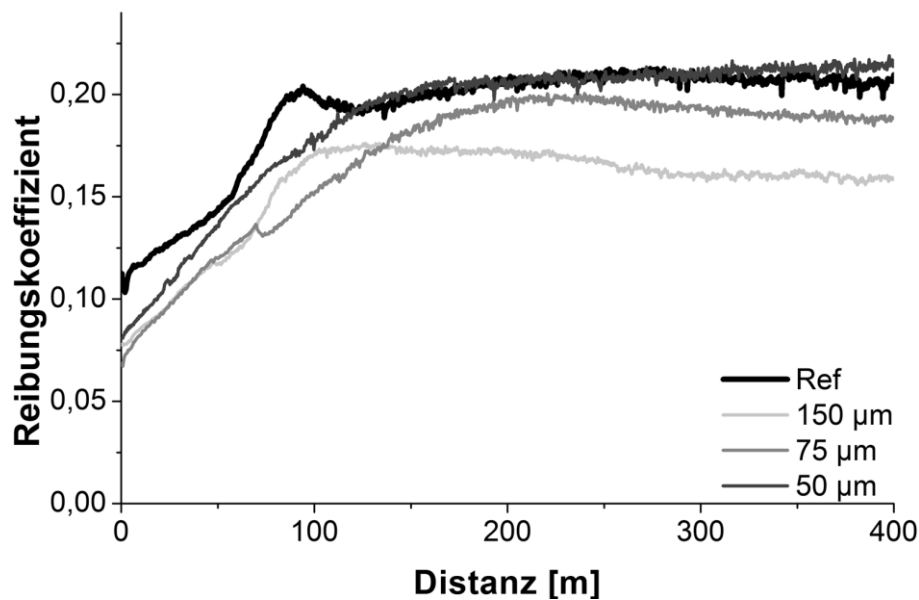


Abb. 4.23 Reibungskoeffizient bei einer Paarung von ZrO₂ gegen Al₂O₃ bei einer Messung über 400 m.

Der Startwert der strukturierten Substrate ist etwa 25 % niedriger, steigt dann aber ebenfalls an. Dabei erreicht die Struktur mit 50 μm ab 120 m Reibwerte ähnlich der Referenz und steigt dann weiter bis 0,21 an. Für die größeren Strukturabstände gibt es jeweils einen Anstieg des Reibungskoeffizienten bis zu einem Maximum.

Bei einem Strukturabstand mit 150 μm liegt dieses Maximum von 0,17 etwa bei einer Strecke von 110 m, bei 75 μm Strukturabstand ist das Maximum von 0,19 erst bei 230 m. Anschließend wird der Reibungskoeffizient wieder geringer und sinkt für Strukturabstände von 150 μm auf 0,15 und für 75 μm auf 0,18. In Abb. 4.24 ist eine Oberfläche nach der tribologischen Untersuchung abgebildet. Im Profil 1 ist erkennbar, dass die Oberfläche des Substrates an der Kontaktspur ca. 3 μm abgetragen wurde, bei einer unstrukturierten Probe hingegen wurden 8 μm erreicht. Im Profil 2 sind die Bohrungen in der Abriebzone nicht mehr erkennbar. Die Breite der Reibspur auf den strukturierten Proben beträgt ca. 120 μm .

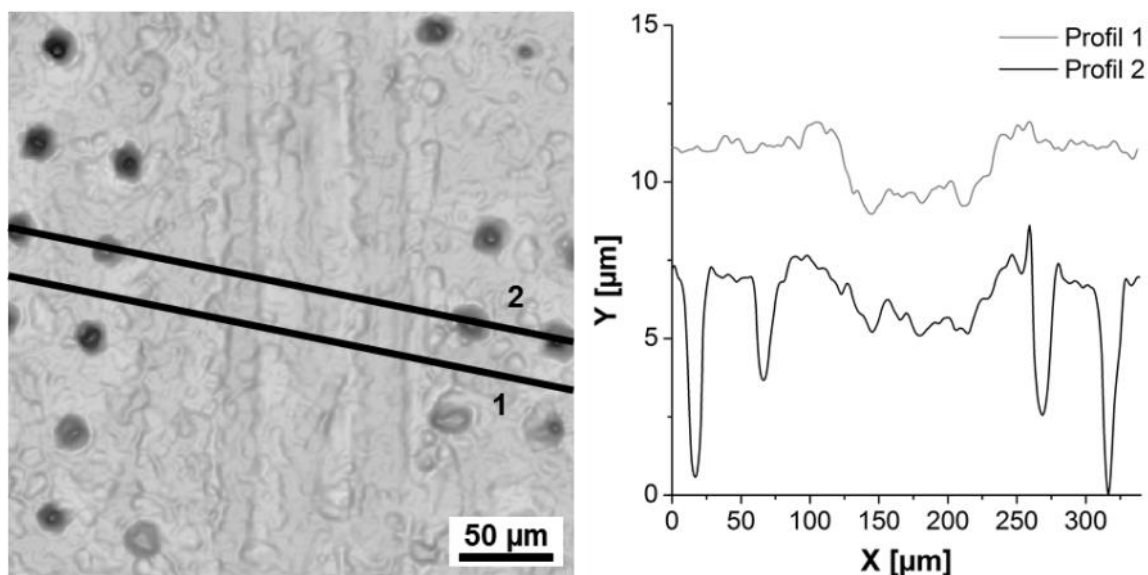


Abb. 4.24 ZrO_2 -Oberflächen nach der tribologischen Untersuchung Der Strukturabstand der Löcher betrug 50 μm (a) Konfokalmikroskopische Aufnahme der Oberfläche, (b) Oberflächenprofil an den in (a) gekennzeichneten Stellen.

Espitos et al. berichtet über ähnliche Messungen zwischen ZrO_2 und Al_2O_3 [ESP98]. Dort sind die Reibwerte (0,15) in ähnlicher Größenordnung wie in dieser Arbeit. Es wird aber auch gezeigt, dass die Messungen mit hohen Verschleißraten verbunden sind.

Al_2O_3 hat eine größere Härte (2,0 GPa) als ZrO_2 (1,4 GPa). Das bedeutet bei beiden Materialien als Reibpartner, dass ZrO_2 schneller als Al_2O_3 verschleißt.

Da alle strukturierten Proben einen niedrigeren Startwert als die unstrukturierte Probe haben, scheint der Strukturabstand zunächst nicht die entscheidende Rolle zu spielen.

Es ist wahrscheinlich, dass die thermischen Effekte der Laserstrukturierung die gesamte Oberfläche beeinflussen. Möglicherweise wird die Keramik durch die Wärmeeinwirkung zusätzlich verdichtet und der Reibkoeffizient dadurch verringert. Chin et al. und Aboras et al. zeigten, dass mit steigender Sinter Temperatur die Härte von ZrO_2 zunimmt [CHI14; ABO15]. Der Strukturierungsprozess erhöht demzufolge Materialhärte im Umkreis der Bohrungen. Somit wird der Verschleiß durch die erhöhte Härte verringert. Das wird auch durch die verringerte Verschleißtiefe von $3\ \mu\text{m}$ der Probe in Abb. 4.24 gegenüber einer unstrukturierten Probe mit $8\ \mu\text{m}$ deutlich.

Die Strukturierung verringert die Kontaktfläche zwischen den Reibpartnern, was zu einer Verringerung der Oberflächenadhäsionskräfte führt. Je höher die Anzahl der Löcher ist, desto geringer sind die Haftkräfte. So reduziert sich die Kontaktfläche um 14,9; 6,6 und 1,7 % für Strukturabstände von 50, 75 und $150\ \mu\text{m}$. Jedoch erhöht sich gleichzeitig der wirkende Flächendruck. Mit einer Normalkraft von 500 mN und einer Kontaktfläche von $1,13 \times 10^{-8}\text{m}^2$ beträgt der Flächendruck nach Formel 4.3 für eine unstrukturierte Probe somit 4,4 MPa. Für die strukturierten Proben steigt dieser Wert um und 17,6; 7,1 und 1,7 % (50, 75 und $150\ \mu\text{m}$).

Da die Ausgangstiefe der Löcher größer als die Abriebtiefe ist, müssen diese Vertiefungen komplett mit Abriebmaterial aufgefüllt worden sein. Al_2O_3 -Partikel können zu einer Art Schmierschicht verdichtet werden, wie in Abschnitt 4.1.3.2 erläutert ist. Scheinbar wird dieser Abrieb jedoch in den Bohrungen aufgefangen. Dies könnte auch die Maxima in den einzelnen Kurven erklären: Dort sind die Bohrungen vollständig gefüllt. Das ist bei einem Strukturabstand von $150\ \mu\text{m}$, mit den wenigsten Bohrungen pro Fläche bereits bei 110 m der Fall, bei einem Strukturabstand von $75\ \mu\text{m}$ bei 230 m und bei $50\ \mu\text{m}$ möglicherweise gegen Ende der Messung bei 400 m. Nach Erreichen der vollständigen Füllung dienen die gefüllten Bohrungen als Schmiermittelreservoir und der Reibungskoeffizient sinkt wieder. Da dieser Prozess bei einem Strukturabstand von $150\ \mu\text{m}$ am frühesten startet, ist hier der Effekt am größten und der Reibungskoeffizient am Ende am geringsten.

4.2 ERGEBNISSE DER STRUKTURIERUNG DER TRANSPARENTE LEITFÄHIGEN OXIDE

Auf den leitfähigen Oxiden sollen Strukturen im Bereich von Submikrometern bis einige Mikrometer erzeugt werden. Aufgrund der Fokusdurchmesser der Mikrolinsen mit 22 μm war hier MLAS nicht erfolgversprechend. Daher wurde zunächst die Ablationsschwelle der einzelnen Materialien bestimmt und anschließend die Strukturierbarkeit der einzelnen Materialien mittels DLIP untersucht.

4.2.1 Bestimmung der Ablationsschwellen

Mit Einzelpulsabtragsversuchen wurden die charakteristischen Laserbearbeitungseigenschaften der Dünnschichten in Abhängigkeit von der verwendeten Laserwellenlänge untersucht, um die für die Laserinterferenzversuche nötige Fluenz abzuschätzen. Wie in Abb. 4.25 zu sehen, ist für alle verwendeten Dünnschichten nur eine Bearbeitung im UV-Bereich möglich, da die Transmission im sichtbaren Bereich stark zunimmt. Ebenso wird deutlich, dass die Strukturierung von PEDOT:PSS, ein häufig als leitfähige Elektrode verwendetes Material, nicht laserstrukturiert werden kann. Dessen Transmission beträgt im gesamten abgebildeten Spektrum über 90 %. Für die Zinkoxid (ZnO) Schichten sind die UV-Wellenlängen 266 und 355 nm durch geringe Transmission bzw. eine gute Absorption geeignet [FAY10].

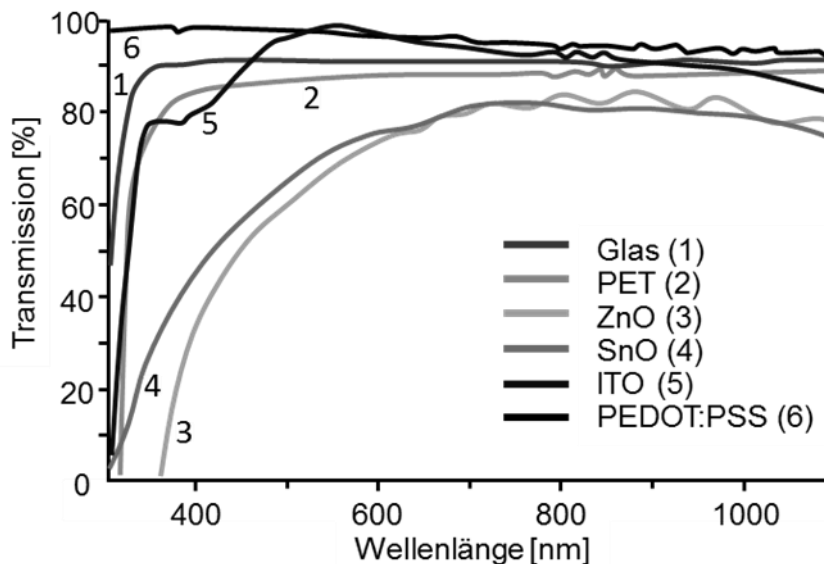


Abb. 4.25 Transmissionspektren verschiedener Dünnschichten ZnO (1 μm dick), SnO (1 μm dick), ITO (125 nm dick), PEDOT:PSS (100 nm) sowie der Grundsubstrate PET und Glas [SCH10].

Für ITO ist die Bearbeitung mit 266 nm günstiger, da die Transmission von 5 % bei 266 nm auf über 70 % bei 355 nm ansteigt [LEG08]. Um das Parameterfeld für die

Strukturierungsuntersuchungen besser planen zu können wurde die minimal nötige Fluenz mittels Abtragssversuchen bestimmt (siehe Abschnitt 3.2.2). Abb. 4.26 zeigt die Bestimmung des quadrierten Abtragsdurchmessers gegenüber der einwirkenden logarithmierten Laserenergie. Die resultierenden Ablationsschwellen sind in Tabelle 8 aufgelistet.

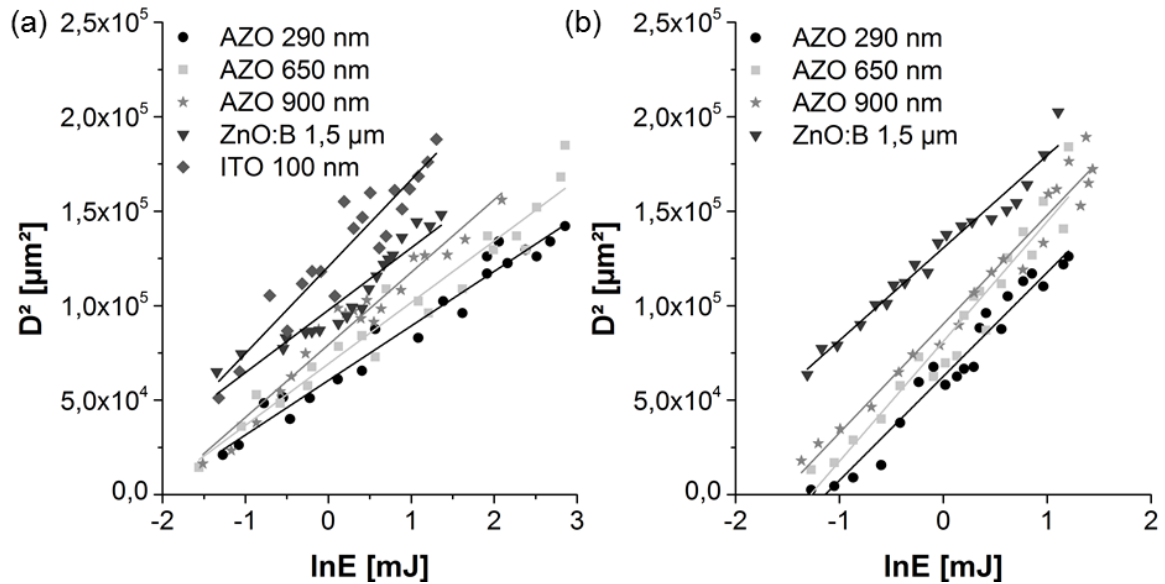


Abb. 4.26 Bestimmung der Ablationsschwelle: Entwicklung des quadrierten Abtragsdurchmessers gegenüber der einwirkenden Energie a) für eine Wellenlänge von 266 nm (b) für eine Wellenlänge von 355 nm.

Die Ablationsschwelle ist aufgrund der geringeren Absorption bei 355 nm für alle untersuchten Schichten, außer ZnO:B, bei dieser Wellenlänge größer. ITO konnte bei Verwendung einer Wellenlänge von 355 nm bis zu einer Fluenz von 2 J/cm² nicht abgetragen werden. ZnO:B hat für 355 nm eine niedrigere Ablationsschwelle als bei 266 nm. Das ist aufgrund der höheren Photonenenergie der kürzeren Wellenlänge zunächst unerwartet.

Tabelle 8 Übersicht der ermittelten Ablationsschwellen der verwendeten Schichten.

Material	AZO			ZnO:B	ITO
	290 nm	650 nm	900 nm		
Schichtdicke	290 nm	650 nm	900 nm	1,5 µm	100 nm
$\lambda = 266 \text{ nm}$	270 mJ/cm ²	230 mJ/cm ²	210 mJ/cm ²	100 mJ/cm ²	100 mJ/cm ²
$\lambda = 355 \text{ nm}$	370 mJ/cm ²	280 mJ/cm ²	230 mJ/cm ²	90 mJ/cm ²	>2 J/cm ²

Singh et al. bestätigten dieses Ergebnis. Sie zeigten, dass sich die Absorption von ZnO von 0,18 % bei einer Wellenlänge von 266 nm auf 0,27% bei einer Wellenlänge von 355 nm erhöht [SIN15]. Eine mögliche Ursache ist die Übereinstimmung der genutzten

Wellenlänge und der Energie der Bandlücke von 3,3 eV (Photonenenergie für $\lambda = 376$ nm) [YIL05; DEB13]. Diese Energie des Bandgaps kann sich in Abhängigkeit von der Korngröße noch weiter der verwendeten Wellenlänge von 355 nm annähern [DEB13].

Die verfügbare Laserpulsenergie ist bei einer Wellenlänge von 355 nm dreimal höher als bei 266 nm (650 bzw. 200 mJ), da die Umwandlung der 3. Harmonischen bei 355 nm effizienter ist, als die der 4. Harmonischen bei 266 nm. Aufgrund der vergleichsweise geringeren Unterschiede der Ablationsschwellen, wurde die Wellenlänge von 355 nm für die weiteren Untersuchungen genutzt. Damit werden höhere Verarbeitungsgeschwindigkeiten möglich.

4.2.2 Strukturierung von Aluminiumdotiertem Zinkoxid (AZO)

Thermische Simulation der Strukturierung der AZO Substrate

In Abb. 4.27 ist beispielhaft die simulierte Temperaturverteilung innerhalb einer 650 nm dicken AZO-Schicht auf einem Glasträger zum Zeitpunkt der maximalen Oberflächentemperatur (ca. 4 ns nach dem Pulsmaximum) dargestellt. Das mathematische Modell wurde in Abschnitt 3.4 vorgestellt.

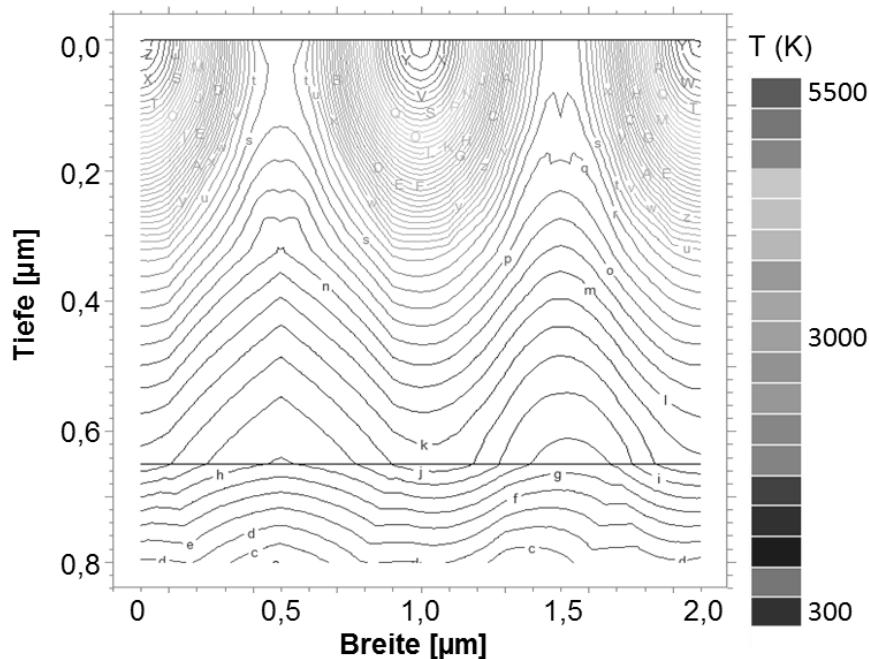


Abb. 4.27 FEM-Simulation der Temperaturverteilung in einer 650 nm dicken AZO-Schicht während der Laserstrukturierung mit 776 mJ/cm^2 , bei einem Laserpuls und einer $\lambda = 1 \text{ µm}$.

Für die gewählten Parameter treten an der Grenzfläche AZO/Glas Temperaturen von bis zu 2000 K auf. Diese Temperaturen liegen über dem Schmelzpunkt der verwendeten Gläser (1873 K). Temperaturen über dem Schmelzpunkt auf der gesamten Oberfläche

der AZO-Schicht (2248 K) lassen vermuten, dass sich keine Interferenzstrukturen ausbilden würden. Daher sind für die Strukturierungsexperimente geringere Laserfluenzen als in der Simulation sinnvoll.

Zum besseren Verständnis des Einflusses der Strukturperiode wurden Perioden von 0,5 μm , 0,75 μm , 1 μm und 5 μm simuliert (Abb. 4.28). Die maximale Oberflächentemperatur nimmt im Bereich der Intensitätsmaxima bei gleicher Fluenz (300 mJ/cm^2) mit der Periode zu (2300 K bei 0,500 μm bis 3100 K bei 5 μm). Für kleinere Perioden ergeben sich geringere Temperaturgradienten zwischen Interferenzmaximum und -minimum (z. B. $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$: $\Delta T = 200 \text{ K}$ und $\lambda = 5 \mu\text{m}$: $\Delta T = 2800 \text{ K}$).

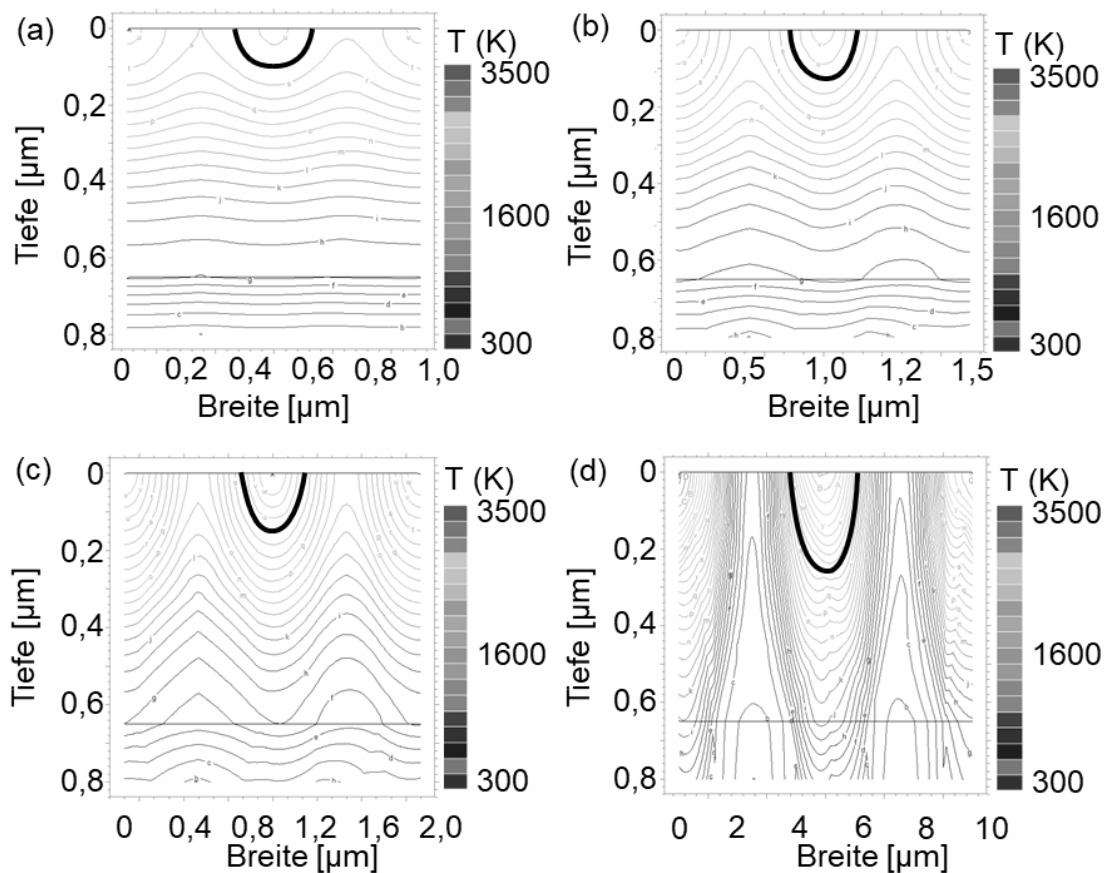


Abb. 4.28 FEM-Simulation der Temperaturverteilung in einer 650 nm dicken AZO-Schicht während der Laserstrukturierung mit 300 mJ/cm^2 , einem Laserpuls und (a) $\lambda = 500 \text{ nm}$, (b) $\lambda = 0,75 \mu\text{m}$, (c) $\lambda = 1 \mu\text{m}$ und (d) $\lambda = 5 \mu\text{m}$. Schwarz markiert sind Isothermen bei 2200 K.

Oberflächenstrukturierung

Verwendet wurde der klassische Interferenzaufbau. Großflächige Strukturierungen erfolgten unter Verwendung eines Achssystems und Verschiebung der Probe in X- und Y-Richtung. Es wurden Linien- und Punktstrukturen durch Anpassung des Setups mit zwei und drei Strahlen hergestellt. Kreuzförmige, sowie hexagonale Strukturen wur-

den durch Überlagerung zweier Linienstrukturen erzeugt. Die Strukturen hatten Abstände von 0,6 bis 3,7 μm . Aufgrund der Ablationsschwelle von 280 mJ/cm^2 wurde die Fluenz von 100 und 600 mJ/cm^2 (entspricht 200 bis 1200 mJ/cm^2 an den Interferenzmaxima) mit jeweils 1 bis 10 Pulsen variiert. Damit liegt die Fluenz an den Maxima bei den doppelten Werten und somit geringfügig unter der Ablationsschwelle. Da aber bis zu 10 Pulse angewendet werden, ist möglicherweise trotzdem ein Effekt sichtbar.

Die REM-Aufnahmen verschieden strukturierter AZO-Oberflächen in Abb. 4.29 zeigen überwiegend abgerundete Strukturen. Das Schmelzvolumen im Bereich der Intensitätsmaxima hat mit zunehmender Fluenz zugenommen. Bei niedrigen Fluenzen (210 mJ/cm^2) überlappt sich der in Richtung Intensitätsminima verdrängte geschmolzene Materialanteil nicht (vgl. Abb. 4.29 (a)). Bei höheren Fluenzen (300 mJ/cm^2) und 1 bzw. 5 Laserpulsen sind die Interferenzminima-Positionen vollkommen mit Schmelze überdeckt (vgl. Abb. 4.29 (b)). Teilweise kommt es durch die Ablagerung von Partikeln zur Verschmutzung der Oberfläche (Abb. 4.29 (b, d)). Bei allen Proben sind feine Linien sichtbar.

Relativ hohe Fluenzen von mehr als 600 mJ/cm^2 führen zur Zerstörung der Topographie und zur massiven Rissbildung in der Schicht sowie Delaminierung auf der gesamten Oberfläche (siehe Abb. 4.30 (d)).

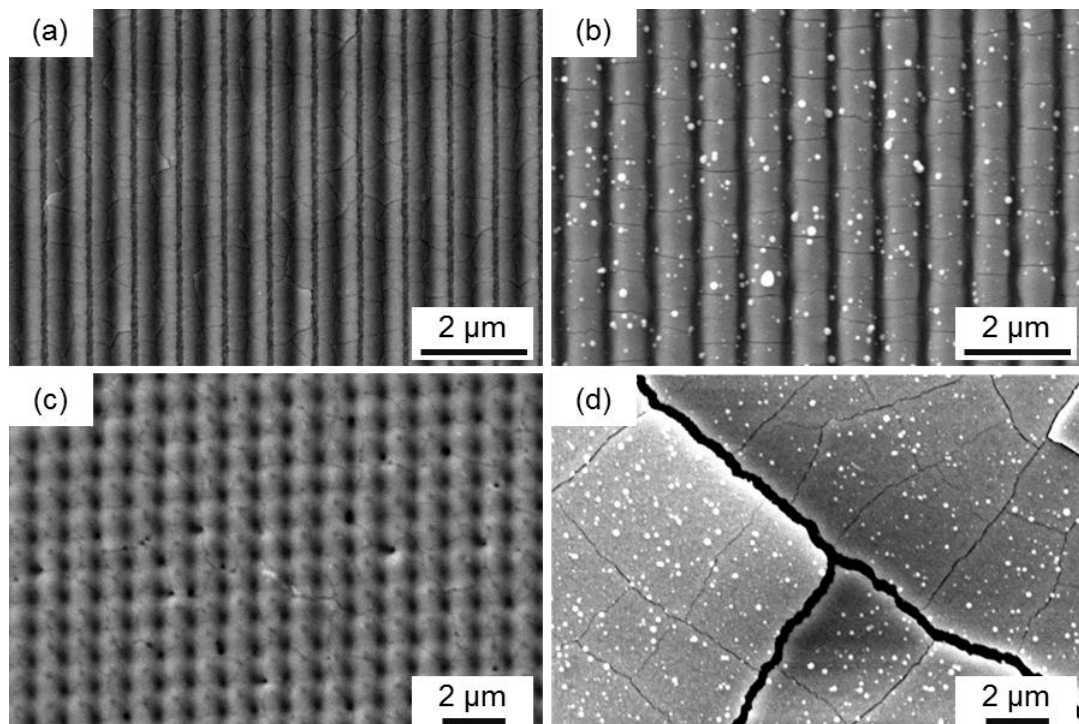


Abb. 4.29 REM-Aufnahmen von strukturierten 650 nm dicken AZO-Schichten. (a) Linien, $\Lambda = 1 \mu\text{m}$, $F = 210 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, 1 Puls. (b) Linien, $\Lambda = 1 \mu\text{m}$, $F = 380 \text{ mJ}/\text{cm}^2$; (c) Punkte, $\Lambda = 1 \mu\text{m}$, $F = 450 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, 5 Pulse; (d) Punkte, $\Lambda = 1 \mu\text{m}$, $F = 776 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, 1 Puls.

In Abb. 4.30 sind ausgewählte 3D-Aufnahmen von Linien-, Punkt- und Kreuzstrukturen (hexagonal und rechtwinklig) dargestellt. Diese Bilder zeigen, dass für alle Strukturgeometrien homogene Texturen möglich sind. Alle Strukturen sind mit vergleichbaren Laserfluenzen von 300 bis 350 mJ/cm² hergestellt worden. Es ist jedoch auffällig, dass in Abb. 4.30 (a - c), trotz vergleichbarer Strukturperioden, in Abb. 4.30 (c) tiefere Strukturen entstanden sind. Die Kreuzstrukturen in Abb. 4.30 (d) haben einen geringeren Strukturabstand von 1 µm, erreichen aber Strukturturen, vergleichbar zu den Linien- und Punktstrukturen in Abb. 4.30 (a, b).

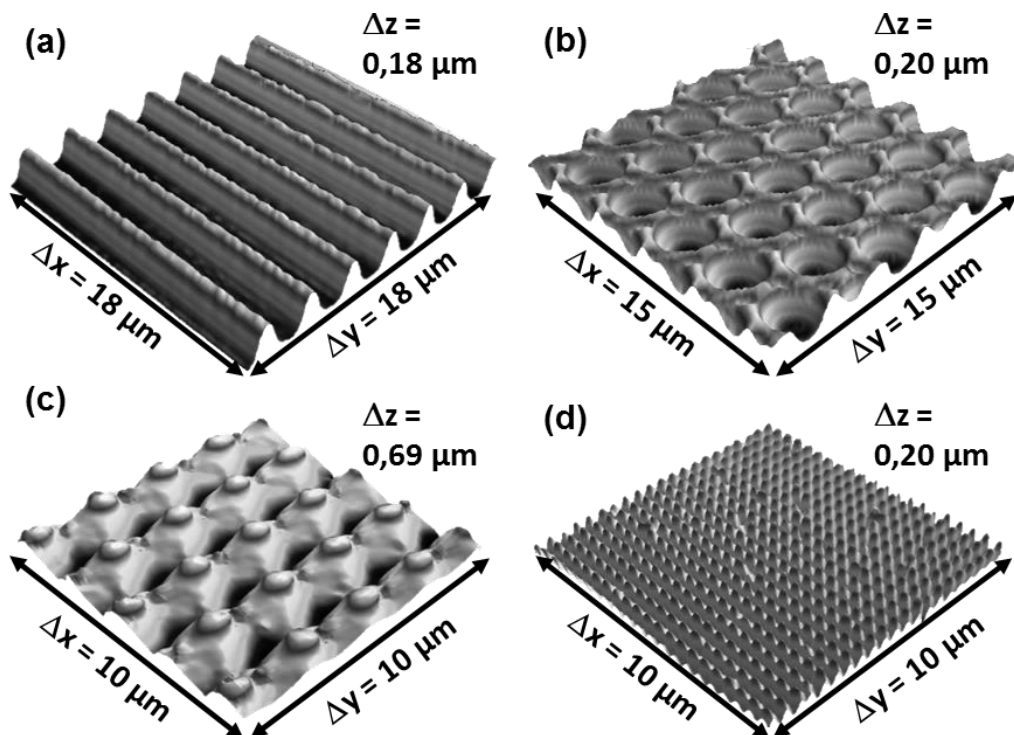


Abb. 4.30 Konfokalmikroskopische Aufnahmen strukturierter AZO-Schichten (a) Linien, $\Lambda = 2,9 \mu\text{m}$, $F = 310 \text{ mJ/cm}^2$; (b) Punktstrukturen, $\Lambda = 2,8 \mu\text{m}$, $F = 310 \text{ mJ/cm}^2$; (c) hexagonale Strukturen, $\Lambda = 2,9 \mu\text{m}$, $F = 300 \text{ mJ/cm}^2$; (d) Kreuzstrukturen, $\Lambda = 1,0 \mu\text{m}$, $F = 350 \text{ mJ/cm}^2$.

Mit steigender Fluenz und Pulsanzahl (bis 260 mJ/cm², 7 Pulse) kann die Strukturtiefe bis zu einem Maximum von 690 nm erhöht werden (Abb. 4.31).

Das Maximum der Strukturtiefe liegt im Bereich der Ablationsschwelle von 280 mJ/cm². Das erklärt die große Strukturtiefe, da hier genau 50% der sinusförmigen Intensitätsverteilung oberhalb der Ablationsschwelle liegt und abgetragen wird. Die Minima werden mit weniger als der Ablationsschwelle bestrahlt. Weiter steigende Fluenzen bewirken eine Reduzierung der Strukturturen um ca. 100 nm. Durch eine weitere Erhöhung der Fluenz über 450 mJ/cm² vergrößert sich die Strukturtiefe wieder (620 nm bei 600 mJ/cm² und 7 Pulsen).

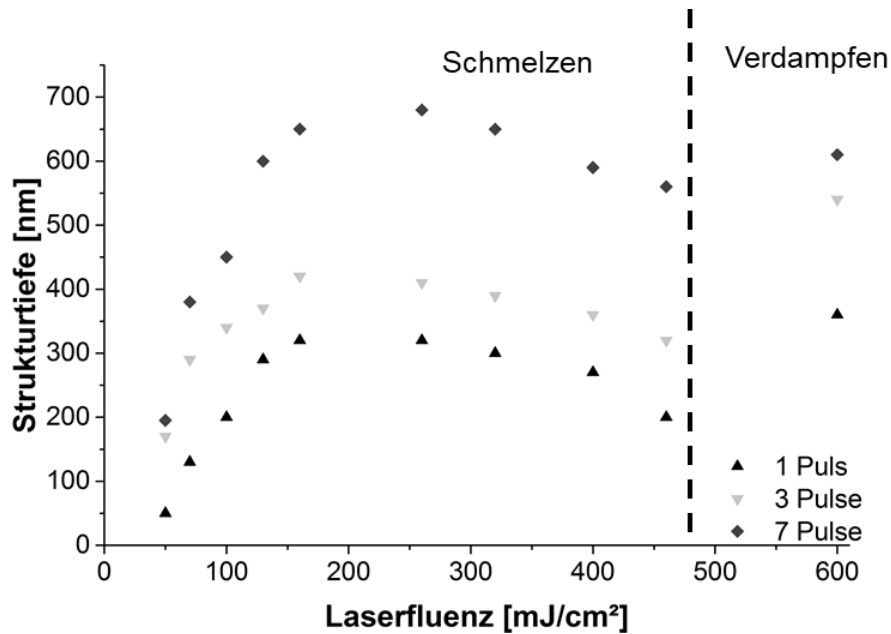


Abb. 4.31 Verlauf der Strukturtiefe in Abhängigkeit von der Laserfluenz und der Pulsanzahl für AZO-Schichten mit Linienstrukturen mit $\lambda = 1 \mu\text{m}$.

Ein Vergleich der Strukturtiefe von Linien- und Punktstrukturen auf einer 650 nm dicken AZO-Schicht, bei unterschiedlichen DLIP-Perioden, ist in Abb. 4.32 dargestellt. Mit steigender Periode vergrößert sich die maximal mögliche Strukturtiefe (mit einem Puls) bis zu einer Periode von $1,7 \mu\text{m}$ auf 350 nm (Linien) bzw. 260 nm (Punkte). Für größere Perioden fällt die Strukturtiefe wieder auf Werte zwischen 160 nm und 200 nm ab.

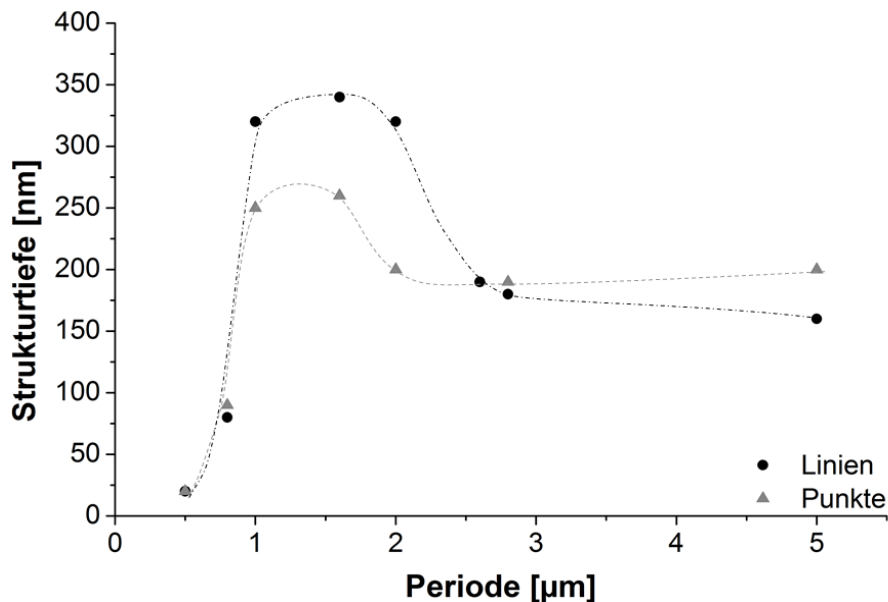


Abb. 4.32 Maximale Strukturtiefe bei der Strukturierung einer 650 nm dicken AZO-Schicht nach Single-Puls-Bearbeitung in Abhängigkeit von der Periode für Linien- und Punktstrukturen (Die Linien dienen nur der Führung der Augen).

Die Schmelzbildung bei allen Proben ist die Folge eines stark photothermisch geprägten Charakters des Ablationsmechanismus. Der Anstieg der Strukturtiefe mit der Laserfluenz und Pulsanzahl kann sowohl durch ein verstärktes Umschmelzen der Schicht als auch durch kumulative Effekte der einzelnen Laserpulse erklärt werden. Hierbei resultiert die Strukturbildung bei relativ niedrigen Laserfluenzen vornehmlich aus Marangoni-Konvektion. Dabei konvergiert geschmolzenes Material aus Bereichen hoher Oberflächentemperatur (niedriger Oberflächenspannung) in Richtung niedriger Temperaturen (hoher Oberflächenspannung). Bei Laserfluenzen zwischen 350 und 450 mJ/cm² kommt es hingegen wieder zum Glätten der Topografie. Der Grund hierfür ist das vollflächige Aufschmelzen der Schicht (ab 2250 K) über das Interferenzmaximum hinaus. Die anschließende Strukturverstärkung ist eine Folge des lokalen Verdampfens (bei 2633 K) an den Interferenzmaxima. Es entstehen dabei hohe Drücke, die das geschmolzene Material in die Richtung der Intensitätsminima verdrängen. Dadurch wird nicht nur Material im Bereich der Intensitätsmaxima abgetragen, sondern auch an den Interferenzminima aufgebaut. Auf Grund der hierbei in die Schicht eingebrachten hohen Wärmemenge kommt es zu Rekristallisationsprozessen, d.h. zur Bildung neuer Phasengrenzen sowie zu thermischen Spannungen. Letztere führen zu den in Abb. 4.29 (d) dargestellten Rissen und Schichtabhebungen.

Die Parameter (Laserfluenz, DLIP-Periode, etc.) in der Simulation in Abb. 4.28 sind vergleichbar zu denen der strukturierten Probe aus Abb. 4.29 (d). Die Temperaturen von bis zu 2000 K an der Grenzfläche AZO/Glas liegen über dem Schmelzpunkt der verwendeten Gläser (1873 K), was zu Schichtablösungen führt. Dies deckt sich mit dem REM-Bild in Abb. 4.29 (d), in dem sich die AZO Schicht vom Substrat gelöst hat. Weiterhin ergeben sich an der gesamten Probenoberfläche Temperaturen über dem Schmelzpunkt der AZO-Schicht (2248 K) und folglich bilden sich keine Interferenzstrukturen aus.

Für die Änderung der Strukturtiefe in Abhängigkeit von der Periode sind sowohl die thermische Leitfähigkeit als auch der Verdampfungsdruck wesentliche Einflussfaktoren. Bei relativ kleinen Perioden (z. B. 0,5 bis 1 µm) kommt es zu einem Aufschmelzen der gesamten Oberfläche (Glätten) mit geringeren Temperaturgradienten und damit geringeren Strukturturen. Bei größeren Strukturperioden (2,3 - 5 µm) hingegen muss das im Bereich des DLIP-Maximums aufgeschmolzene Material über einen relativ größeren Oberflächenbereich verteilt werden. Dies kann zu einer Verringerung des Materialaufwurfes an den Interferenzminima und damit geringeren möglichen Strukturturen führen. Die Simulation in Abb. 4.28 für die Interferenzperioden 0,5; 0,75; 1,0 und 5,0 µm veranschaulicht, dass die maximale Oberflächentemperatur im Bereich der Intensitätsmaxima

bei gleicher Fluenz (300 mJ/cm^2), mit der Periode zunimmt (2300 K bei $0,500 \mu\text{m}$ bis 3100 K bei $5 \mu\text{m}$). Außerdem ergeben sich für kleinere Perioden geringere Temperaturgradienten zwischen Interferenzmaximum und -minimum (z. B. $\Lambda = 500 \text{ nm}$: $\Delta T = 200 \text{ K}$ und $\Lambda = 5000 \text{ nm}$: $\Delta T = 2800 \text{ K}$), die Wärme verteilt sich stärker lateral in der Schicht (vgl. Tabelle 9). Dies kann im Wesentlichen auf das Verhältnis zwischen Strukturperiode und thermischer Diffusionslänge $l(\tau)$ zurückgeführt werden. Die thermische Diffusionslänge ist gegeben durch Gleichung 4.1. Mit der spezifischen Wärmekapazität $c_p = 494 \text{ J/kg/K}$ [GRI97], der thermischen Leitfähigkeit $k_T = 26 \text{ W/m/K}$ [BOV10; LID97], der Dichte $\rho = 5,7 \text{ g/cm}^3$ [GRI97] und der Pulslänge $\tau = 8,5 \text{ ns}$ ergibt sich bei AZO eine thermische Diffusionslänge von $l(\tau) = 560 \text{ nm}$.

Die Simulationen zeigen, dass für Perioden $\Lambda \leq 2 \cdot l(\tau)$ die Temperaturdifferenz zwischen Interferenzmaximum und -minimum relativ gering ist ($\Delta T < 500 \text{ K}$). Analog dazu ergeben sich im Experiment relativ geringe Strukturturen (vgl. Tabelle 9). Für Strukturperioden mit $\Lambda > 2 \cdot l(\tau)$ hingegen ergeben sich höhere Temperaturgradienten und die Wärmeabfuhr erfolgt stärker in die Tiefe der Schicht, so dass mehr Material in z-Richtung aufgeschmolzen bzw. verdampft wird und entsprechend tiefere DLIP-Strukturen hergestellt werden können. Dabei wächst bei gleicher Laserfluenz die Tiefe des aufgeschmolzenen Bereiches mit der Periode auf 70, 110, 130 und 220 nm an (vgl. die schwarz eingezeichneten Isothermen für $T = 2248 \text{ K}$ in Abb. 4.28). Gleichzeitig nimmt jedoch der relativ zur DLIP-Periode maximal aufgeschmolzene Oberflächenanteil mit der Periode ab.

Tabelle 9 Berechnete Temperaturdifferenz, Schmelztiefe, gemessene maximale Strukturhöhe und Verhältnis aus Temperaturdifferenz und Strukturperiode einer DLIP-strukturierten 650 nm dicken AZO-Schicht (300 mJ/cm^2) bei unterschiedlichen Interferenzperioden.

DLIP-Periode [nm]	Simuliertes ΔT [K]	Simulierte Schmelztiefe [nm]	Experimentelle Strukturhöhe [nm]	ΔT/Periode/2 [K/μm]
500	200	70	20	800
750	500	110	90	1333
1000	900	130	320	1800
5000	2800	260	160	1120

Werden die Isothermen (Schmelztemperatur) aus den simulierten Temperaturverläufen mit den jeweilig gemessenen Strukturturen verglichen, so ergeben sich drei Bereiche:

- kleine DLIP-Perioden unter 750 nm: Die berechnete Schmelztiefe ist größer als die gemessene maximale Strukturhöhe.
- mittlere Perioden zwischen 1 μm und 2,3 μm : Die Schmelztiefe ist kleiner als die Strukturhöhe
- große Perioden über 2,3 μm : Die Schmelztiefe ist größer als die Strukturhöhe.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den gemessenen Tiefen und berechneten Schmelztiefen ist dabei, dass in der FEM-Simulation keine Materialflüsse berücksichtigt werden. Auf Grund des Materialaufwurfes an den Interferenzminima ergeben sich jedoch, insbesondere bei mittleren Perioden von 1 bis 2,3 μm , maximale Strukturhöhen. Bei kleinen DLIP-Perioden dagegen glätten sich die erzeugten Strukturen. Bei großen DLIP-Perioden ist der relativ zur DLIP-Periode maximal aufgeschmolzene Oberflächenanteil geringer. Durch Materialkonvektion bzw. den Verdampfungsdruck kann in diesem Fall nicht genügend Schmelze an den Interferenzminima aufgeworfen werden und die Strukturen sind flacher.

Auch die Temperaturdifferenz bezogen auf die Distanz zwischen Minimum und Maximum (Tabelle 9) verdeutlicht, dass der Gradient der Oberflächenspannung bei großen Perioden wieder sinkt. Zusammenfassend ergibt sich das in Abb. 4.33 schematisch dargestellte Verhältnis zwischen thermischer Leitfähigkeit, DLIP-Periode und Strukturhöhe von AZO-Schichten.

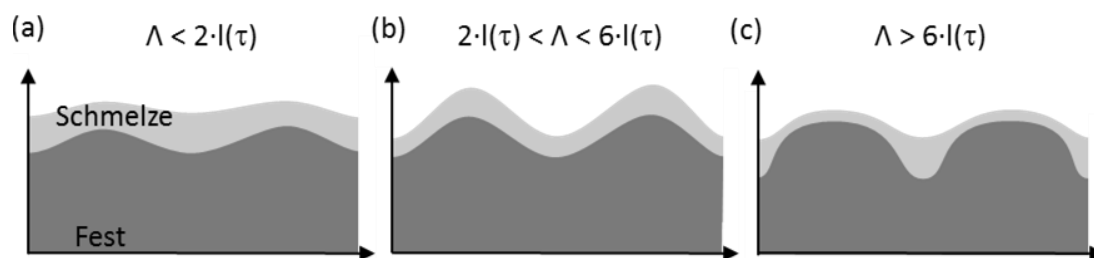


Abb. 4.33 Schematische Darstellung der Strukturhöhe in Abhängigkeit von der DLIP-Periode bzw. thermischen Diffusionslänge der AZO-Schichten.

Optische Charakterisierung der strukturierten AZO Substrate

In Abb. 4.34 ist die Messung der totalen und diffusen Transmission in Abhängigkeit zur Wellenlänge dargestellt. Im Detail sind die Messergebnisse für AZO-Schichten der Dicke 650 nm gezeigt. Dabei wurden verschiedene Prozessparameter untersucht. Die totale Transmission sinkt für alle strukturierten Substrate im Vergleich zur Referenz.

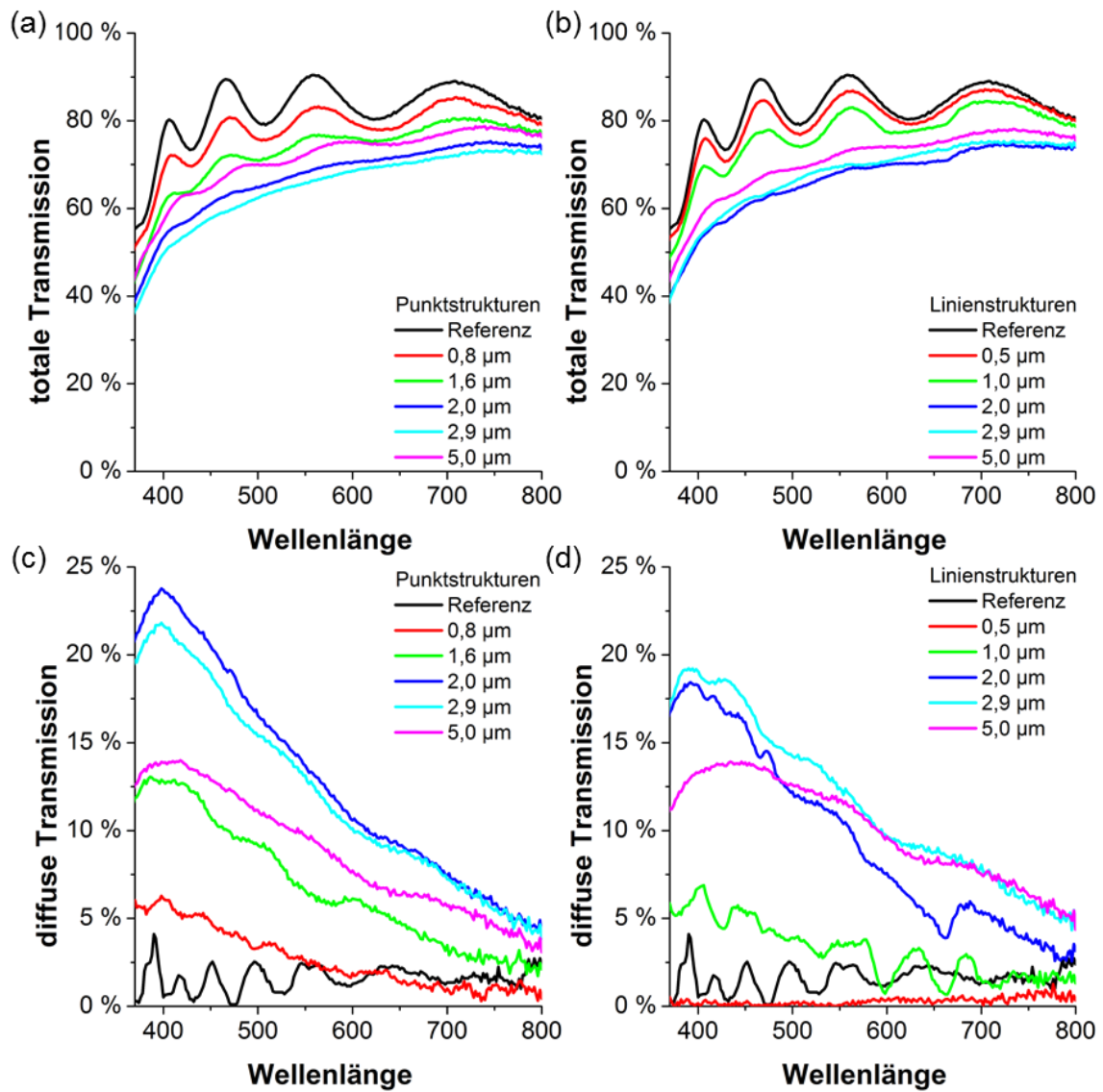


Abb. 4.34 Bestimmung der totalen (a,b) und diffusen (c,d) Transmission für verschiedene AZO Proben mit Punkt- (a,c) und Linienstrukturen (b,d).

Die Dünnschichtinterferenzeffekte, welche die wellige Kurvenform der Referenzprobe verursachen, werden ebenfalls reduziert. Bei der Linienstruktur mit einer Periode von 0,5 μm werden diese Interferenzeffekte beseitigt und die diffuse Transmission reduziert sich auf nahezu null. Für alle strukturierten Substrate mit Strukturabständen größer als 0,5 μm steigt die diffuse Transmission, am stärksten für Strukturabstände von

2,0 bis 2,9 μm . Dort werden bei einer Wellenlänge von 400 nm 23,7 % erreicht. Insgesamt ist die diffuse Transmission für punktstrukturierte Proben größer als für linienstrukturierte.

Am Beispiel der linienstrukturierten Probe mit einem Linienabstand von 2 μm lassen sich sehr gut Beugungseffekte erkennen. In Abb. 4.35 ist die diffuse Transmission zusammen mit den verschiedenen Beugungsordnungen dargestellt. Da Beugungsordnungen nur bis zu einem Winkel von 90° existieren, folgt die maximale Wellenlänge λ_{max} für die Existenz der Beugungsordnung aus Formel 3.9:

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{\Lambda}{n} \quad 4.4$$

Über den gesamten Messbereich sind die erste und zweite Beugungsordnung vorhanden, daher ist deren Einfluss hier schwer zu beurteilen. Die dritte Beugungsordnung existiert bis zu einer Wellenlänge von 667 nm. In dem Bereich davor ist die diffuse Transmission reduziert. Dort nähert sich der Beugungswinkel 90° was auf einen Wellenleiter Effekt dieser Beugungsordnung hindeutet. Das bedeutet, diese Ordnung trifft unter einem sehr großen Winkel auf die Rückseite des Substrates und wird dort durch Totalreflektion wieder zurückgelenkt und reduziert somit die Transmission. Für Wellenlängen kleiner als 666 nm fällt dieser total reflektierte Anteil weg und die diffuse Transmission verteilt sich nur noch auf zwei Beugungsordnungen. Deren Intensitäten steigen und somit auch die diffuse Transmission.

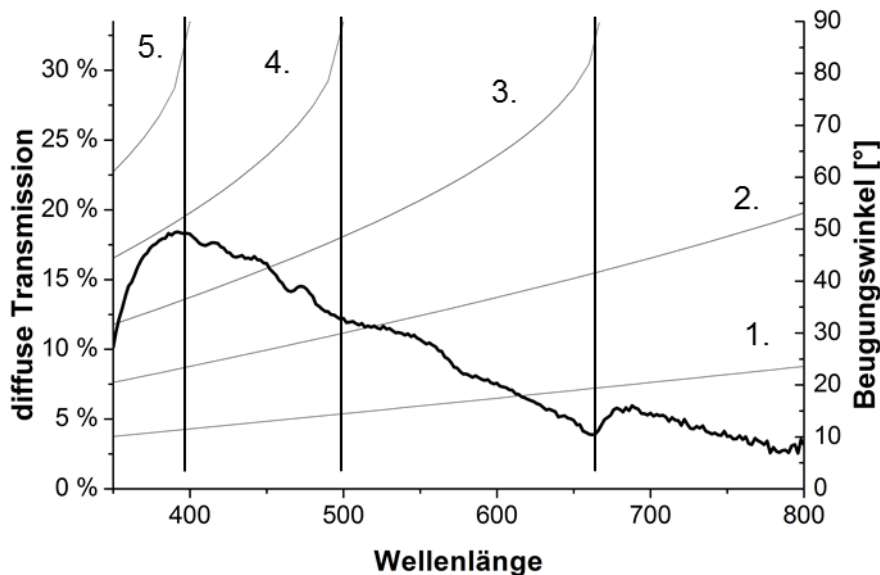


Abb. 4.35 Diffuse Transmission für AZO Substrate im Vergleich zu den vorhandenen Beugungsordnungen mit einer Linienstruktur von 2 μm in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Elektrische Charakterisierung der strukturierten AZO Substrate

Für die unstrukturierten Proben beträgt der Schichtwiderstand bei 650 nm Schichtdicke $9,4 \Omega/\text{sq}$. Um den Einfluss der Laserbearbeitung auf die elektrischen Eigenschaften der Dünnschichten zu untersuchen, wurde der Flächenwiderstand mittels 4-Punkt-Methode bestimmt. Dafür erfolgte die Widerstandsmessung an Oberflächen, die homogen laserbestrahlt wurden bzw. mit DLIP-Technologie laserbearbeitet wurden.

Abb. 4.36 zeigt die prozentuale Veränderung des Flächenwiderstandes in Abhängigkeit von den verwendeten Laserparametern, mit und ohne eine DLIP-Strukturierung. Durch eine Laserbearbeitung ohne Interferenz (Laser induziertes Tempern) konnte der Schichtwiderstand bei einer Fluenz von $150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ um bis zu 7,5 % reduziert werden (Abb. 4.36 (a)). Ein weiterer Anstieg der Laserfluenz auf $> 200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ bewirkte eine Erhöhung des Wertes, wobei der Referenzwert von $9,4 \Omega/\text{sq}$ nicht überschritten wurde. Abb. 4.36 (b) zeigt den Verlauf des Schichtwiderstandes für DLIP-Substrate in Abhängigkeit von Laserfluenz und Strukturperiode. Im Vergleich zu einer unbearbeiteten Probe (Referenzwert) erhöht sich der Oberflächenwiderstand für alle Fluenzen und Perioden, wobei die Werte für die Perioden 1,7 und $2,1 \mu\text{m}$ über alle Fluenzen nahezu konstant bleiben. Bei kleineren Periodizitäten von beispielsweise $1,4 \mu\text{m}$ verringert sich der Schichtwiderstand mit zunehmender Fluenz.

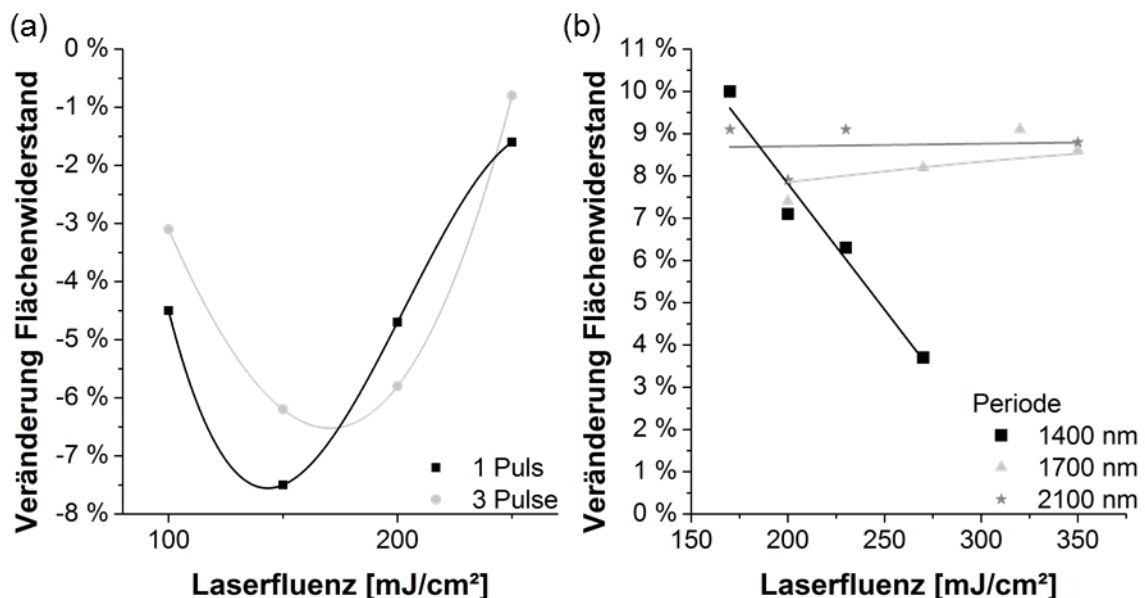


Abb. 4.36 Flächenwiderstand von laserbearbeiteten AZO-Schichten (650 nm) in Abhängigkeit von der Laserfluenz. (a) ohne Interferenz; (b) mit Interferenz (Linienstrukturen). (Linien dienen nur zur Führung der Augen).

Die Verbesserung der Leitfähigkeit durch homogene Laserstrahlung kann auf die Erwärmung und Rekristallisation des Schichtmaterials zurückgeführt werden. Vorherige

Ergebnisse haben gezeigt, dass der spezifische Widerstand von transparenten leitfähigen Oxiden hauptsächlich durch Mikrostruktureffekte bestimmt wird [DAV05]. Beispielsweise wurde gezeigt, dass Änderungen des spezifischen Widerstandes zwischen $0,9$ und $4,9 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot m$ (bei ZnO) auf Änderungen der Korngröße zwischen 9 und 34 nm zurückgeführt werden können.

Bei mittels DLIP geformter Laserbestrahlung kommt es jedoch in Abhängigkeit von der Periode zu Erhöhungen des Schichtwiderstandes. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass die AZO-Schicht bei größeren DLIP-Perioden nur lokal an den Interferenzmaxima erwärmt wird, wodurch es dort zu Verdampfungs- und Schmelzprozessen kommt (vgl. Abb. 4.37). Durch die lokale Verringerung der Schichtdicke an diesen Positionen kommt es gleichzeitig zur Erhöhung des Flächenwiderstandes. Im Falle kleinerer DLIP-Perioden (z. B. $1,4 \mu m$) wird das Material zusätzlich an den Interferenzminima erwärmt (vgl. thermische Simulationen in Abb. 4.28) und lokal aufgeschmolzen. Vergleichbar zu den Proben, die ohne DLIP bestrahlt wurden, änderte sich dadurch die Schichtstruktur hin zu größeren Körnern, was zu einer Verringerung des Oberflächenwiderstandes führt. Dieser Effekt verstärkt sich mit der Laserfluenz und die Kristallisationseffekte kompensieren teilweise die Erhöhung des Oberflächenwiderstandes, resultierend aus dem lokalen Schichtabtrag an den Interferenzmaxima.

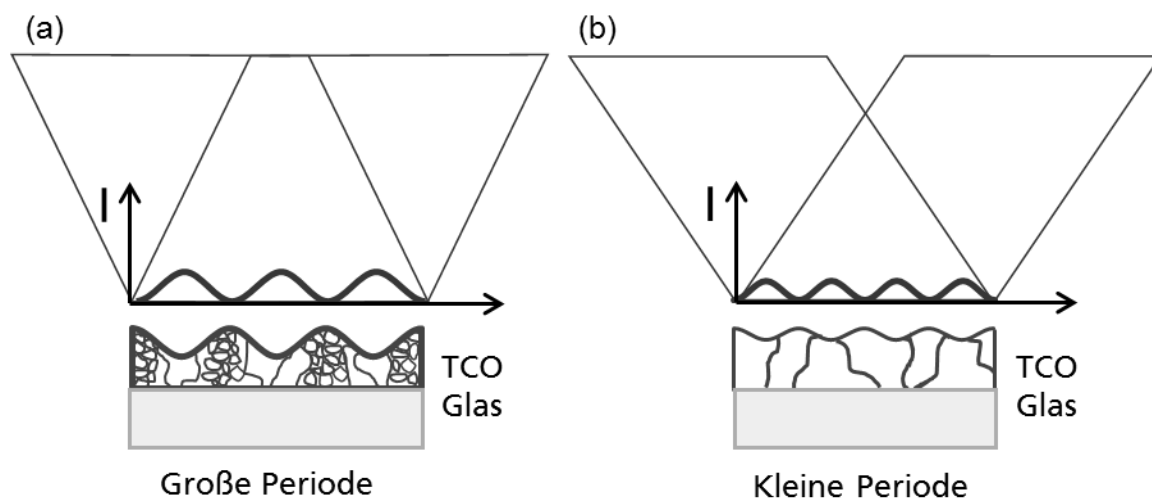


Abb. 4.37 Schematische Darstellung der Änderung der Schichtstruktur durch die DLIP bei größer (a) und kleiner (b) Interferenzperiode.

Einfluss der Strukturierung auf die Herstellung von OLEDs

Zur Untersuchung des Einflusses der Strukturierung wurden am Institut für angewandte Photophysik der TU Dresden monochromatische OLEDs auf strukturierte AZO-Substrate aufgebracht. Dabei wurden monochromatisch rot-emittierende OLEDs und monochromatisch grün-emittierende OLEDs untersucht (kompletter Schichtstapel in Abb. 4.38).

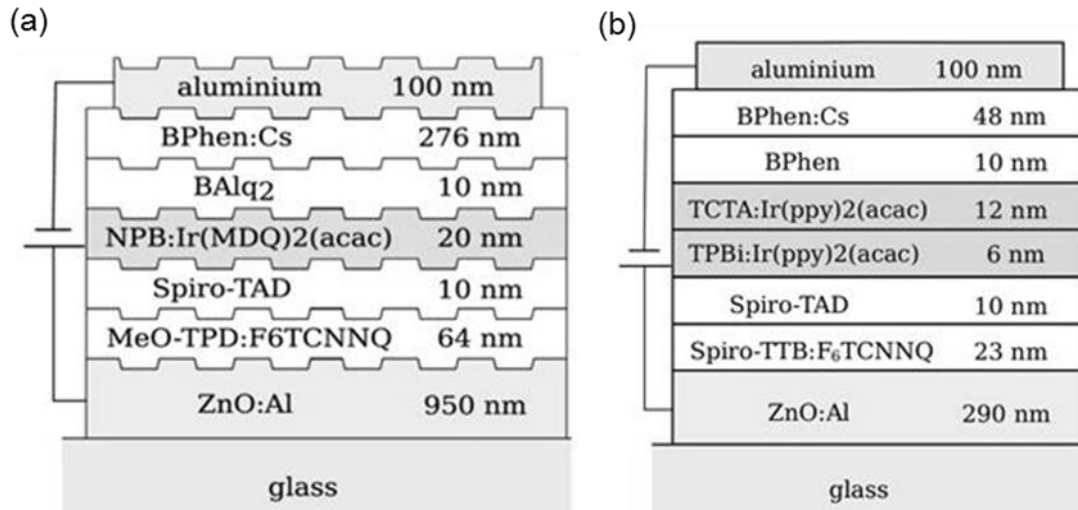


Abb. 4.38 Skizzierung des Schichtstapels der realisierten (a) monochromatisch rot-emittierenden und (b) der untersuchten monochromatischen-grünen OLED.

Es wurden Strukturperioden von 0,7; 1,4 und 1,7 μm , mit Strukturiefen von 70, 230 und 250 nm für die rot emittierenden OLEDs verwendet. Die grün-emittierenden OLEDs wurden auf strukturierten AZO Elektroden mit einer Schichtdicke von 290 nm untersucht. Es wurden Substrate mit linienförmigen, kreuzförmigen und hexagonalen Strukturen mit einer Periode von 1,7 μm mit Strukturiefen von 100, 120 bzw. 130 nm genutzt.

Die Resultate der elektrischen und optischen Charakterisierung der hergestellten monochromatischen rot-emittierenden OLEDs sind in Abb. 4.39 dargestellt. Die periodische Struktur ermöglicht die Auskopplung optisch angeregter Strahlung, welche normalerweise aufgrund der Totalreflexion zwischen einem optisch dichteren (Organik/TCO) und einem optisch dünneren (Luft) Medium am Austreten aus der OLED gehindert wird. Für die roten OLEDs wurde die externe Quanteneffizienz, d.h. das Verhältnis von injizierten Ladungsträgern zu extrahierten Photonen, der OLED, um mehr als 25 % gesteigert.

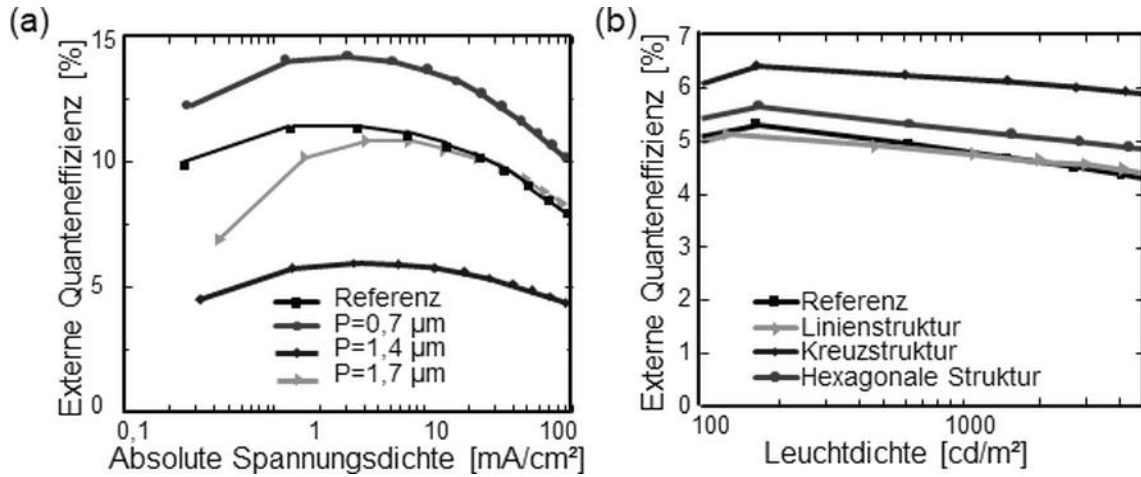


Abb. 4.39 (a) externe Quanteneffizienzen für monochrom rot-emittierende OLEDs auf linienstrukturierten Substraten mit verschiedenen Perioden (b) externe Quanteneffizienzen für monochrom grün-emittierende OLEDs auf Substrate mit verschiedenen Strukturgeometrien bei $\Delta = 1,7 \mu\text{m}$.

Die Verringerung der TCO - und der Transportschichtdicke bei den grünen OLEDs verursacht einen Anstieg der Leckströme. Dieser ist besonders ausgeprägt für die planare Referenz. Durch den DLIP Prozess wird die Fläche von Oberflächenrauheiten kuriert. Dies reduziert die Leckströme für die strukturierten Proben.

Während für OLEDs mit periodischen Linienstrukturen kein Anstieg der Effizienz zu erkennen ist, kann für kreuzförmig und hexagonal strukturierte Elektroden ein Anstieg der Quanten- und Leistungseffizienz um bis zu 50 % gegenüber der planaren Referenz gemessen werden.

4.2.3 Strukturierung von bordotiertem Zinkoxid (ZnO:B)

Verwendet wurde der klassische Interferenzaufbau. Großflächige Strukturierungen erfolgten unter Verwendung eines Achssystems und Verschiebung der Probe in X- und Y-Richtung. Es wurden zunächst mittels klassischem DLIP-Aufbau Linienstrukturen mit der Periode von 0,8; 1,5 und 5 μm hergestellt. Aufgrund der Ablationsschwelle von 90 mJ/cm^2 wurde die Fluenz von 50 bis 500 mJ/cm^2 (entspricht 100 bis 1000 mJ/cm^2 an den Interferenzmaxima) und die Pulszahl zwischen 1 und 6 variiert. Es wurden weiterhin Punktstrukturen durch Drei-Strahl-Interferenzaufbau hergestellt. Kreuzförmige, sowie hexagonale Strukturen wurden durch Überlagerung zweier Linienstrukturen erzeugt.

Die REM Bilder in Abb. 4.40 (a - c) zeigen Strukturen mit einer Laserfluenz von 50 mJ/cm^2 und die Strukturperiode von 0,8; 1,5 und 5,0 μm . Das unstrukturierte Material wurde mittels des in Abschnitt 2.2.1.1 erläuterten Low Pressure Chemical Vapour Deposition (LPCVD) hergestellt, wodurch die unbearbeitete Oberfläche eine Pyramidenstruktur besitzt. Für alle Strukturperioden führt die Interferenzstrukturierung mit niedrigen Laserfluenzen (50 mJ/cm^2) und 1 bis 3 Pulsen zu einem lokalen Schmelzen der Spitzen der pyramidenförmigen Strukturen der originalen Morphologie an den Interferenzmaxima.

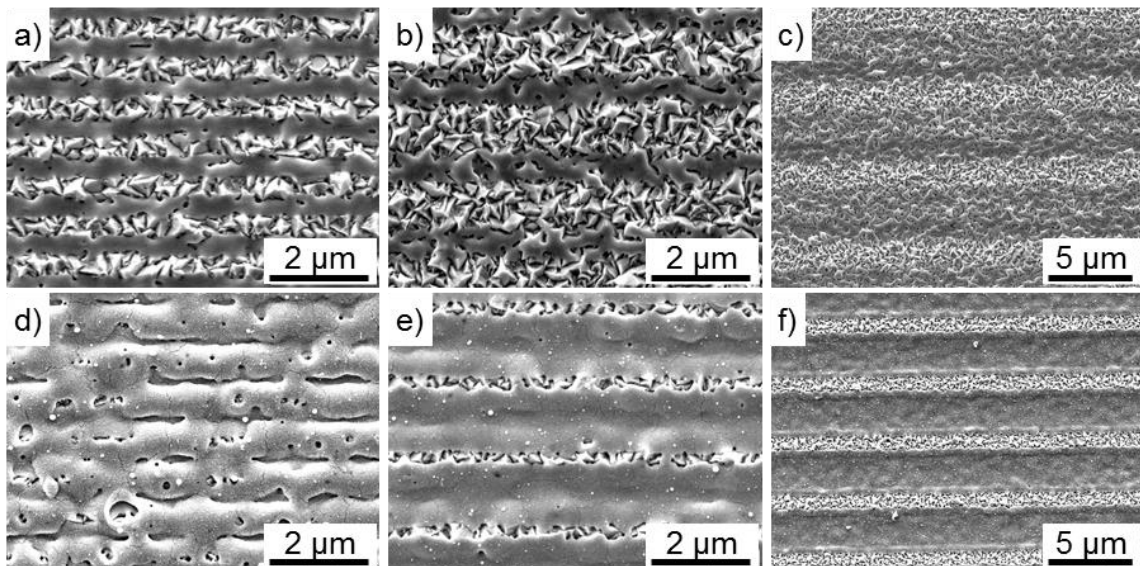


Abb. 4.40 REM-Aufnahmen von TCO Oberflächen mit linienartige Muster und Strukturperioden von 0,8 μm (a, d) 1,5 μm (b, e) und 5,0 μm (c, f) behandelt. Die Strukturen (a, b, c) wurden mit einer Fluenz von 50 mJ/cm^2 und 1 Laserpuls erzeugt. Die in den Abbildungen (d, e, f) gezeigten Strukturen mit einer Fluenz von 200 mJ/cm^2 und 1 Laserpuls.

An den Interferenzminima bleibt die ursprüngliche Struktur und Morphologie erhalten. Mit zunehmender Pulszahl und Laserfluenz (z.B. 100 bis 200 mJ/cm²) verliert die Oberfläche an den Interferenzmaxima ihre Mikrorauheit und schmilzt vollständig auf und es entsteht zunächst eine glatte wiedererstartete Schmelzoberfläche. Bei einer Periode von 0,8 µm werden auch die Minimalpositionen aufgeschmolzen (Abb. 4.40 (d)), während bei Perioden von 1,5 und 5,0 µm (Abb. 4.40 (a, f)) zwischen den aufgeschmolzenen Maximapositionen noch die originale Oberflächenmorphologie erkennbar bleibt.

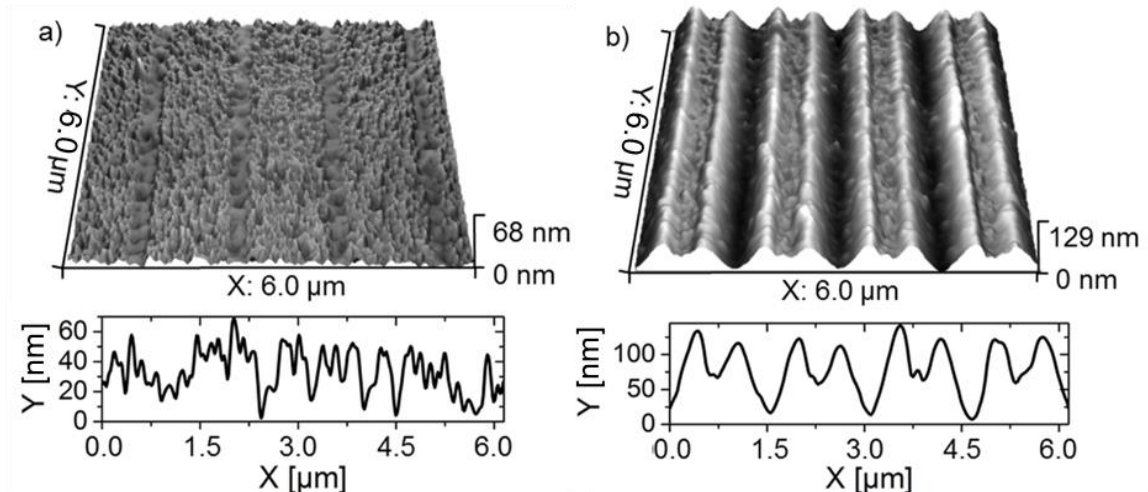


Abb. 4.41 3D-AFM-Bilder mit Profilen der TCO Oberflächen mit linienförmiger Struktur mit $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$, 1 Puls (a) Laserfluenz von 50 mJ/cm², (b) Laserfluenz von 200 mJ/cm².

Der Unterschied zwischen der Strukturierung mit Fluenzen von 50 und 200 mJ/cm² ist in Abb. 4.41 am Beispiel einer Periode von 1,5 µm verdeutlicht. Fluenzen von 50 mJ/cm² führen zu einem leichten Anschmelzen an den Interferenzmaxima, während 200 mJ/cm² eine Strukturtiefe von 70 nm ermöglichen. Die Strukturen sind von ca. 50 nm hohen Schmelzaufwürfen umrandet, was eine gesamte Strukturhöhe von 120 nm ergibt.

In Abb. 4.42 ist als Beispiel für ein vollständiges Aufschmelzen der Oberfläche eine Struktur mit einer Periode von 1,5 µm bei einer Laserfluenz von 200 mJ/cm² und 5 Pulsen gezeigt. Die originale Morphologie ist auf der gesamten Oberfläche nicht mehr erkennbar. Stattdessen ist überall erstarrte Schmelze sichtbar, die an den Maximapositionen Gräben bildet. Am Rand dieser Gräben sind kleine Öffnungen oder Poren sichtbar (ca. 100 nm Durchmesser). Durch weitere Vergrößerung in Abb. 4.42 (b) werden feine Linien, möglicherweise Risse sichtbar.

In Abb. 4.43 ist die Abhängigkeit zwischen Anteil der geschmolzenen Oberfläche, Strukturperiode, Pulszahl und Laserfluenz gezeigt. Diese Werte wurden mit Hilfe der REM-Bilder bzw. der AFM-Profile ermittelt. In Abb. 4.43 (a, b) ist zu sehen, dass ein Anstieg der Pulszahl (1 bis 5 Pulse) oder der Laserfluenz (100 bis 300 mJ/cm²) einen zunehmend

größeren Bereich an den Intensitätsmaxima schmelzen lässt, bis die gesamte Oberfläche geschmolzen ist. Bei höheren Fluenzen sind weniger Pulse für ein vollständiges Schmelzen der Oberfläche ausreichend.

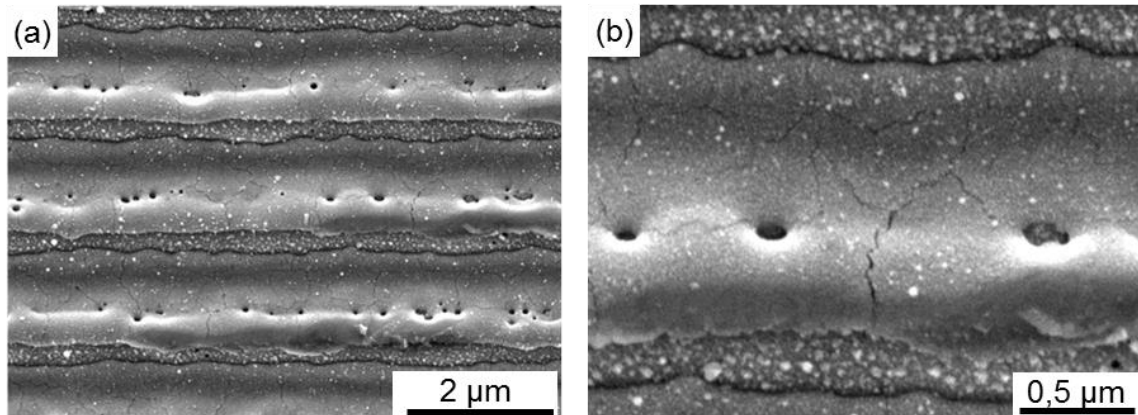


Abb. 4.42 REM-Bilder der linienstrukturierten Oberfläche mit $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$, einer Fluenz von 200 mJ/cm^2 und 5 Pulsen hergestellt. a) Vollständig geschmolzene Oberfläche b) Vergrößerung mit sichtbaren Rissen und Poren in der Oberfläche.

Bei einer Periode von $0,8 \mu\text{m}$ ist bereits bei einem Puls und einer Fluenz von 100 mJ/cm^2 die gesamte Oberfläche aufgeschmolzen (siehe Abb. 4.43 (a)). Im Vergleich dazu werden bei einer Periode von $5,0 \mu\text{m}$ bei gleichen Laserparametern nur 40 % der Oberfläche aufgeschmolzen.

Für Laserfluenzen über 100 , 300 und 400 mJ/cm^2 bei Strukturperioden von $0,8$; $1,5$ bzw. $5,0 \mu\text{m}$, wird die gesamte Oberfläche geschmolzen und die originale pyramidenförmige Struktur zerstört (Abb. 4.43 (a)). Wie in Abb. 4.43 (c) zu sehen, ist die maximal erreichbare Strukturtiefe bei einer Periode von $0,8 \mu\text{m}$ relativ gering (zwischen 30 und 80 nm) und ist ähnlich der originalen Oberflächenrauheit. Dieser Wert bleibt in dem untersuchten Bereich von Laserfluenzen nahezu konstant (bis zu 500 mJ/cm^2). Für größere Perioden kann die Strukturtiefe bis zu 230 nm , bei Laserfluenzen von 300 mJ/cm^2 ($1,5 \mu\text{m}$) bzw. 400 mJ/cm^2 ($5,0 \mu\text{m}$) erhöht werden. Eine weitere Erhöhung der Laserfluenz bewirkt eine Abflachung der Strukturen.

Aus diesen Ergebnissen kann man schlussfolgern, dass die Strukturperiode eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der Strukturen und den damit verbundenen Schmelzprozessen spielt. Die Laserfluenz, die erforderlich ist, um die gesamte Oberfläche zu schmelzen, steigt mit der DLIP-Periode. Bei kleineren Perioden (z. B. $0,8 \mu\text{m}$) liegt der räumliche Abstand der Interferenzmaxima im Bereich der thermischen Diffusionslänge $l(\tau)$, welche durch Formel 4.1 beschrieben wird. Mit den Werten aus Tabelle 2 ergibt sich die Diffusionslänge von 544 nm .

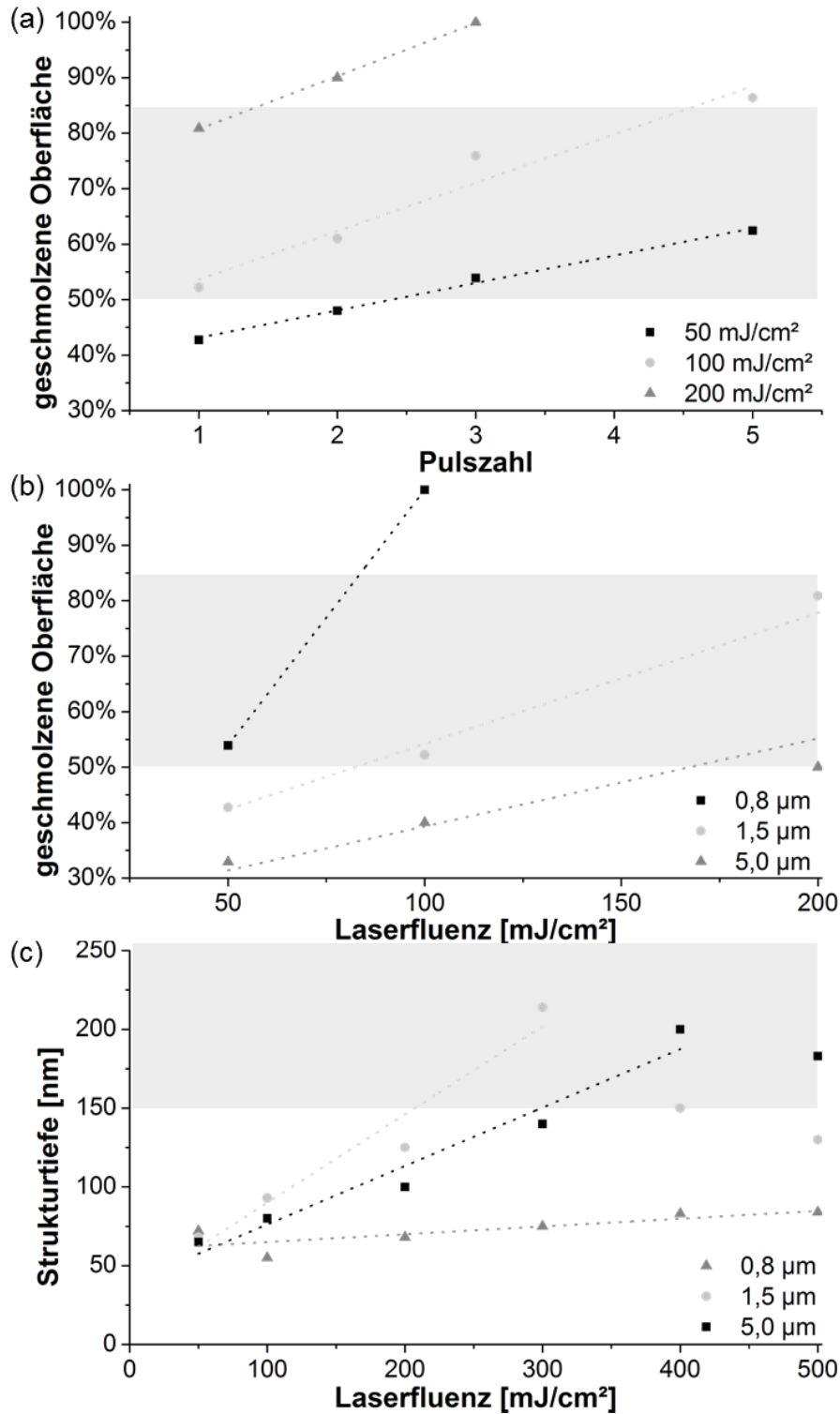


Abb. 4.43 Anteil der geschmolzenen Oberfläche als Funktion von (a) Pulszahl und Laserfluenz und (b) als Funktion der Laserfluenz für unterschiedliche Strukturperioden (c) Strukturtiefe für Linienstrukturen mit verschiedenen DLIP-Perioden (Linien dienen nur der Führung der Augen). Grau hinterlegte Bereiche zeigen die optimalen Werte.

Daher kann bei kleinen Perioden von 0,8 μm die an den Interferenzmaxima absorbierte Intensität die Interferenzminima erreichen. Dies führt bereits bei 100 mJ/cm² zur starken

Erwärmung der gesamten Oberfläche mit Temperaturen über dem Schmelzpunkt. Für Perioden ($1,5 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$), die größer als die thermische Diffusionslänge sind, ist die Temperatur an den Interferenzminima bei gleicher Laserfluenz geringer. Sie bleibt, abhängig von Periode und absorbiertes Laserintensität, unter dem Schmelzpunkt. Daher ist die Steigung des Graphen in Abb. 4.43 (b) (Schmelzoberfläche in Abhängigkeit der Laserfluenz) für einen Periode von $0,8 \mu\text{m}$ sehr groß im Vergleich zu größeren Perioden. Bereits eine leichte Erhöhung der Laserfluenz bewirkt ein vollständiges Aufschmelzen. Folglich ist das Prozessfenster für eine optimale Oberflächenbearbeitung mit geringer DLIP-Periode kleiner, da bei größeren Perioden eine Veränderung der Fluenz einen geringeren Einfluss auf den Anteil der geschmolzenen Oberfläche hat. Wegen des ungünstigen Verhältnisses zwischen Struktur und thermischer Diffusionslänge konnten Perioden kleiner als $0,8 \mu\text{m}$ auf ZnO:B durch DLIP nicht hergestellt werden.

Basierend auf den bisherigen Beobachtungen kann die Entstehung der Oberflächenstrukturen erklärt werden. Abb. 4.44 zeigt eine schematische Darstellung der Oberflächenstruktur für steigende Laserfluenzen am Beispiel einer Periode von $1,5 \mu\text{m}$. Das Volumen der Schmelze wird kontinuierlich erhöht, was zu einer abgeflachten Oberfläche bei höchsten Fluenzen führt. Bei niedrigsten Fluenzen schmelzen die Spitzen der pyramidenförmigen Strukturen im Bereich der Maxima während die Interferenzminima unverändert bleiben. Mit zunehmender Laserfluenz verliert die Oberfläche an den Interferenzmaxima ihre Mikrorauheit, und die Oberfläche schmilzt vollständig zunächst an den Maxima später auch an den Interferenzminima. Das geschmolzene Material fließt von den Maxima zu den Interferenzminima und erhöht so die Strukturtiefe.

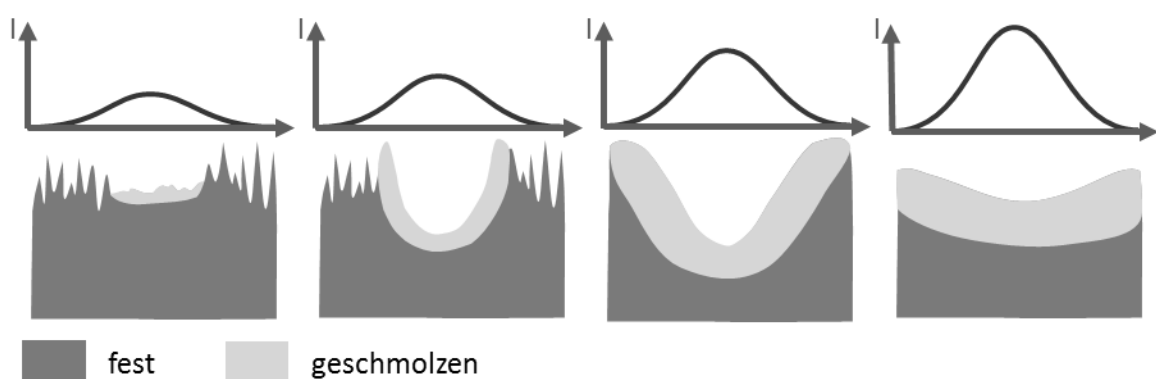


Abb. 4.44 Schematische Darstellung der Entwicklung der Oberflächenstrukturen mit zunehmender Fluenz und dem kontinuierlich erhöhten Volumen des geschmolzenen Materials, was zum Vertiefen der Strukturen und schließlich zu abgeflachten Flächen bei höchsten Fluenzen führt.

Der zugrunde liegende physikalische Effekt für die Strukturbildung ist aufgrund der hohen Temperaturunterschiede zwischen Maxima und Minima (bei Perioden ab $1,5 \mu\text{m}$) die Marangoni-Konvektion. Verursacht wird sie durch den großen Unterschied der Oberflächenspannung infolge der Temperaturunterschiede zwischen Interferenzmaxima und -minima [DAH98]. Das geschmolzene Material der Maxima ist dadurch in der Lage, auf die kalten Bereiche (Minima) zu fließen. Ein weiterer Effekt, der die Strukturbildung unterstützt, ist die Erhöhung des Druckes durch die Verdampfung, wodurch das geschmolzene Material auf die Interferenzminima geschoben wird.

Schließlich wird die gesamte Oberfläche aufgeschmolzen, wodurch die ursprüngliche Oberfläche durch einen Ausgleich der Oberflächenspannung abgeflacht wird.

Aufgrund der starken Erwärmung und der anschließenden raschen Abkühlung der Schicht werden Wärmespannungen induziert, was Mikrorisse verursacht (siehe Abb. 4.42 (b)). Poren bilden sich in der Oberfläche. Diese könnten durch die Bildung von Lufteinschlüssen in Schmelztaschen zwischen den Pyramiden oder durch das Zersetzen von ZnO:B bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt [TAK07b] entstehen.

In weiteren Versuchen wurden, analog zu den Linienstrukturen, Kreuz- und Punktstrukturen hergestellt. Am Beispiel der Proben mit einer Strukturperiode von $1,5 \mu\text{m}$ ist erkennbar, dass die Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und Material analog zur Linienstrukturierung ist. So ist bei geringen Pulszahlen und Fluenzen nur an den Intensitätsmaxima ein Aufschmelzen der Oberfläche erkennbar. Bei hoher Fluenz und Pulszahlen wird die komplette Oberfläche aufgeschmolzen. Die Anwendung von 6 Pulsen zeigt, dass die zweite Bestrahlung nach Rotation der Probe die erste Strukturierung (vertikal) weitgehend zerstört, so dass scheinbar eine horizontale Linienstruktur entstanden ist (Abb. 4.45 (b)).

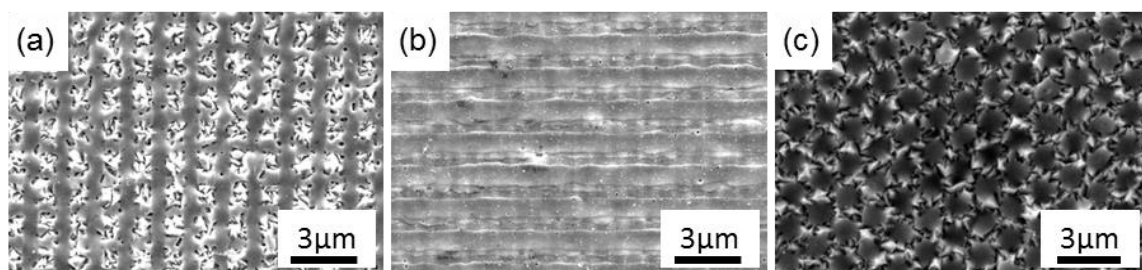


Abb. 4.45 REM Aufnahmen von Kreuzstrukturen, hergestellt mit $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$, (a) einem Puls und einer Laserfluenz von 150 mJ/cm^2 (b) drei Pulsen und einer Laserfluenz von 200 mJ/cm^2 (c) Punktstrukturen hergestellt mit einer Laserfluenz von 150 mJ/cm^2 , mit einem Puls.

Optische Charakterisierung der strukturierten ZnO:B Substrate

In Abb. 4.46 sind die totalen und diffusen Transmissionsspektren von strukturierten und nichtstrukturierten Referenzproben gezeigt. Die strukturierten Proben wurden mit Strukturperioden von 0,8; 1,5 und 5,0 μm , einem Laserpuls und Fluenzen, die den größten Strukturturen entsprechen, hergestellt. In Abb. 4.46 (a), wird die totale Transmission um bis zu 100% für eine Periode von 1,5 μm im Bereich von 350 und 600 nm erhöht. Für die anderen Perioden wird die totale Transmission um 18 bis 33 % verringert. Die diffuse Transmission sinkt nur für eine Periode von 0,8 μm im Bereich zwischen 420 und 550 nm. Für die anderen Wellenlängen erhöht sich die diffuse Transmission um bis zu 50 % in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Besonders für eine Periode von 1,5 μm erhöht sich die diffuse Transmission im Bereich von 370 bis 470 nm und über 650 nm.

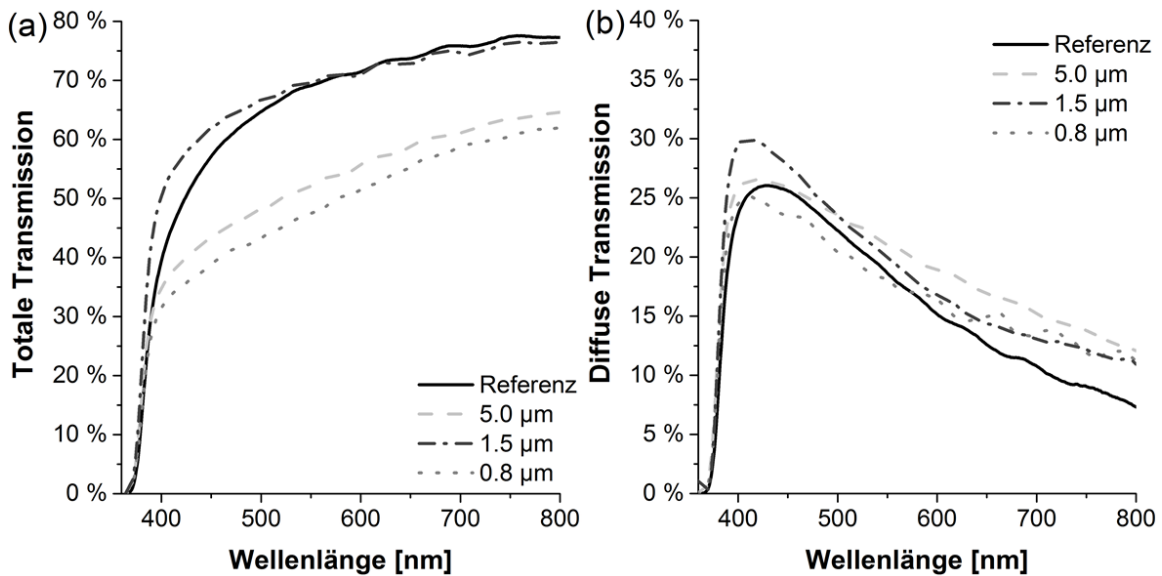


Abb. 4.46 (a) Totale Transmission und (b) Diffuse Transmission eines ZnO:B-Substrat mit linienartigen Strukturen mit jeweils 1 Puls: $\Lambda = 0,8 \mu\text{m}$, $F = 100 \text{ mJ/cm}^2$ (Strukturtiefe 75 nm); $\Lambda = 1,5 \mu\text{m}$, $F = 300 \text{ mJ/cm}^2$ (Strukturtiefe 210 nm); $\Lambda = 5,0 \mu\text{m}$, $F = 400 \text{ J/cm}^2$ (Strukturtiefe 190 nm).

Diese Abnahme der diffusen Transmission bei einer Periode von 0,8 μm kann durch die Einebnung der pyramidenförmigen Oberflächen erklärt werden.

Die periodischen Strukturen wirken als Beugungsgitter. Somit wird die transmittierte Strahlung in einem Winkel γ gebeugt, der von der Strukturperiode Λ und der Wellenlänge λ abhängt (siehe Formel 3.9). Sichtbar wird dies bereits im diffusen Transmissionsspektrum als wellenlängenabhängige Erhöhung. Die Beugungsordnungen existieren entsprechend Formel 4.4 bis 1500 nm (1. Ordnung), 750 nm (2. Ordnung), 500 nm

(3. Ordnung) und 375 nm (4. Ordnung). In den Bereichen, in denen die zweite und dritte Beugungsordnung enden, ist jeweils eine Erhöhung der diffusen Transmission erkennbar. Aufgrund des Beugungseffektes vergrößert sich der Weg innerhalb des aktiven Materials. Diese optische Weglänge kann in Abhängigkeit von der Strukturperiode theoretisch berechnet werden (Tabelle 10 für 633 nm Wellenlänge).

Tabelle 10 Berechnete Vergrößerung des Optischen Weges für unterschiedliche Oberflächenstrukturen für eine Wellenlänge von 633 nm.

	Winkel von diffuser Transmission / 1. Beugungsordnung	Vergrößerung des optischen Weges
Referenz	Max. 8 °	+ 1,0%
$\Lambda = 5,0 \mu\text{m}$	7,3 °	+ 0,8%
$\Lambda = 1,5 \mu\text{m};$	25,0 °	+ 10,0%
$\Lambda = 0,8 \mu\text{m};$	52,3 °	+ 63,5%

Die pyramidenförmige Oberflächenstruktur der ZnO:B-Schicht verursacht eine geringe Streuung mit einem Winkel von 8° (bei einer Wellenlänge von 633 nm). Das bedeutet, dass die optische Weglänge um ca. 1 % im Vergleich zu einem direkt transmittierten Strahl steigt. Für periodische Strukturen ändert sich diese Weglänge, insbesondere für kleine Strukturperioden (0,8 μm). Wie in Tabelle 10 zu sehen, wurden Beugungswinkel zwischen 7,3 ° und 52,3 ° für Strukturperioden zwischen 5,0 und 0,8 μm berechnet. Somit vergrößert sich die optische Weglänge der einfallenden Strahlung (633 nm) um bis zu 63,5 % gegenüber der direkt transmittierten.

Allein die diffuse Transmission kann die Solarzelleffizienz 12,2 bis 12,8 % erhöhen [BES11]. Aufgrund der größeren Winkel und dem daraus folgenden größerem optischen Weg, wird die Absorption der einfallenden Strahlung gesteigert. Dies erhöht die Leistungsfähigkeit von Dünnschichtsolarzellen.

Um die Qualität der Beugungsmuster zu untersuchen, wurde die relative Intensität der verschiedenen Beugungsordnungen gemessen. Das gesamte Beugungsmuster wurde mit einer hochauflösenden Kamera aufgenommen. Anschließend wurden die nullte, erste und zweite Beugungsordnung mit einem Leistungsmessgerät gemessen und aufgezeichnet.

Die Intensitätsprofile sind in Abb. 4.47 dargestellt. Es ist zu sehen, dass es bei einer Periode von 0,8 μm nur die ersten Beugungsordnungen gibt, eine Strukturperiode von 5,0 μm jedoch 7 Beugungsordnungen zeigt. Die ersten Beugungsordnungen der 5,0 μm Strukturen sind ähnlich stark ausgeprägt wie die nullte Ordnung. Die Zunahme der opti-

schen Weglänge beträgt für die erste Ordnung jedoch nur 0,8 %. Die kleinsten Strukturperioden von 0,8 μm erzeugen den größten Beugungswinkel (52,3°), jedoch wird aufgrund der schlechten Strukturqualität weniger als 2 % der Energie gebeugt. Linienförmige Strukturen mit einer Periode von 1,5 μm zeigen zwei Beugungsordnungen mit Winkeln von 25 ° und 57,4°, was eine Erhöhung der Weglänge um 25 und 50 % bedeutet.

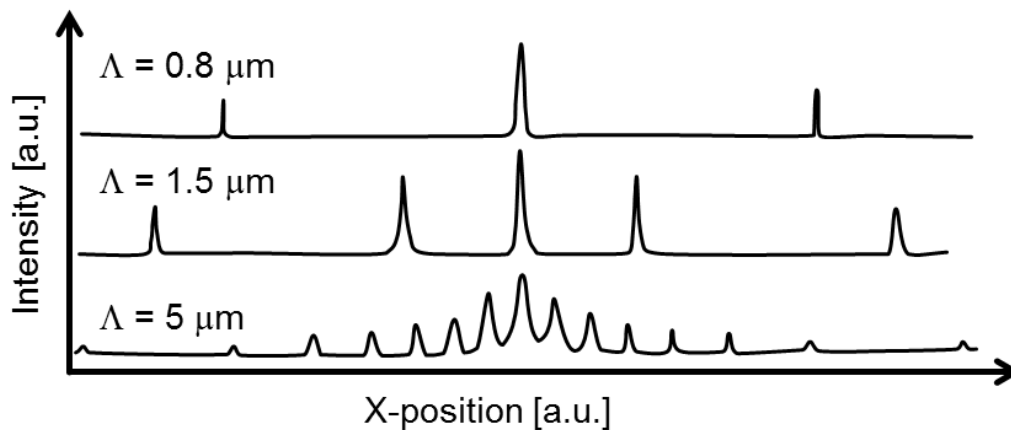


Abb. 4.47 Beugungsintensitäten einer Oberfläche mit linienartigen Strukturen mit einem Puls und Perioden von 0,8 μm (100 mJ/cm^2), 1,5 μm (300 mJ/cm^2) und 5,0 μm (400 mJ/cm^2).

Aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften der 1,5 μm Strukturen gegenüber den anderen Perioden wurde die relative Beugungseffizienz als Funktion der verwendeten Laserparameter gemessen. Dazu wurde die Beugungsintensität (I_b) in Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur untersucht. Die Strukturen wurden mit verschiedenen Laserfluenzen und einer Periode von 1,5 μm hergestellt und systematisch bei einer Wellenlänge von 633 nm untersucht.

Die gemessenen Intensitäten wurden mit der Intensität des direkt transmittierten Strahls einer nicht strukturierten Probe (I_{ref}) normalisiert. Wie in Abb. 4.48 zu sehen ist, nimmt mit der Erhöhung der Laserfluenz die Intensität der nullten Ordnung ($m = 0$) ab. Die Intensität der ersten und zweiten Ordnung sowie die gesamte gestreute Strahlung, welche die erste und zweite Ordnung beinhaltet, nimmt gleichzeitig zu. Die erste Beugungsordnung ist dominanter als die zweite. Jedoch wurde auch die Intensität der gebeugten Strahlen zweiter Ordnung um 4 bis 9 % erhöht.

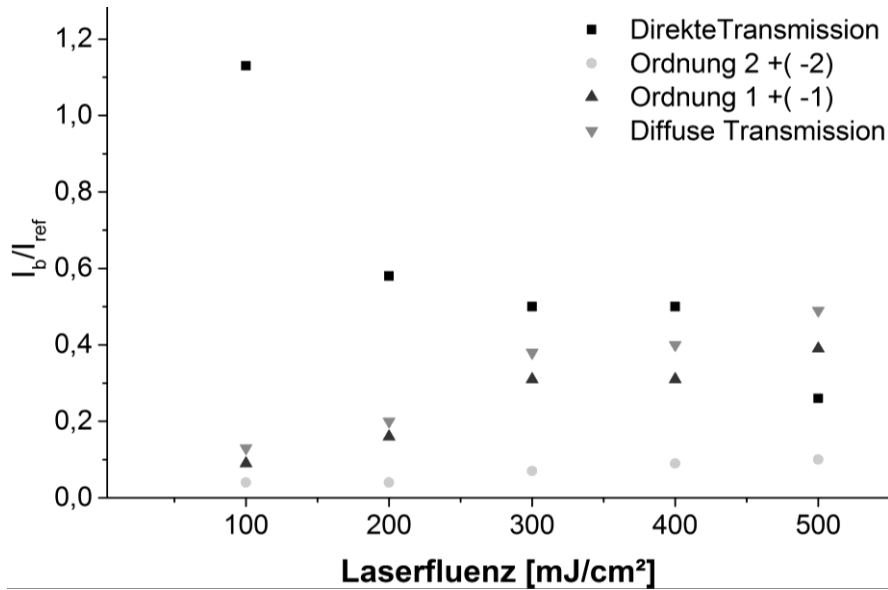


Abb. 4.48 Relative Intensität der Beugungsordnungen von Proben mit 1 Laserpuls und $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ bestrahlt.

In Abb. 4.49 sind die totalen und diffusen Transmissionsspektren von kreuz-, linien- und punktstrukturierten Proben im Vergleich zu nichtstrukturierten Referenzproben gezeigt. Die totale Transmission aller laserstrukturierten Proben wurde um bis zu 35 % reduziert. Nur im Bereich einer Wellenlänge bis ca. 550 nm ist mit einer Periode von $1,5 \mu\text{m}$ eine Vergrößerung der Transmission erkennbar. Auch im weiteren Verlauf ist sichtbar, dass alle Strukturen mit einer Periode von $5,0 \mu\text{m}$ eine geringere Transmission haben als Strukturabstände von $1,5 \mu\text{m}$. Die kreuzförmigen Strukturen erreichen bei gleicher Strukturperiode die niedrigsten, linienförmige die höchsten Transmissionswerte.

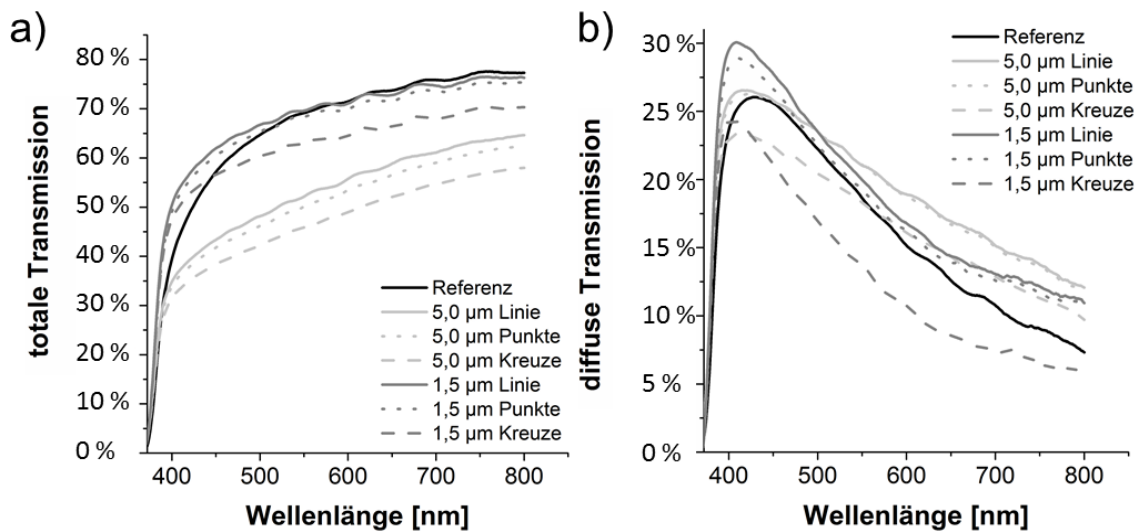


Abb. 4.49 a) totale Transmission und b) diffuse Transmission von verschiedenen Singlepulse-Strukturgeometrien mit Strukturabständen von $5,0 \mu\text{m}$ hergestellt mit einer Fluenz von 400 mJ/cm^2 und $1,5 \mu\text{m}$ mit 200 mJ/cm^2 .

Für die punkt- und linienförmigen Strukturen steigt die diffuse Transmission. Für eine DLIP-Periode von $1,0\ \mu\text{m}$ besonders in den Wellenlängenbereichen von 400 bis 500 nm und ab ca. 650 nm bis 800 nm ist die diffuse Transmission 50 % größer als die Referenz. Bei einer DLIP Periode von $5\ \mu\text{m}$ ist bei den kurzen Wellenlängen der Einfluss sehr gering (1 % bei 450 nm) jedoch steigt die Zunahme ab 530 nm an und erreicht bei 800 nm eine Zunahme vom 65 % gegenüber der Referenz.

Ursache für die geringere totale Transmission der kreuzförmigen Strukturen ist das zweimalige Aufschmelzen, wodurch sich mehr Abtragsprodukte auf der Oberfläche befinden. Die diffuse Transmission der kreuzförmigen Strukturen ist durch die Einebnung der originalen pyramidenförmigen Oberflächenstruktur (siehe Abb. 4.45) verringert.

Die Bereiche mit erhöhter diffuser Transmission zwischen 400 bis 500 nm und ab ca. 650 nm bis 800 nm lassen sich mit der ersten und 2. Beugungsordnung erklären. Die 2. Beugungsordnung existiert bei einer Gitterperiode von $1,0\ \mu\text{m}$ bis zu einer Wellenlänge von 500 nm, die 1. Beugungsordnung bis 1000 nm. Bei einer Strukturperiode von $5\ \mu\text{m}$ ist der Einfluss der Beugungsordnungen aufgrund der Vielzahl vorhandener Ordnungen (6 bei einer Wellenlänge von 800 nm) weniger ersichtlich.

Einfluss der Strukturierung auf die Effizienz mikrokristalliner Solarzellen

Basierend auf den Untersuchungen dieser Arbeit wurde von Marcos Soldera ein Simulationsmodell erstellt [SOL16]. Dieses zweidimensionale Modell (ausreichend für Linienstrukturen) simuliert den Einfluss der erzeugten Strukturen auf die Effizienz von mikrokristallinen Solarzellen. Dabei werden Beugung und Interferenz der einfallenden Strahlen berücksichtigt. Die dabei simulierte Solarzelle entspricht der von Campa et al in [CAM09] vorgestellten Zelle.

Er nutzte AFM Messungen der unstrukturierten und strukturierten Proben um den Einfluss der Oberfläche auf Beugung und Streuung zu simulieren (Abb. 4.50). Die Sterne verdeutlichen die reale Messung einer mit einer Periode von $1,5\ \mu\text{m}$ ($300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$) strukturierten Probe bei Bestrahlung mit 633 nm. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Simulation.

Weiterhin berechnete er den Einfluss der Strukturen auf die resultierenden Photoströme der mikrokristallinen Solarzelle. So ermittelte er für Strukturen mit einer Periode von $1,5\ \mu\text{m}$ und einer Tiefe von 200 nm eine Steigerung des Photostromes um 11 % gegenüber einer unbehandelten Oberfläche.

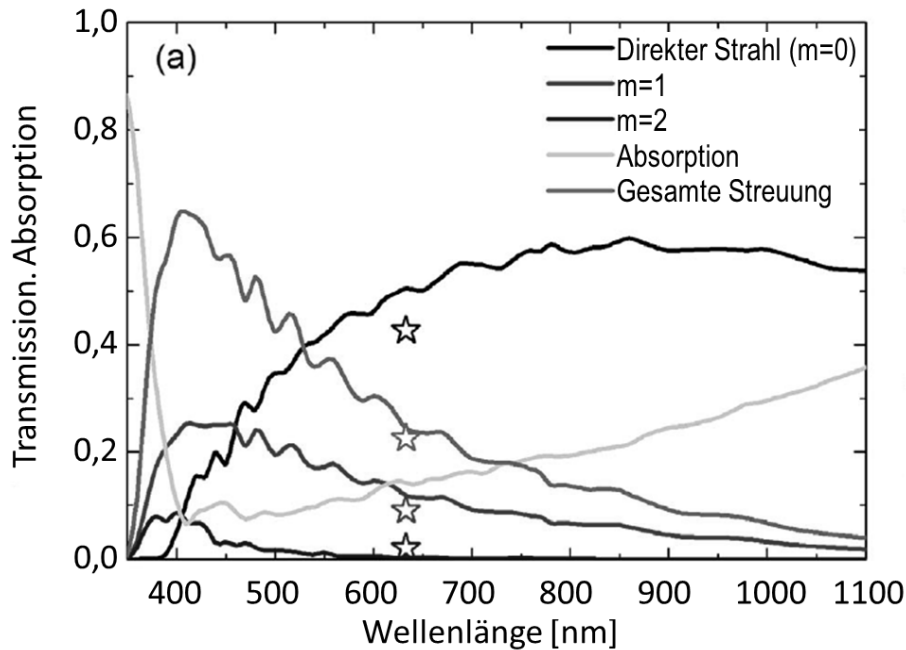


Abb. 4.50 Beugungseffizienz, Absorption und Streuung auf simulierter sinusförmig strukturierter ZNO:B beschichteten Glasoberfläche ($\Lambda = 1,5 \mu\text{m}$ und Strukturtiefe $d = 200\text{nm}$). Die Sterne verdeutlichen die reale Messung einer mit $\Lambda = 1,5 \mu\text{m}$ (300 mJ/cm^2) strukturierten Probe bei Bestrahlung mit 633 nm [SOL16].

4.2.4 Strukturierung von Indiumzinnoxid (ITO)

Thermische Simulation der Strukturierung der ITO Substrate

Zum tieferen Verständnis wurden, wie im Folgenden beschrieben, thermische Simulationen für den DLIP-Prozess angefertigt. Abb. 4.51 stellt die Temperaturverteilung innerhalb einer 100 nm dicken ITO-Schicht auf einem Glasträger zum Zeitpunkt der maximalen Oberflächentemperatur (ca. 4 ns nach dem Pulsmaximum) dar.

Dabei zeigt sich, dass an der Grenzfläche ITO/Glas Temperaturen von bis zu 2000 K auftreten. Diese Temperaturen liegen über dem Schmelzpunkt der verwendeten Gläser (1873 K), was zu einem Ausschmelzen des Glassubstrates führen kann. Die Temperaturdifferenz zwischen Maximum und Minimum beträgt in der Simulation 1300 K .

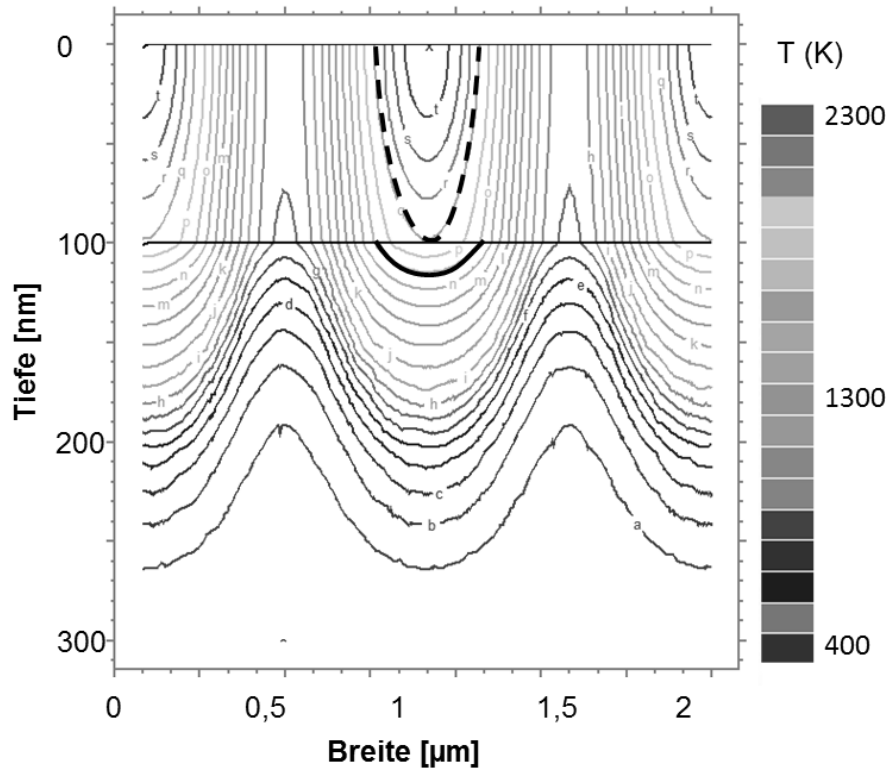


Abb. 4.51 FEM-Simulation der Temperaturverteilung in einer 100 nm dicken ITO-Schicht bei maximaler Oberflächentemperatur während der Laserstrukturierung mit 300 mJ/cm^2 , bei einem Laserpuls und einer Periode (Linienmuster) von $1 \mu\text{m}$. Schwarz gekennzeichnet sind die Schmelz- (2003 K) und Verdampfungstemperatur (2273 K).

Oberflächenstrukturierung

Verwendet wurde der klassische Interferenzaufbau. Die mit einer Wellenlänge von 266 nm erzeugten Punkt- und Linienstrukturen hatten Perioden von $0,5$ bis $5 \mu\text{m}$, bei Interferenzwinkeln von $30,8$ bis $3,0^\circ$. Es wurden Laserfluenzen zwischen 100 und 450 mJ/cm^2 verwendet, welche oberhalb der Ablationsschwelle von 100 mJ/cm^2 liegen. Die Pulszahl wurde zwischen 1 und 10 variiert. Punktstrukturen wurden durch Drei-Strahl-Interferenzaufbau hergestellt.

Abb. 4.52 zeigt REM Aufnahmen von ITO-Oberflächen, die mit einer Periode von $2,0 \mu\text{m}$ bei Fluenzen von 120 und 450 mJ/cm^2 strukturiert worden sind. Es entstehen überwiegend abgerundete Strukturen. Bei niedrigen Fluenzen (120 mJ/cm^2) überlappt sich der in Richtung Intensitätsminima verdrängte geschmolzene Materialanteil nicht.

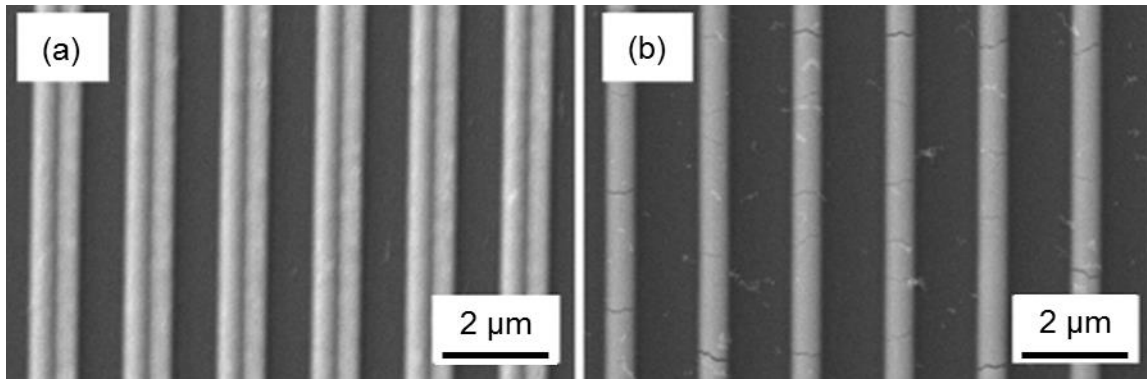


Abb. 4.52 REM-Aufnahmen von strukturierten 100 nm dicken ITO- Schichten. (a) Linien, $\Lambda = 2 \mu\text{m}$, $F = 120 \text{ mJ/cm}^2$, 1 Puls. (b) Linien, $\Lambda = 2 \mu\text{m}$, $F = 450 \text{ mJ/cm}^2$, 1 Puls.

Bei höheren Fluenzen (ab 150 mJ/cm^2 und 1 Laserpuls) ist genügend Schichtmaterial geschmolzen und in Richtung Interferenzminimum verdrängt, so dass die Interferenzminima-Positionen vollkommen mit Schmelze überdeckt werden. Bei höheren Fluenzen (450 mJ/cm^2) sind feine Risse sichtbar (Abb. 4.52 (b)), die beim Erstarren der Schmelze aus inneren Spannungen resultieren.

In Abb. 4.53 sind ausgewählte 3D-Aufnahmen von Linien- und Punktstrukturen dargestellt.

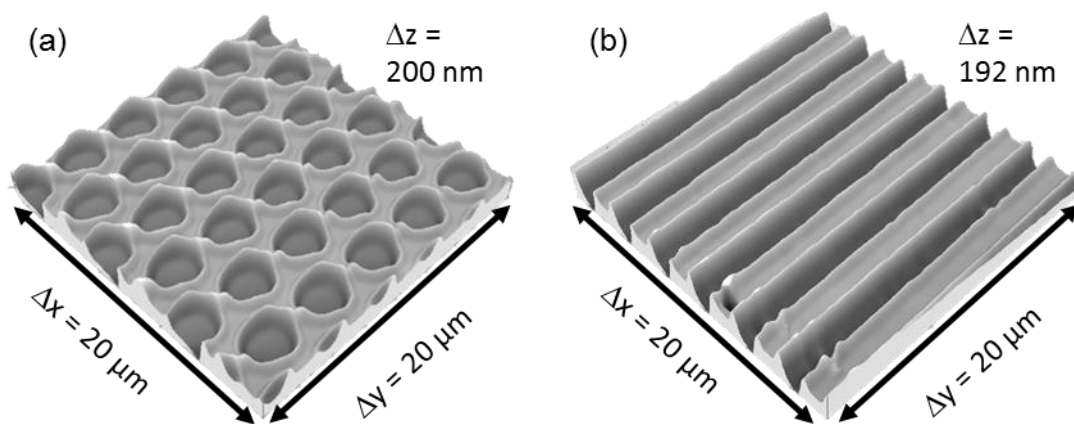


Abb. 4.53 3D Konfokalmikroskop-Aufnahmen von strukturierten 100 nm dicken ITO- Schichten. $\Lambda = 4 \mu\text{m}$, $F = 200 \text{ mJ/cm}^2$, 1 Puls, (a) Punktstrukturen. (b) Linienstrukturen.

Diese Bilder zeigen, dass homogene Texturen möglich sind. Erkennbar sind auch die Schmelzberge am Rand der Strukturen, die zu Strukturturen der doppelten Schichtdicke führen. Die Strukturhöhe kann mit steigender Fluenz und Pulsanzahl (bis 350 mJ/cm^2 und 5 Pulse) bis zu einem Maximum von 460 nm erhöht werden (Abb. 4.54). Höhere Fluenzen sowie Pulsanzahlen bewirken eine Reduzierung der Strukturhöhen auf 220 nm (350 mJ/cm^2 und 1 Puls). Die Wechselwirkung zwischen Laser und ITO wird maßgeblich

durch photothermische Prozesse bestimmt. Es ist Schmelzvolumen erkennbar, was auf eine Strukturbildung mittels Aufschmelzen und Verdampfen hindeutet.

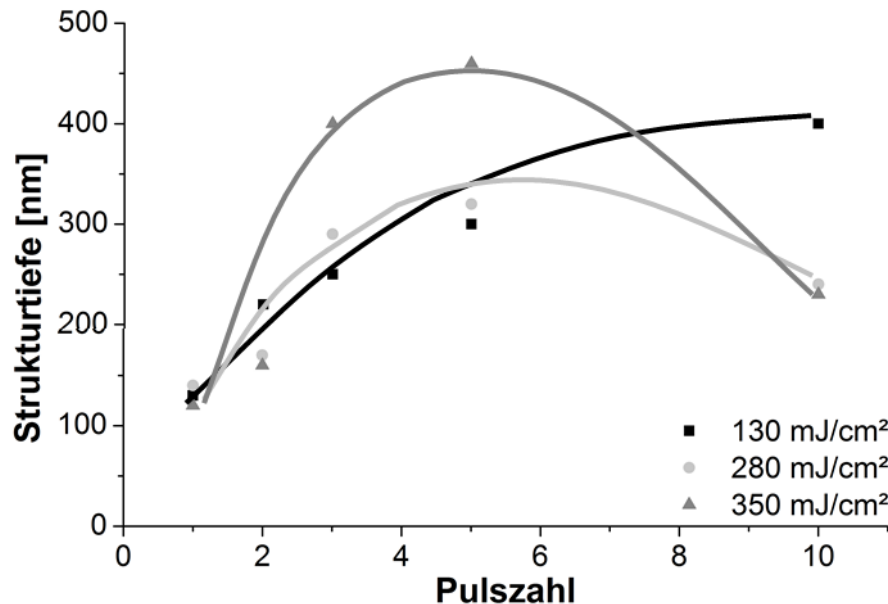


Abb. 4.54 Verlauf der Strukturtiefe in Abhängigkeit von der Pulsanzahl für verschiedene Laserfluenzen für 100 nm dicke ITO-Schichten von Linienstrukturen mit $\lambda = 1 \mu\text{m}$ (Linien dienen nur zur Führung der Augen).

Es wird jedoch ein lokaler Abtrag der Glasoberfläche beobachtet. Bei einer Schichtdicke von 100 nm entstehen bis zu 400 nm tiefe Gräben, was stark auf einen Abtrag des Glases zusätzlich zu den ITO-Aufwürfen hindeutet. Dieser Abtrag entsteht durch Wärmeleitung von der absorbierenden ITO-Schicht in das Glassubstrat. Dies wird bestätigt durch die Simulation in Abb. 4.51, die zeigt dass an der Grenzfläche ITO/Glas Temperaturen von bis zu 2000 K auftreten. Diese Temperaturen liegen über dem Schmelzpunkt der verwendeten Gläser (1873 K), was zum Anschmelzen des Glassubstrates führt.

Optische Charakterisierung der ITO Substrate

In Abb. 4.55 zeigt sich, dass für die strukturierten Proben die totale Transmission im Vergleich zur Referenz vermindert ist. Die diffuse Transmission ist für die unstrukturierte Probe aufgrund der ebenen Oberfläche nahezu Null.

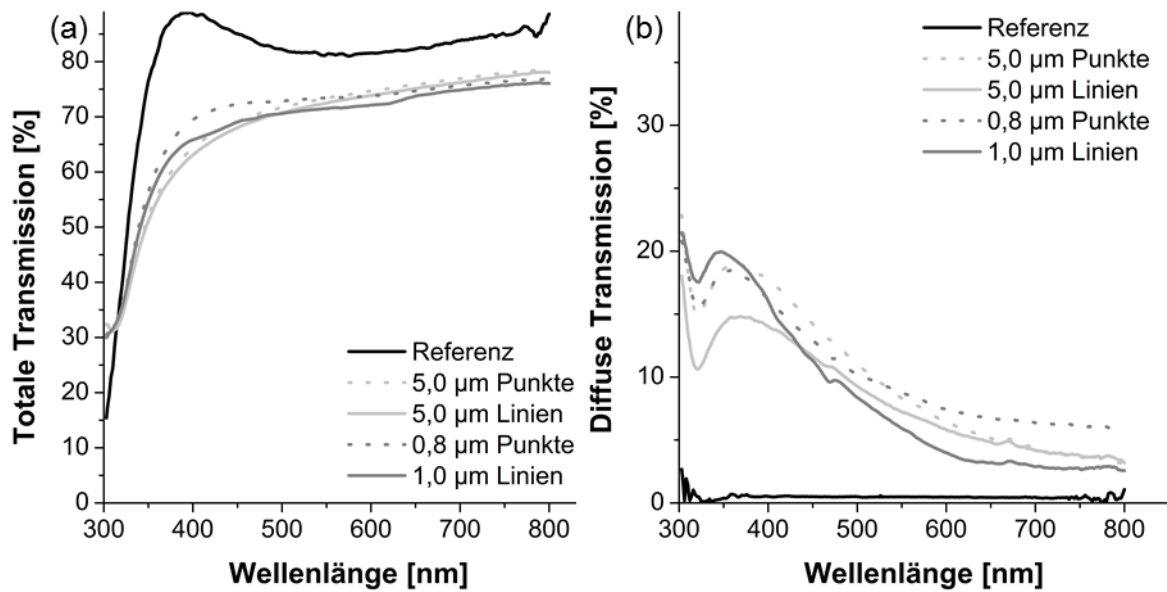


Abb. 4.55 Totale und direkte Transmission von unstrukturiertem und strukturiertem ITO. Die Strukturen mit 5 µm Periode wurden mit 350 mJ/cm² und die mit 0,8 µm Periode mit 250 mJ/cm² und jeweils einem Puls erzeugt.

Für linienstrukturierte Substrate steigt die diffuse Transmission mit 1,0 µm Periode auf 20,0 % bei 350 nm. Jedoch fällt sie bei höheren Wellenlängen stärker ab als die punktstrukturierte Probe. Hier ist der Einfluss der Beugungsordnungen erkennbar. Die 1,0 µm Proben zeigen bis 500 nm 2 Beugungsordnungen, zwischen 500 nm und 1000 nm nur noch eine. Die 2. Beugungsordnung endet bei 500 nm, wo in derselben Kurve ein kurzer Transmissionsabfall, gefolgt von einem kurzen Anstieg erkennbar ist. Dort ist anzunehmen, dass der gebeugte Strahl in eine Wellenleitermode übergeht, was den kurzen Abfall bei 470 nm erklären würde. Für Punktstrukturen sind solche Veränderungen nicht sichtbar, da dort mehr Beugungsordnungen mit verschiedenen Winkeln entstehen, die zu einer Verunschärfung dieser Minima führen. Jedoch steigt die diffuse Transmission im gesamten Wellenlängenbereich.

Herstellung organischer Solarzellen auf strukturierten ITO Substraten

Zur Untersuchung des Einflusses der Strukturierung auf die Effizienz von OPV wurden am Institut für angewandte Photophysik (IAPP) der TU Dresden Kaskadensolarzellen (Abb. 4.56 (a)) auf strukturierten ITO-Substraten hergestellt. Dabei wurden mit Fluenzen von 150 bzw. 300 mJ/cm² und einem Puls Strukturperioden von 1,0 und 2,0 µm hergestellt. Zusätzlich wurde eine Punktstruktur mittels Drei-Strahl-Interferenz mit einer Fluenz von 300 mJ/cm² und einem Puls hergestellt. Die Referenzzelle zeigt im Vergleich zu den strukturierten Zellen einen etwas geringeren Photostrom (Abb. 4.56 (b)). Durch die Strukturierung der dünnen ITO-Schicht wird die Elektrode in Teilbereichen abgetra-

gen oder gar isoliert, was einen Flächenverlust und damit eine Stromreduzierung bedeutet. Davon abgesehen zeigen die Zellen durch gute Sättigungswerte und eine steile Vorwärtskennlinie gute elektrische Eigenschaften und sehr wenig parasitäre Shunteeffekte, wie sie raue Substrate häufig zeigen.

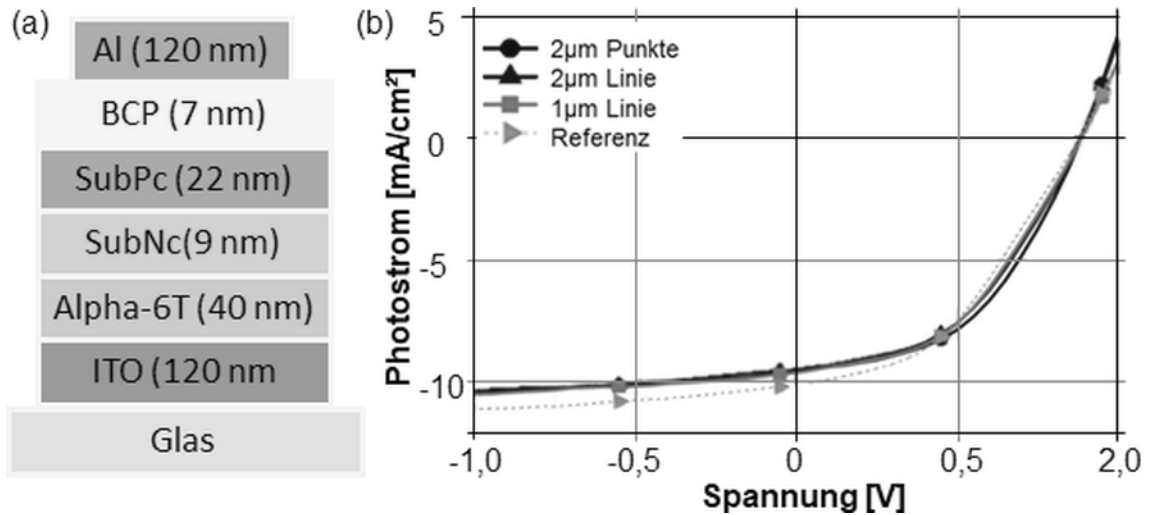


Abb. 4.56 (a) Kaskadensolarzellen-Stack auf ITO-Elektrode mit (b) ermittelten Strom-Spannungskennlinien.

Anhand der Zelldaten (Tabelle 11) wird klar, dass für die unterschiedlichen Periodizitäten 1,0 und 2,0 μm nur geringe Unterschiede von 2 % relativer Effizienzsteigerung beobachtet werden können. Die periodische Punktstruktur hingegen bringt einen zusätzlichen Konzentrationseffekt, der zu einer Effizienzverbesserung der strukturierten Zellen von 7,4 % führt.

Tabelle 11 Kennzahlen der Kaskadensolarzellen auf strukturierten ITO Substraten aus Abb. 4.56

Struktur		Leerlaufspannung [V]	Photostrom [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	Effizienz	
					absolut [%]	Verbesserung [%]
2,0 μm	Punkt	0,89	9,63	47,6	4,07	7,4
	Linie	0,88	9,54	45,9	3,87	2,1
1,0 μm	Linie	0,89	9,69	44,8	3,86	1,8
Referenz		0,88	10,19	42,3	3,79	

4.3 ERGEBNISSE DER STRUKTURIERUNG VON PET

Mit Einzelpulsabtragsversuchen wurden die charakteristischen Laserbearbeitungseigenschaften von PET in Abhängigkeit von der verwendeten Laserwellenlänge untersucht, um die für die Laserinterferenzversuche nötige Fluenz abzuschätzen.

Aus Abb. 4.57 mit dem Anstieg m von 33192 und dem Schnittpunkt mit der Y-Achse n von 101932 erhält man nach Formel 3.2 bis 3.5 einen Strahldurchmesser von $128,8 \mu\text{m}$ und eine Schwellfluenz von 89 mJ/cm^2 . Dieser Wert stimmt gut mit den Werten der Literatur, die zwischen 90 und 200 mJ/cm^2 liegen, überein [MAN02; YEH86; SRI89; LAS08]. Die Transmission von PET hat einen steilen Anstieg zwischen $302,5$ und $313,0 \text{ nm}$ [MAR67] und ist für Wellenlängen von 320 bis 1200 nm transparent [PER12a]. Daher konnte mit einer Wellenlänge von 355 nm kein Abtrag erreicht werden.

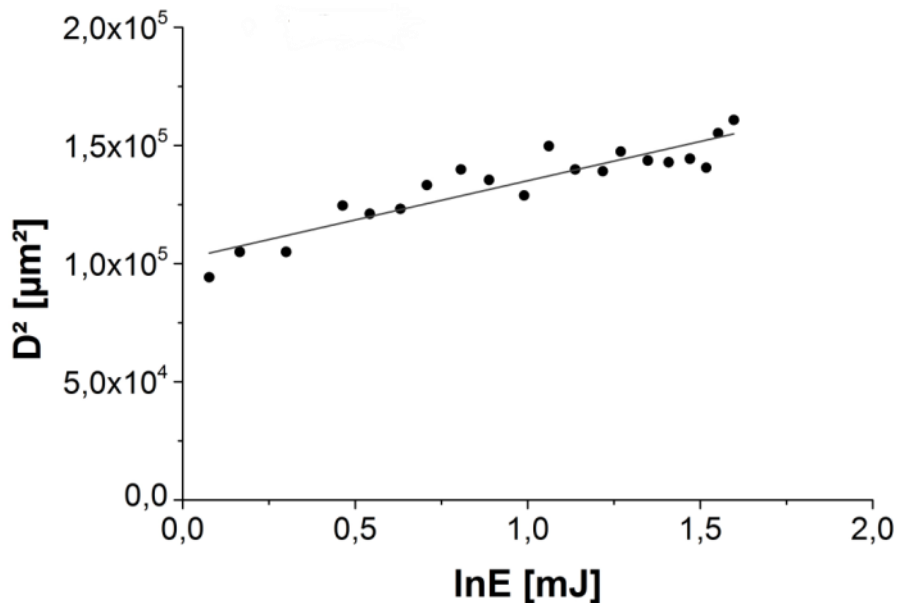


Abb. 4.57 Bestimmung der Ablationsschwelle von PET: Entwicklung des quadrierten Abtragsdurchmessers gegenüber der einwirkenden Energie für eine Wellenlänge von 266 nm .

Thermische Simulation der Strukturierung der PET Substrate

Der thermische Einfluss der Laserstrukturierung von PET auf die erreichbaren Oberflächentemperaturen bei einer Laserfluenz von 300 mJ/cm^2 wurde in Abb. 4.58 für Strukturperioden von $0,5$ und $2,6 \mu\text{m}$ simuliert.

Die Schmelze erreicht für beide Strukturperioden eine Tiefe von ca. $1,2 \mu\text{m}$. Bei einer Periode von $0,5 \mu\text{m}$ wird auch das Interferenzminimum bis zu einer Tiefe von $0,4 \mu\text{m}$ aufgeschmolzen. Bei einer Strukturperiode von $2,6 \mu\text{m}$ bleibt die Temperatur an den Interferenzminima unterhalb der Schmelztemperatur.

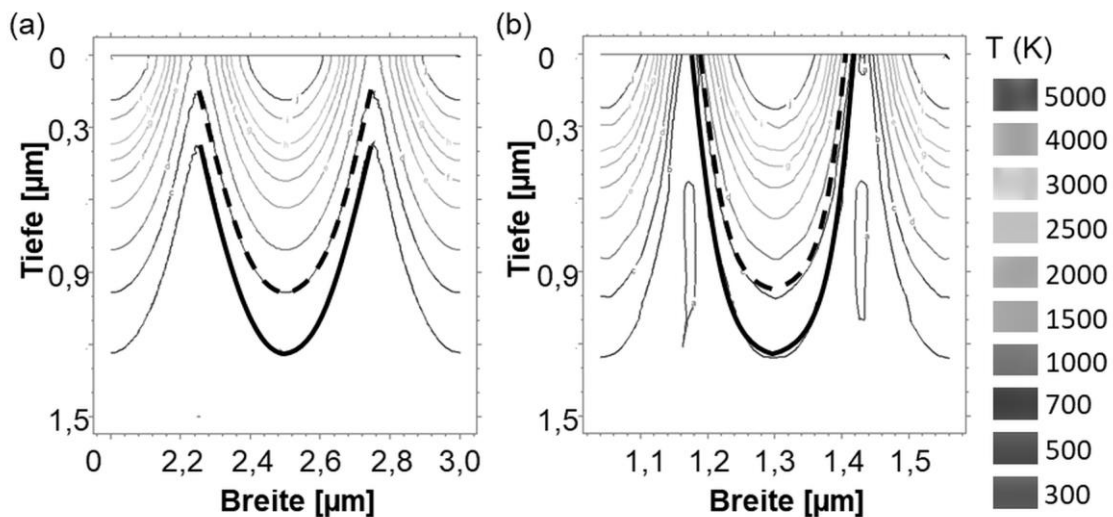


Abb. 4.58 FEM-Simulation der Temperaturverteilung in einer 125 µm dicken PET Folie bei maximaler Oberflächentemperatur während der Laserstrukturierung mit 300 mJ/cm², bei einem Laserpuls und Perioden von 0,5 und 2,6 µm. Schwarz gekennzeichnet sind die Schmelz- (517 K) und Verdampfungstemperatur (763 K).

Oberflächenstrukturierung

Es wurden Linien- und Kreuzstrukturen sowie hexagonal orientierte Lochstrukturen mit Periodizitäten zwischen 350 nm und 7,0 µm auf den PET-Substraten hergestellt. Die Änderung der Periode erfolgte bei einer Wellenlänge von 266 nm über die Einstellung des Winkels zwischen den Laserstrahlen, wobei Winkel zwischen 1,5° bis 20,5° eingestellt wurden. Laserfluenzen von 50 - 500 mJ/cm² (entspricht 100 – 1000 mJ/cm² an den Interferenzmaxima) wurden verwendet. Die Laserpulsanzahl wurde von 1 bis 100 Laserpulsen variiert.

Wie die Aufnahmen in Abb. 4.59 (a,b) zeigen, wurden qualitativ hochwertige und homogene Mikro- bzw. Submikrostrukturen auf PET mit Fluenzen von 90 mJ/cm² und einem Laserpuls erzeugt.

Vor allem bei kleinen Perioden und höheren Fluenzen (> 100 mJ/cm²) sowie mehreren Laserpulsen kommt es zum Verschmelzen/Umschmelzen der Oberfläche (vgl. Abb. 4.59 (c)) und der Ausbildung geschlossener Strukturen (Abb. 4.59 (d)) sowie zur teilweisen Zerstörung der Topographie. Bei der Laserbearbeitung (Abb. 4.59 (e,f)) mit 30 und mehr Laserpulsen bilden sich Strukturen in Form von quasiperiodischen Mikrokegeln mit einem Durchmesser von ca. 10 µm aus, die von den eigentlichen linien- bzw. punktartigen Interferenzstrukturen überlagert werden.

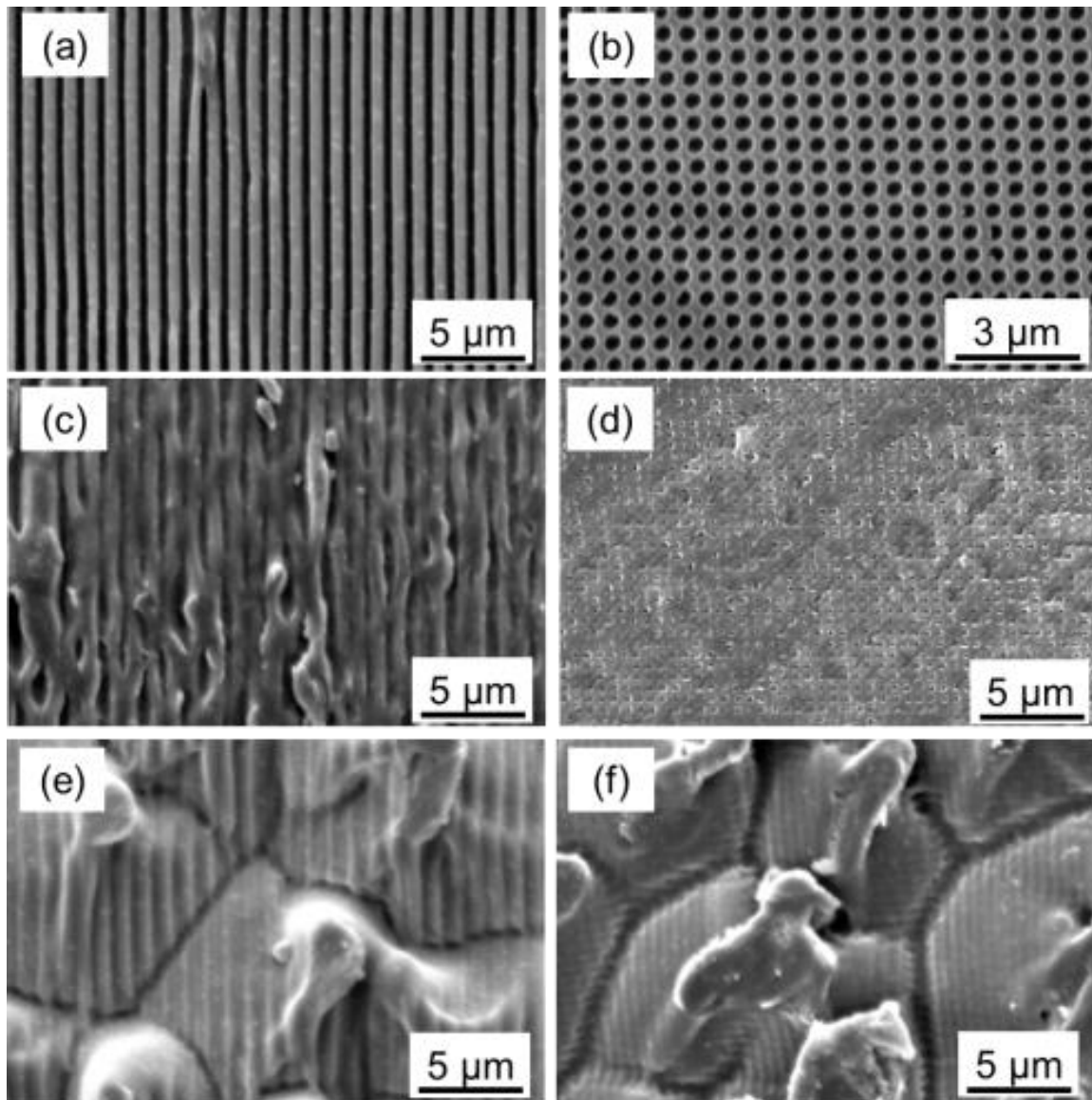


Abb. 4.59 REM-Aufnahme der Oberfläche von PET mit Linien- (a,c,e) und Lochstrukturen (b,d,f).
(a) $\Lambda = 1,0 \mu\text{m}$, $F = 90 \text{ mJ/cm}^2$, 1 Puls; (b) $\Lambda = 0,8 \mu\text{m}$, $F = 80 \text{ mJ/cm}^2$, 1 Puls;
(c) $\Lambda = 1,0 \mu\text{m}$, $F = 90 \text{ mJ/cm}^2$, 5 Pulse; (d) $\Lambda = 0,8 \mu\text{m}$, $F = 80 \text{ mJ/cm}^2$, 5 Pulse;
(e) $\Lambda = 1,0 \mu\text{m}$, $F = 90 \text{ mJ/cm}^2$, 100 Pulse; (f) $\Lambda = 0,8 \mu\text{m}$, $F = 400 \text{ mJ/cm}^2$, 50 Pulse.

Die topographischen AFM Aufnahmen in Abb. 4.60 zeigen den abgerundeten Charakter der Strukturen, wobei besonders auf der Linienstruktur zusätzliche Submikro- bzw. Nanometerwelligkeiten sichtbar sind (siehe Abb. 4.60 (a)). Anhand der 3D-Messungen wurde der maximale Höhenunterschied zwischen Strukturminimum und -maximum in Abhängigkeit von der Laserfluenz bei einem Laserpuls bestimmt.

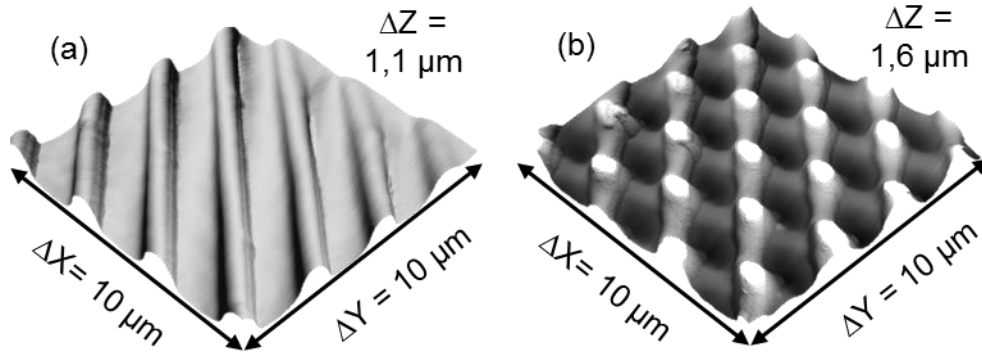


Abb. 4.60 3D-AFM-Aufnahmen strukturierter PET Folien (a) Linien, (b) Kreuzstruktur. Die Strukturperiode beträgt 2 µm.

Dieser Zusammenhang ist für Linienstrukturen mit Perioden zwischen 5 µm und 0,5 µm in Abb. 4.61 (a) dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Strukturtiefe mit steigender Fluenz zunächst annähernd linear größer wird, dann aber in Abhängigkeit von der Strukturperiode abflacht (für Perioden von 2,6 und 5 µm) oder wieder sinkt (für Perioden von 0,5 µm und 1 µm).

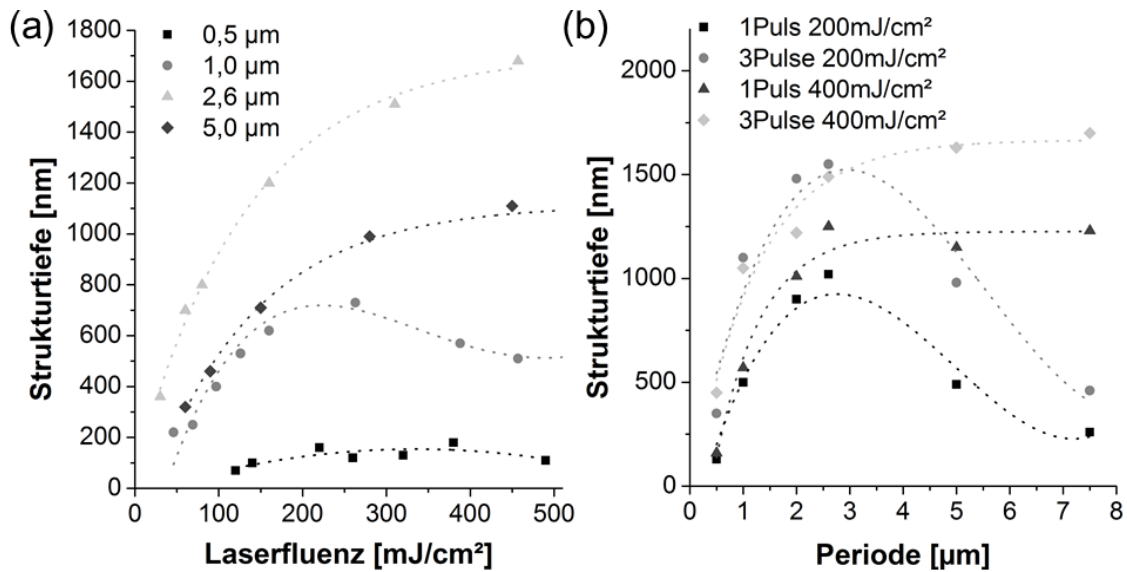


Abb. 4.61 (a) Strukturtiefe nach Single-Puls-Bearbeitung in Abhängigkeit von der Laserfluenz für verschiedene linienartige Strukturperioden. (b) Strukturtiefe für ein und 3 Pulse und Fluenzen von 200 und 400 mJ/cm² in Abhängigkeit von der Periode. (Linien dienen nur zur Führung der Augen).

Auch die Periode beeinflusst die erreichbare Strukturtiefe (Abb. 4.61 (b)). Die Strukturtiefe steigt bis zu einer Periode von 2,6 µm nahezu linear an (1 Puls bis zu 1020 nm, 3 Pulse bis 1490 nm). Anschließend bleibt die Strukturtiefe bei 400 mJ/cm² weitgehend konstant und erreicht Werte von maximal 1700 nm. Bei 200 mJ/cm² hingegen sinkt die Strukturtiefe wieder. Bei 5,0 und 7,5 µm Periode wurden geringere Strukturturen (zwischen 260 und 980 nm) erzeugt.

Die Konfokalmikroskopische Aufnahmen in Abb. 4.62 zeigen, dass sowohl bei Loch- als auch bei Linienstrukturen eine Vertiefung der Strukturen durch mehrere Laserpulse möglich ist. Es zeigt sich, dass die Strukturturen bei 5 Pulsen (Linien: Strukturtiefe 1,24 μm , Kreuz: Strukturtiefe 1,03 μm) im Vergleich zu mit einem Laserpulse (Linien: Strukturtiefe 0,71 μm , Kreuz: Strukturtiefe 0,41 μm) verdoppelt werden können. 30 Pulse führten bei Punkten zum Abflachen (Strukturtiefe 0,78 μm) und bei Linien zur Zerstörung der Strukturen bzw. zur Ausbildung der Mikrokegel (vgl. Abb. 4.59 (c, f)).

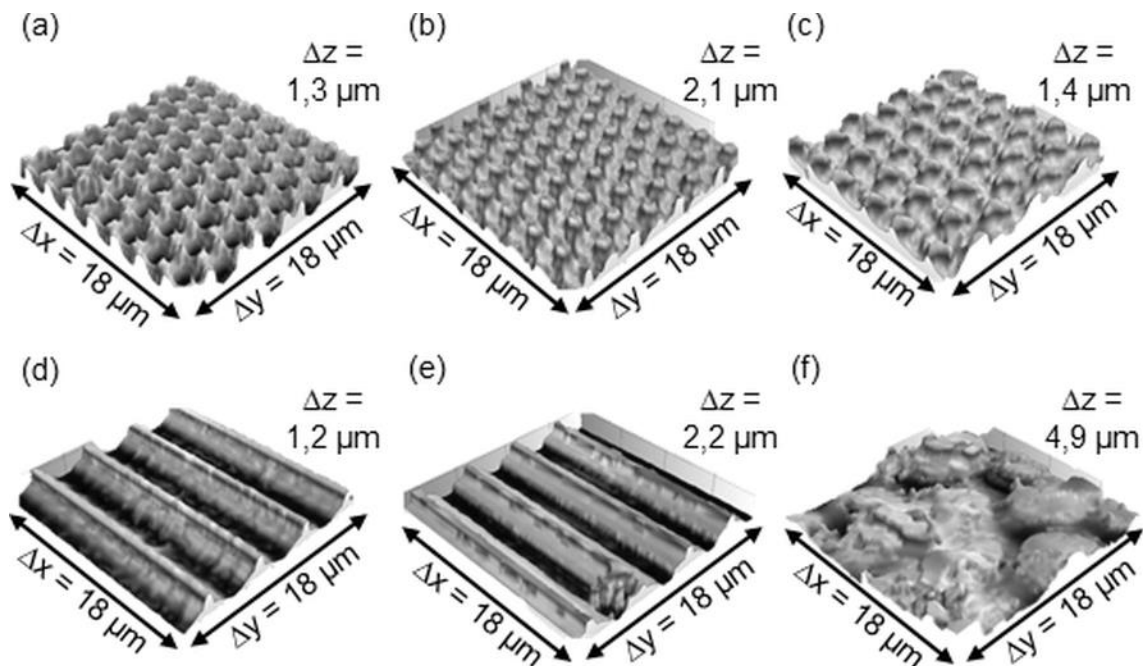


Abb. 4.62 3D-Konfokalmikroskopische Aufnahme von strukturiertem PET: (a-c) Lochstrukturen mit $\Lambda = 2,6 \mu\text{m}$ und $F = 100 \text{ mJ/cm}^2$ sowie (d-f) Linienstrukturen mit $\Lambda = 5 \mu\text{m}$ und $F = 160 \text{ mJ/cm}^2$. Die Versuche sind mit 1, 5 und 30 Pulsen (v.l.n.r.) durchgeführt worden.

Die Pulsanzahl, die eine Strukturvertiefung bzw. -zerstörung zur Folge hat, hängt von der verwendeten Periodizität und Fluenz ab. Abb. 4.63 stellt den Zusammenhang zwischen Pulsanzahl, Laserfluenz und Strukturtiefe für 2,6 μm und 5 μm Linien graphisch dar. Für beide Perioden wird mit bis zu 10 Pulsen eine Vertiefung der Strukturen ohne Zerstörung erreicht. Allerdings ist dies bei einer Strukturperiode von 2,6 μm nur mit Fluenzen unter 100 mJ/cm^2 möglich. Bei Fluenzen über der Schwellfluenz sind nur noch 5 Pulse (160 mJ/cm^2) bzw. 1 Puls (310 mJ/cm^2) für die zerstörungsfreie Strukturierung anwendbar. Für größere Perioden (5,0 μm) verschiebt sich diese Grenze nach oben, so kann bei Fluenzen zwischen 170 mJ/cm^2 und 250 mJ/cm^2 mit bis zu 10 Pulsen gearbeitet werden. Bei kleinen Perioden unterhalb von 2 μm ist die Vergrößerung der periodischen Strukturturen durch Multipulsbearbeitung kaum möglich. Vor allem Linienstrukturen mit Periodizitäten von 0,5 μm und 1 μm werden mit zunehmendem Aspektverhältnis (AR)

mechanisch instabil und es treten lokale Defekte, sogenannte „Kissing Points“, auf (siehe Abb. 4.59 (c)).

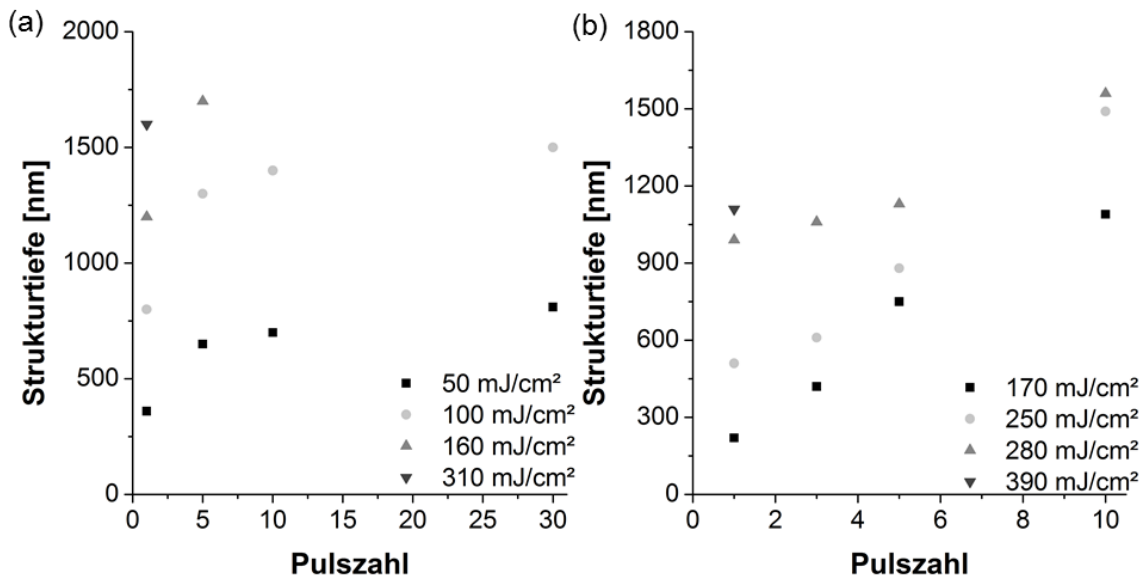


Abb. 4.63 Strukturiefen in Abhängigkeit von der der Pulsanzahl für Linienstrukturen auf PET mit (a) $\lambda = 2,6 \mu\text{m}$ und (b) $\lambda = 5,0 \mu\text{m}$ (ohne Strukturzerstörung).

Abb. 4.64 zeigt die Strukturentwicklung bei größeren Laserpulsanzahlen (5 - 30). Diese führen bei allen Strukturtypen zu (teilweisen) Verschmelzungen der Strukturen auf der Oberfläche und bei weiterer Pulszahlerhöhung zu selbstorganisierenden Strukturen bis hin zu kegelförmigen Makrostrukturen. Dabei sind große Strukturen zunächst stabiler. Auch bei 10 Pulsen ist noch die Linienstruktur erkennbar. Jedoch bilden sich an den Interferenzminima zunehmend tropfenähnliche Aufwölbungen. Erst bei 30 Pulsen sind die periodischen Strukturen durch Kegelstrukturen ersetzt worden.

Bei einer DLIP-Periode von $1,6 \mu\text{m}$ sind bei 5 Pulsen bereits Kissing Points infolge des Umklippens einzelner Strukturen sichtbar. Bei 10 Pulsen gibt es noch linienartige Strukturen, jedoch ist die Periode etwa doppelt so groß wie die Interferenzperiode. Dies deutet auf ein Zusammenklappen von zwei benachbarten Strukturen hin. Auf diesen Strukturen bilden sich analog zur $5 \mu\text{m}$ Struktur tropfenähnliche Aufwölbungen. Bei 30 Pulsen sind kegelförmige Makrostrukturen entstanden. Ähnlich den REM-Bildern in Abb. 4.59 (e) und (f) sind Mikrostrukturen auf den Kegeln entstanden, die der originalen Periode entsprechen. Bei einer Strukturperiode von $0,5 \mu\text{m}$ entsprechen die Strukturen bereits bei 3 Pulsen nicht mehr der Interferenzperiode. Wie in Abb. 4.64 erkennbar, bilden sich jedoch nicht sofort Kegelstrukturen sondern zunächst netzartige selbstorganisierende Strukturen mit einer vorrangigen Ausrichtung senkrecht zur Interferenzstruktur.

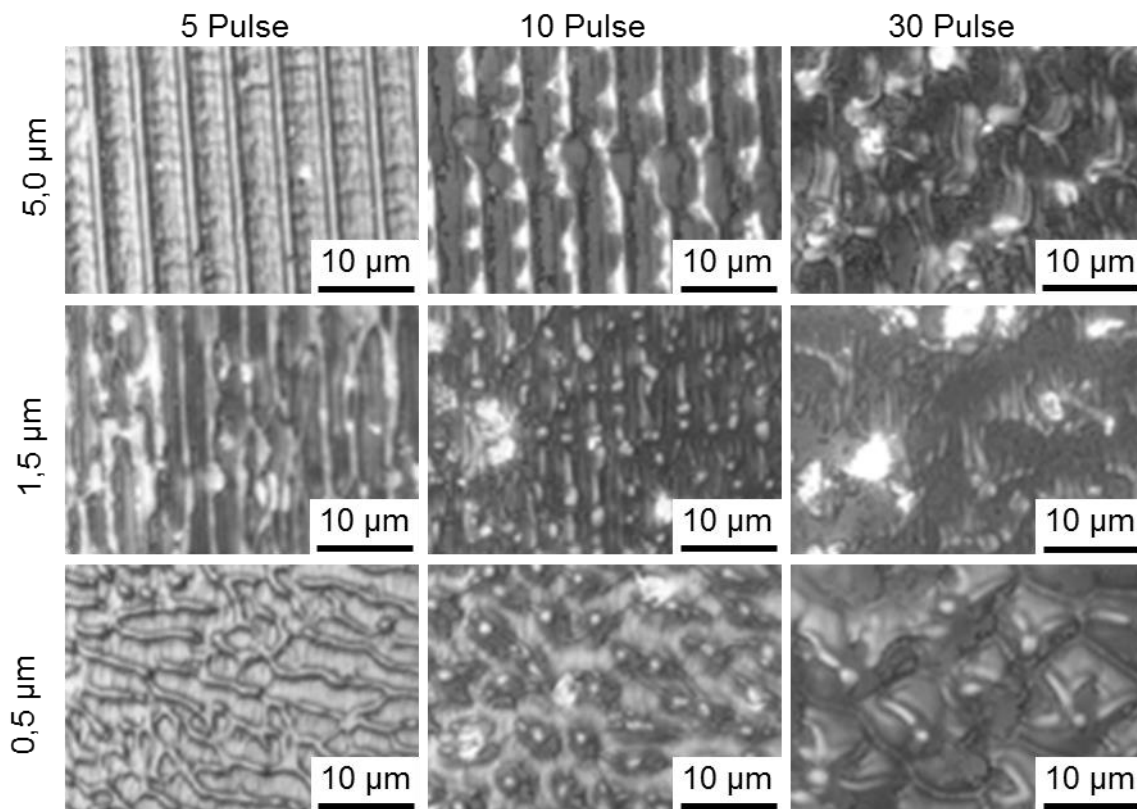


Abb. 4.64 Konfokalmikroskopische Aufnahme der Entwicklung von Strukturen auf PET mit steigender Pulszahl: Kissing Points, selbstorganisierende Strukturen und Kegelstrukturen bei Zunahme der Pulszahl für verschiedene Perioden bei Fluenzen von 200 bis 300 mJ/cm²

Diese Strukturen gehen bei 10 Pulsen in kegelförmige Strukturen über. Zunächst mit einem Durchmesser von etwa 2 µm und einer Höhe von 4,3 µm, wachsen diese mit zunehmender Pulszahl auf einen Durchmesser von 10 µm und eine Höhe von 5,4 µm.

In Abb. 4.65 ist die Entwicklung der Strukturtiefe der Makrostrukturen bei einer Interferenzperiode von 0,5 µm erkennbar. Erst ab etwa 10 Pulsen bilden sich Kegelstrukturen, welche mit zunehmender Pulszahl und Fluenz an Höhe zunehmen und bei 50 Pulsen 8,6 µm erreichen.

Die Strukturentwicklung auf PET mittels DLIP zeigt verschiedene Effekte. Bei niedrigen Fluenzen und Pulszahlen (bis etwa 150 mJ/cm² und bis 3 Pulse) ist die erwartete Strukturbildung mit Abtrag an den Interferenzmaxima und originaler Oberfläche an den Minimapositionen erkennbar. Im Ergebnis sind sehr regelmäßige Strukturen mit hohem Aspektverhältnis von bis zu 0,65 entstanden. Die kleinen Substrukturen auf den Strukturen sind Schrumpfungen sowie innere Spannungen im Material durch das Abkühlen nach dem Laserpuls [Kes92, Yu05].

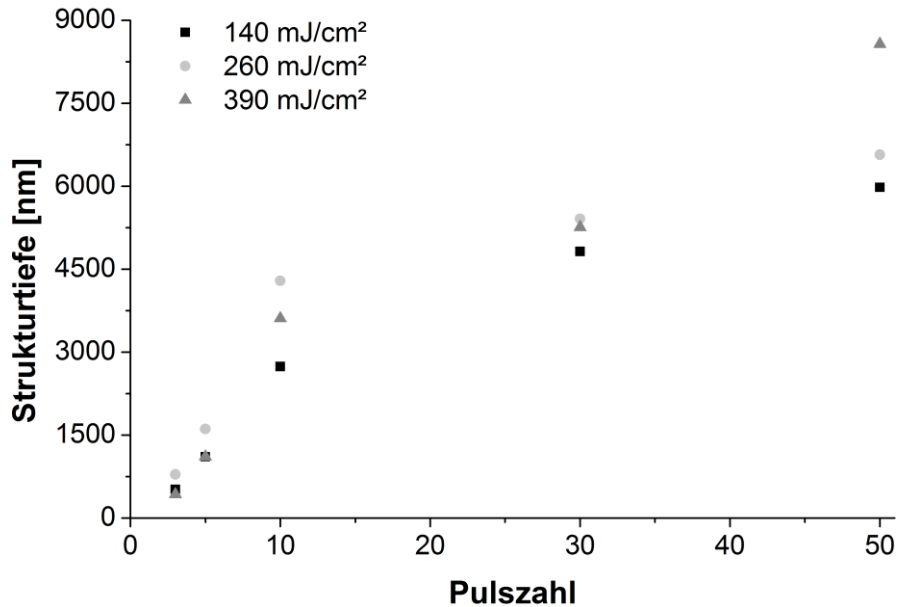


Abb. 4.65 aperiodische Makrostrukturentiefe für eine Interferenzperiode $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der Pulszahl für verschiedene Fluenzen.

Entscheidend für die Strukturbildung ist der photothermische Charakter des Ablationsprozesses während der Laserbearbeitung mit einer Wellenlänge von 266 nm [SRI89; MAN02; LAS08]. Dies wird hauptsächlich in der sinusförmigen Morphologie der Strukturen sichtbar. Dabei wird die eingebrachte Photonenenergie an den Laserinterferenzmaxima von den Chromophoren (Farbzentren) im Material absorbiert und an das Gitter abgegeben bzw. in Wärme umgewandelt [MAN02]. Dies führt zum Aufweichen, Aufschmelzen, Zersetzen und Verdampfen (ab 450 °C) des PET. Durch die lokale Verdampfung bzw. Ablation an den Interferenzmaxima entstehen hohe Drücke, wodurch das aufgeweichte Material besonders für Perioden größer als $1,0 \mu\text{m}$ in Richtung der Intensitätsminima verdrängt wird. Dort erstarrt es wieder und verdeckt die originale Oberfläche. Dadurch wird nicht nur Material im Bereich der Intensitätsmaxima abgetragen, sondern auch an den Interferenzminima aufgebaut. Bei kleineren Strukturperioden hingegen werden auch die Minima erwärmt, was zu einem Aufweichen oder gar Schmelzen und damit zum Abflachen in Folge von Oberflächenspannungen, teilweise auch zum Umkippen der übrigbleibenden Stege führt.

Dies wird beim Vergleich mit der thermischen Simulation der Laserstrukturierung bei einer Laserfluenz von 300 mJ/cm^2 in Abb. 4.58 deutlich. Die Schmelze erreicht für Strukturperioden von $0,5$ und $2,6 \mu\text{m}$ eine Tiefe von ca. $1,2 \mu\text{m}$. Bei einer Periode von $0,5 \mu\text{m}$ wird auch das Interferenzminimum bis zu einer Tiefe von $0,4 \mu\text{m}$ aufgeschmolzen. Diese geschmolzene Oberfläche gleicht die durch Verdampfung entstehenden Höhenunterschiede aufgrund von Oberflächenspannungen aus. So wird die in den Untersuchungen

nachgewiesene Strukturtiefe von 170 nm erreicht. Bei einer Strukturperiode von 2,6 μm bleibt die Temperatur an den Minima unterhalb der Schmelztemperatur. Das von den Interferenzmaxima aufgrund von Oberflächenspannung und Verdampfungsdruck auf die Minima aufgeworfenen Materials hingegen vergrößert die Strukturtiefe. Die theoretisch ermittelte Strukturtiefe steigt von 1,2 μm auf die 1,6 μm , die in den praktischen Untersuchungen ermittelt wurden. Somit bestätigt die Simulation die vorausgegangenen Überlegungen.

Eine Möglichkeit, die Strukturtiefe vor allem bei Strukturperioden $> 2,0 \mu\text{m}$ zu erhöhen, ist das Multipulsbearbeiten der Oberfläche. Dabei ist zu beachten, dass abhängig von Fluenz und Strukturperiode ab einer bestimmten Pulszahl eine Ripple- und später eine Mikrokegelbildung einsetzt (ab etwa 150 mJ/cm^2 und 5 Pulsen bei einer Periode von 1 μm). Ursache solcher „Ripples“ ist möglicherweise die Interferenz von Surface Plasmonen und einfallender Laserstrahlung. Über die Entstehung der Kegelstrukturen wurde bereits bei der Bestrahlung von PET Oberflächen mit ultravioletter Laserstrahlung (266 nm) berichtet [MAN02]. Sie erklären dieses nichtlineare Verhalten über zwei Photonen Absorption oder das Versetzen der Moleküle in einen Anregungszustand.

Optische Charakterisierung der strukturierten PET Substrate

In Abb. 4.66 ist die Messung der totalen Transmission in Abhängigkeit zur Wellenlänge dargestellt. Da bei PET die Wellenleitereffekte (interne Totalreflexion) für die gebeugten Ordnungen besonders stark ausgeprägt sind, wurde weiterhin die Absorption gemessen. Die totale Transmission sinkt für alle strukturierten Substrate im Vergleich zur Referenz. Dabei verlieren die punktstrukturierten Proben mehr Transmission als die linienstrukturierten, was auf Wellenleitereffekte zurückgeführt werden kann.

Die Absorption steigt für alle strukturierten Substrate in starker Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der Vergleich der Absorptionsmessung mit den Beugungsordnungen in Abb. 4.66 (c, d) beweist den starken Einfluss der Beugungseffekte.

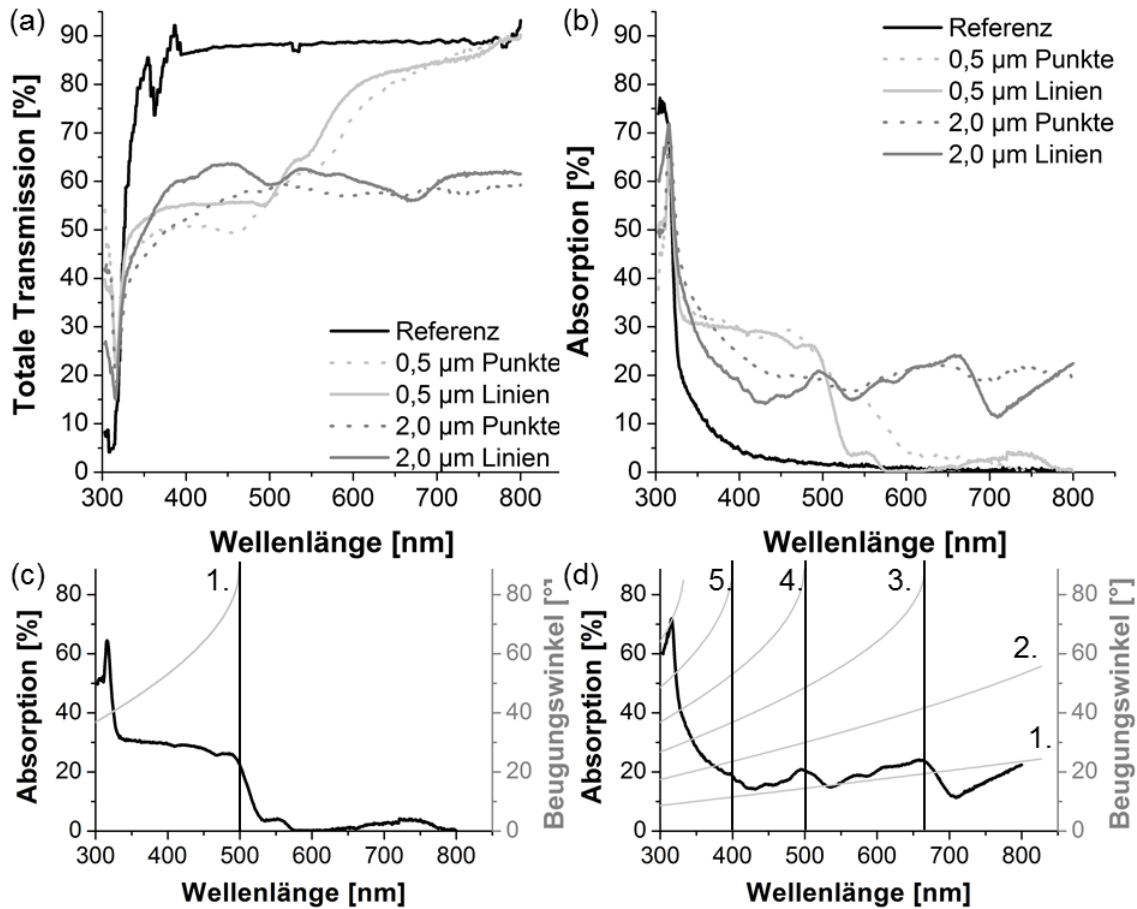


Abb. 4.66 Spektrometrische Untersuchung strukturierter PET-Substrate (a) Totale Transmission (b) Absorption von Substraten mit verschiedenen Strukturgeometrien, (c) Absorption einer 0,5 μm periodischen Linienstruktur im Vergleich zur Beugungsordnung, (d) Absorption einer 2,0 μm periodischen Linienstruktur im Vergleich zu den verschiedenen Beugungsordnungen.

Der starke Abfall der Absorption der Probe mit 0,5 μm periodischer Linienstruktur von 28,8 % bei einer Wellenlänge von 450 nm auf 4,2 % bei 600 nm zeigt, dass beide ersten Beugungsordnungen (+1 und -1) etwa 24 % der einfallenden Strahlung aufnehmen. Ein ähnlicher Effekt ist, wenn auch weniger ausgeprägt, bei der Strukturierung mit 2,0 μm erkennbar. Mit Wegfall der 4. Beugungsordnung sinkt die Absorption zunächst um 5,7 % und bei der 3. Beugungsordnung um 12,7 %. Hier steigt die Absorption mit zunehmender Wellenlänge jedoch wieder, da aufgrund der Vielzahl an Beugungsordnungen der Einfluss der übriggebliebenen wieder zunimmt.

Um den Beugungseffekt genauer zu belegen, wurde zusätzlich die winkelabhängige Transmission mit einem Goniometer bei Weißlichtbeleuchtung mit einem Spektrometer gemessen. Die Dispersionszweige des Gitters sind erkennbar und können gut über einfache Beugungsbedingungen simuliert werden (Abb. 4.67). Je nach Brechungsindex des

Substrates liegt der Totalreflexionswinkel zwischen 35° - 40° , über dem die Strahlung im Wellenleiter geführt wird.

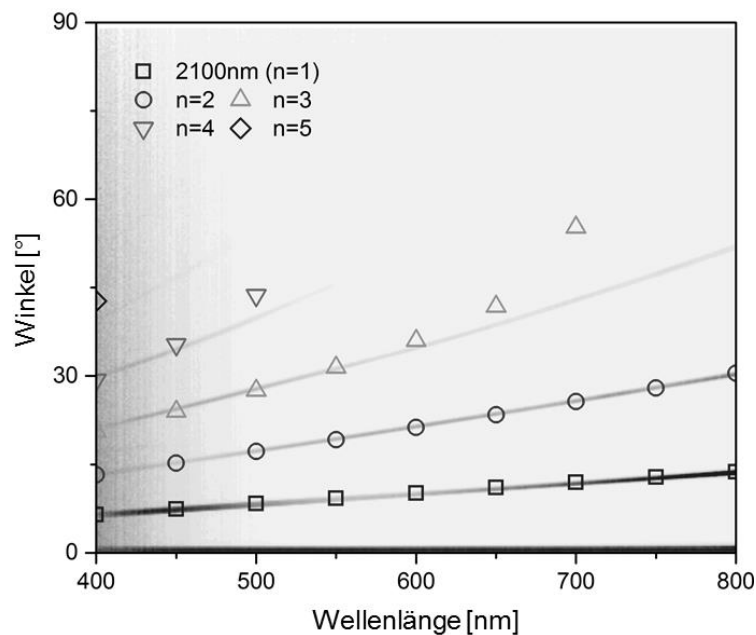


Abb. 4.67 Winkel- und wellenlängenabhängige Transmission einer $2.1 \mu\text{m}$ periodischen Oberflächenstruktur auf PET. Die Symbole bezeichnen die Simulation der Beugungsordnungen.

Dank einer Auskoppellinse konnte auch diese Strahlung sichtbar gemacht werden, so dass Brechungs- und Wellenleitereffekte am realen Objekt zu erkennen sind.

Herstellung organischer Solarzellen auf strukturierten PET Substraten

Auf PET-Substraten mit Linienstrukturen im Bereich von $2,0$ bis $2,8 \mu\text{m}$ Periode wurden vom Institut für Angewandte Photophysik der TU Dresden organische Solarzellen hergestellt. Dazu wurde der in Abb. 4.68 abgebildete Schichtstapel verwendet. Zunächst wurde die Zelle auf der strukturierten Seite aufgebaut. Für eine Periode von $2,0 \mu\text{m}$ wurden zusätzlich Solarzellen auf der planaren Seite der strukturierten Substrate hergestellt.

Abb. 4.68 zeigt für alle strukturierten Zellen einen Anstieg des Kurzschlussstromes, der durch den verlängerten Absorptionsweg erwartet wird. Dabei fällt der Gewinn im Kurzschlussstrom mit kleinerer Gitterperiode durchweg höher aus. Des Weiteren ist bei drei von vier Zellarten ein Anstieg des Füllfaktors zu verzeichnen, was für einen verbesserten Ladungstransport spricht. Bei den Zellen, die auf der strukturierten Seite des PETs abgeschlossen wurden, ist kein Anstieg der Sättigung zu verzeichnen.

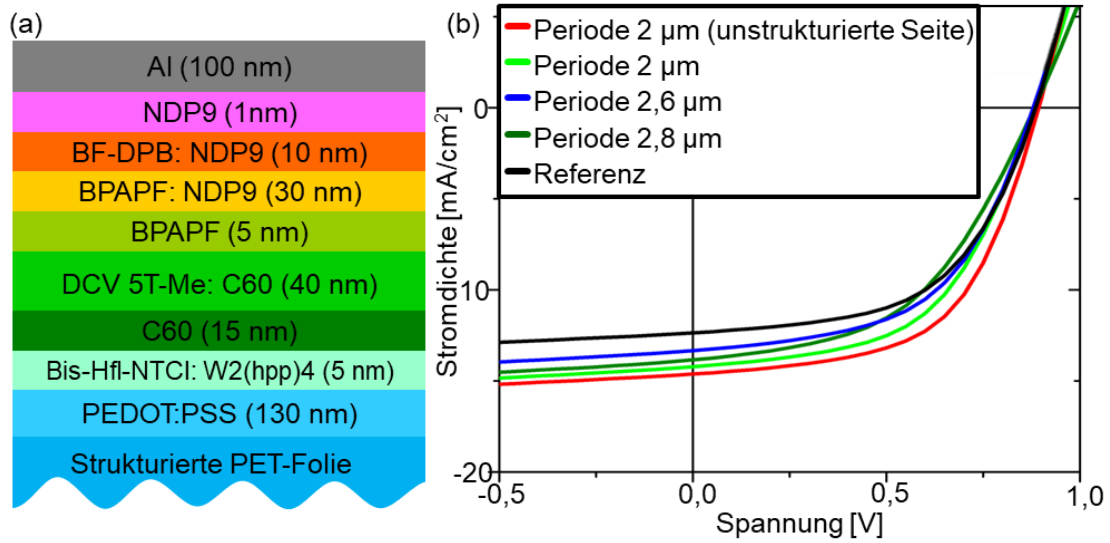


Abb. 4.68 (a) Stack der verwendeten DCV5T-Solarzelle mit hochleitendem PEDOT:PSS als Elektrode und strukturiertem PET Substrat. (b) Kennlinien der planaren Referenzzelle und der strukturierten Zellen mit einer 35 %igen Verbesserung der Konversionseffizienz.

Dies wäre bei einem rauen oder unsauberem Substrat durch vermehrte Shunt-Stellen zu erwarten. Für die Zelle, die auf der glatten Seite des strukturierten Substrates mit 2,0 μm Gitterperiode prozessiert wurde, zeigt sich eine Effizienz von 7,63 %, was einem Gewinn von 35 % gegenüber der unstrukturierten Referenzzelle entspricht (Tabelle 12).

Tabelle 12 Kenndaten der Zellen aus Abb. 4.68. Der höhere Kurzschlussstrom der strukturierten Solarzelle (Liniengitter 2 μm Periode) ist klar zu beobachten.

	Leerlaufspannung [V]	Kurzschlussstrom [mA/cm ²]	Füllfaktor [%]	Effizienz	
				absolut [%]	Verbesserung [%]
2,0 μm (unstrukturierte Seite)	0,89	14,62	57,05	7,63	35
2,0 μm	0,88	14,22	53,90	6,94	25
2,6 μm	0,88	13,34	53,80	6,46	26
2,8 μm	0,88	13,84	48,93	6,12	10
Referenz	0,87	12,27	50,37	5,53	

Wie in Abb. 4.68 zu sehen ist, erreichen die auf strukturiertem PET prozessierten Zellen noch nicht die Effizienzen, die für Glassubstrate mit ITO-Kontakten möglich sind. Allerdings werden flexible Substrate und Elektroden für die erfolgreiche Markteinführung von organischen Solarzellen zwangsläufig vorausgesetzt, da anders eine kostengünstige Rolle-zu-Rolle-Produktion nicht möglich ist.

4.4 ÜBERSICHT DER ERMITTELTEN PARAMETER

Eine Zusammenfassung der für die verschiedenen Materialien in dieser Arbeit ermittelten optimalen Parameter findet sich in Tabelle 13. Der Vergleich der Ablationsschwelle und der idealen Parameter zeigt, dass beim MLAS die 2 bis 8fache Schwelle auf die Oberfläche wirkt. DLIP von HAP und AZO werden mit annähernd doppelter Schwelle an den Intensitätsmaxima strukturiert. PET und ZnO:B nutzen die sechsfache und ITO die neunfache Schwelle.

Abgeleitet aus diesen Parametern, wurde die Strukturichte bestimmt. Bei Punktstrukturen ist das die Anzahl der Löcher und bei Linienstrukturen die Länge aller Linien jeweils pro Quadratcentimeter. Anhand der verfügbaren Laserpulsenergie bei Wellenlängen von 355 nm (650 mJ/cm²) und 266 nm (200 mJ/cm²) lässt sich die strukturierbare Fläche berechnen.

Die Strukturichten sind weitgehend von der Anwendung vorgegeben, da die optischen Anwendungen der Dünnschichten geringere Strukturabstände benötigen als biologische Anwendungen bei Keramiken. Jedoch ermöglichen Keramiken aufgrund von thermischen Spannungen keine so geringen Strukturabstände ($\leq 10 \mu\text{m}$), wie bei Dünnschichten oder PET. Somit betragen die resultierenden Strukturichten 4400 bis 18000 Punkte/cm² und sind somit geringer als bei Dünnschichten und PET mit bis zu 25 000 000 Punkte/cm²

Die strukturierbare Fläche hängt von der notwendigen durchschnittlichen Fluenz ab. Je geringer diese ist, umso mehr Fläche kann man in einem Schritt bearbeiten. Aber auch die genutzte Wellenlänge ist entscheidend, da der genutzte Laser bei einer Wellenlänge von 266 nm nur eine Pulsenergie von 200 mJ hat, bei 355 nm hingegen 650 mJ.

MLAS ermöglicht aufgrund der geringen notwendigen durchschnittlichen Fluenz eine recht große Fläche auf einmal zu strukturieren. Um jedoch die benötigten Strukturiefen zu erreichen sind für die gezeigten Beispiele 50 Pulse nötig. Das bedeutet, dass 5 Sekunden für diese Fläche benötigt werden. Auch für die Strukturen die eine Singlepulsbearbeitung ermöglichen, begrenzt die niedrige Laserpulsfrequenz des verwendeten Lasers von 10 Hz die Strukturierungsgeschwindigkeit. Nur eine Erhöhung der Pulsfrequenz des Lasers ermöglicht schnellere Strukturierungsergebnisse zu erzielen. Möglichkeiten diese höheren Pulsfrequenzen technisch umzusetzen und die Auswirkungen auf die Strukturierungsgeschwindigkeit werden im folgenden Kapitel gezeigt.

Tabelle 13 Übersicht der in dieser Arbeit ermittelten Strukturierungsparameter

	Material	Wellenlänge [nm]	Struktur-Geometrie	Strukturperiode	Bearbeitungsschwelle [mJ/cm ²]	durchschnittliche Fluenz [mJ/cm ²]	maximale Fluenz [mJ/cm ²]	Pulszahl	strukturierte Fläche pro Puls	Bearbeitete Fläche pro Sekunde [cm ² /s]	Strukturdichte										
MLAS	HA	355	Punkte	75 µm	2300	400	17800	50	1,6 cm ²	0,32	18000 Löcher/cm ²										
												355	Punkte	50 µm	8200	400	17800	50	1,6 cm ²	0,32	40000 Löcher/cm ²
DLIP	HA	355	Linien	20 µm	2300	2400	4800	1	0,3 cm ²	3	500 cm Linien/cm ²										
												355	Linien	1,5 µm	90	300	600	1	2,2 cm ²	22	6700 cm Linien/cm ²
	Kreuzstrukturen		1,7 µm	280	300	600	2	2,2 cm ²	11	12000 cm Linien/cm ²											
											266										
	266		Linien	89	300	600	1	0,7 cm ²	7	5000 cm Linien/cm ²											

Die bisher verwendete DLIP Technik realisiert die Strukturierung großer Flächen durch eine Probenbewegung mittels eines 2D-Achssystems. Damit ist die effektive Strukturierungsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Achsen und insbesondere durch die Trägheit der Achsen an den Umkehrpunkten der zu strukturierenden Fläche begrenzt. Achssysteme unterstützen zwar maximale Geschwindigkeiten von bis zu 2000 mm/s jedoch begrenzen maximale Beschleunigungen von 3g ($29,4 \text{ m/s}^2$) die Gesamtgeschwindigkeit. Das bedeutet die Maximalgeschwindigkeit wird bei maximaler Beschleunigung erst nach 68 mm erreicht.

Für das in dieser Arbeit verwendete DLIP Konzept bedeutet das, dass bei einer verfügbaren Pulsenergie von 650 mJ/cm^2 und bei einer nötigen Fluenz für das Strukturieren von AZO von 300 mJ/cm^2 theoretisch eine Fläche von $2,17 \text{ cm}^2$ pro Puls strukturiert werden könnte. Durch die Umformung des Strahls durch eine Blende bleibt etwa $1,38 \text{ cm}^2$ nutzbar. Die Pulsfrequenz von 10 Hz erfordert Achsbeschleunigungen von $2,34 \text{ m/s}^2$ um die Probe $1,17 \text{ cm}$ in $0,1 \text{ s}$ zu bewegen, was wie oben beschrieben innerhalb der Grenzen des Achssystems liegt.

5 ENTWICKLUNG NEUER STRUKTURIERUNGSKONZEPTE UND DEREN MÖGLICHKEITEN

MLAS und DLIP sind Verfahren, die einstufig eine Fläche von mehreren Quadratmillimetern mit Mikrostrukturen versehen können. In dieser Arbeit wurde dafür der in Kapitel 3 vorgestellte Quanta Ray Pro 290-10 verwendet und die Strukturierung mittels eines flexibel veränderbaren Laboraufbaus getestet. Dieser verwendete einfache Aufbau ist sehr variabel und bietet die Möglichkeit, schnell die einzelnen Strukturierungsparameter wie Periode, Strahlgröße und Strahlform zu ändern. Er ist aber in vielen Fällen industriell nicht einsetzbar, da Einrichtung, Wartung und Kontrolle des Aufbaus sehr zeitintensiv sind. Weiterhin bietet der verwendete Laser zwar eine hohe Pulsenergie (200 oder 650 mJ bei einer Wellenlänge von 266 bzw. 355 nm) aber nur eine Pulswiederholfrequenz von 10 Hz. Großflächige Strukturierungen werden durch Probenverschiebung mittels 3D-Achssystem realisiert.

Um größere Strukturierungsgeschwindigkeiten und damit industriell einsetzbare Systeme zu erhalten, sind Laser mit größeren Pulsfrequenzen nötig. Dieser Schritt erfordert besondere Überlegungen zum Zusammenfügen der einzelnen Abtragsflächen mittels Relativbewegung von Substrat und Laserstrahl. Die Erhöhung der Pulsfrequenz erfordert Anpassungen der DLIP Technik, da die Geschwindigkeit herkömmlicher Achssysteme begrenzt ist. Es gibt auch Anwendungen, die nur einachsige Bewegungen erlauben (z.B. Rolle-zu-Rolle). Weiterhin ist ein möglichst stabiler Interferenzaufbau nötig, der möglichst wenig durch äußere Einflüsse gestört werden darf.

Daher wird in diesem Kapitel nach Möglichkeiten gesucht, die Einsatzmöglichkeiten der direkten Laserinterferenzstrukturierung zu erweitern, um dabei möglichst große Flächen in kurzer Zeit strukturieren zu können. Dabei wird auf die Erkenntnisse der Strukturierungsergebnisse zurückgegriffen. Aus den vorangegangenen Strukturierungsuntersuchungen (Kapitel 4) ist bekannt wie groß die Fläche ist, die mit einem Schritt strukturierbar ist (Tabelle 13).

5.1 VERGLEICH DER STRUKTURIERUNG VON KERAMIKEN MIT MLAS UND DLW

Die Untersuchungen in Abschnitt 0 haben die Anwendbarkeit des MLAS gezeigt und die nötigen Strukturparameter wurden ermittelt. Die aufgrund der Laserpulsenergie mögliche, mit einem Schritt strukturierbare Fläche wurde in Tabelle 13 berechnet. Die Erhö-

Die Strukturierungsgeschwindigkeit mit diesem Verfahren stellt besondere Anforderungen an den Laser. Es wird sowohl eine hohe Pulsenergie als auch eine hohe Pulswiederholfrequenz benötigt. Die Recherche nach verfügbaren Lasern hat gezeigt, dass es momentan Laser mit hoher Pulsenergie (mehrere Millijoule) oder hohe Frequenzen gibt (kHz bis MHz), aber keine Laser die beides vereinen. Am geeignetsten scheint der Quanta Ray Pro 290-50 von Spectra Physics, welcher vergleichbar zu dem in dieser Arbeit genutzten Lasersystem ist. Er hat jedoch eine höhere Pulswiederholfrequenz von 50 Hz bei einer Pulsenergie von 300 mJ (Wellenlänge von 355 nm).

Laser mit hohen Pulsfrequenzen können ebenfalls zur Erzeugung periodischer Mikrostrukturen genutzt werden. Jedoch ist dann das direkte Laserschreiben (DLW) das geeignetere Verfahren, da hier die niedrige Pulsenergie nur zur Erzeugung eines einzelnen Strukturpunktes reicht.

Diese beiden Techniken werden im Folgenden verglichen und Vorteile und Begrenzungen von beiden herausgearbeitet. Um die für die Strukturierung benötigte Zeit zu berechnen, wurden zunächst die Parameter zur Strukturierung von HAP mit einem Puls und einer Laserfluenz von $17,8 \text{ J/cm}^2$ verwendet, was einer Energie pro Bohrung von $68 \mu\text{J}$ entspricht.

Der Quanta Ray Pro 290-50 weist eine Frequenz von 50 Hz und eine Durchschnittsleistung von 15 W mit einer Pulsenergie von 300 mJ bei einer Wellenlänge von 355 nm auf. Somit kann dieser Laser 3333 Mikrolinsen mit einem Puls bestrahlen und mit MLAS 166 666 Löcher pro Sekunde herstellen (das entspricht einem MLA mit 58×58 Mikrolinsen). Dazu wird eine Achsgeschwindigkeit (für Einzelpulsstrukturieren) von 435 mm/s nötig, um die Probe konstant zu bewegen. Im Vergleich wird beim Direkten Laserschreiben (DLW) ein Lasersystem mit 166 kHz und 12 W mittlerer Laserleistung benötigt. Der Avia 355-20 von Coherent ist ein kommerziell verfügbares Laserbeschriftungssystem. Es hat eine maximale Laserleistung von 20 W und eine Pulswiederholfrequenz von 150 kHz bei einer Wellenlänge von 355 nm. Somit ermöglicht dieser Laser 150000 Bohrungen pro Sekunde.

Die Beschränkung der Strukturierungsgeschwindigkeit beim DLW liegt somit in der nötigen Scangeschwindigkeit von 22,5 m/s, um Strukturen mit einem Abstand von $150 \mu\text{m}$ zwischen benachbarten Punkten herzustellen. Diese Geschwindigkeit übersteigt die Möglichkeiten eines Laserscanners, der einen Fokusbereich von $22 \mu\text{m}$ ermöglicht. Ein solcher Fokusbereich kann nur mit einer kurzen Brennweite der F-Theta Optik oder einem großen Rohstrahldurchmesser, der wiederum eine große Scannerapertur benö-

tigt, erreicht werden. Diese beiden Anforderungen begrenzen jedoch die Scannergeschwindigkeit.

So bietet zum Beispiel Scanlab als einer der führenden Scannerhersteller verschiedene Laserscanner mit maximalen Schreibgeschwindigkeiten von 3,5 m/s an, wenn eine Brennweite von 160 mm und eine Apertur von 10 mm verwendet wird [SCA15a]. Damit wird die Prozessgeschwindigkeit auf 23 333 Löcher pro Sekunde begrenzt. Somit ist die Prozessgeschwindigkeit von MLAS siebenmal größer. Die vollständigen Daten sind in Tabelle 14 zu finden.

Tabelle 14 Vergleich der erreichbaren Strukturierungsgeschwindigkeit mit MLA im Vergleich zum Scanner.

	MLAS	DLW
	Quanta Ray Pro 290-50	Coherent Avia 355-20
Pulsfrequenz	50 Hz	150 000 Hz
Laserleistung	15 W	13,8 W
Pulsenergie	300 mJ	67,5 μ J
Pulsdauer	8 ns	40 ns
Energie pro Bohrung	0,0918 mJ	67,5 μ J
Bohrungen pro Puls	3 267	1
Geschwindigkeit von Achssystem oder Laserscanner	0,43 m/s	22,5 m/s (benötigt) 3,5 m/s (Maximum)
Bohrungen pro Sekunde	166 650	23 333

Wenn jedoch mehr als ein Puls je Bohrung benötigt wird, muss die Beschleunigung von Achssystem und Scanner beachtet werden, da jede Bohrung einzeln angefahren und die entsprechende Anzahl von Pulsen appliziert werden muss. In diesem Fall kann die Prozesszeit aus der Zeit für das Laserstrukturieren (Anzahl der Laserpulse, multipliziert mit Wiederholungsrate des Lasers) und der benötigten Zeit für die Probenbewegung, bzw. Strahlableitung ermittelt werden.

Für MLAS und DLW können Beschleunigungen von 29,81 m/s² und 14000 m/s² durch kommerzielle Achssysteme und Galvanometer-Scanner erreicht werden [SCA15a; A-ER15]. Unter Berücksichtigung dieser Parameter und den in Tabelle 14 aufgeführten Laserparametern, können für eine Pulsenergie von 67,5 mJ/cm² die in Abb. 5.1 abgebildeten Herstellungsgeschwindigkeiten (ausgedrückt als Bohrungen pro Sekunde) berechnet werden. Die Berechnung zeigt, dass die Prozessgeschwindigkeit des MLAS in

jedem Fall größer als bei DLW ist. Der Unterschied zwischen beiden Verfahren verringert sich jedoch mit der Pulszahl (beispielsweise 42% bei 100 Pulsen). Dies wird durch den geringeren Einfluss der Zeit, die zur Probenbewegung bzw. Strahlablenkung erforderlich ist, im Vergleich zu der Laserbestrahlungszeit, verursacht.

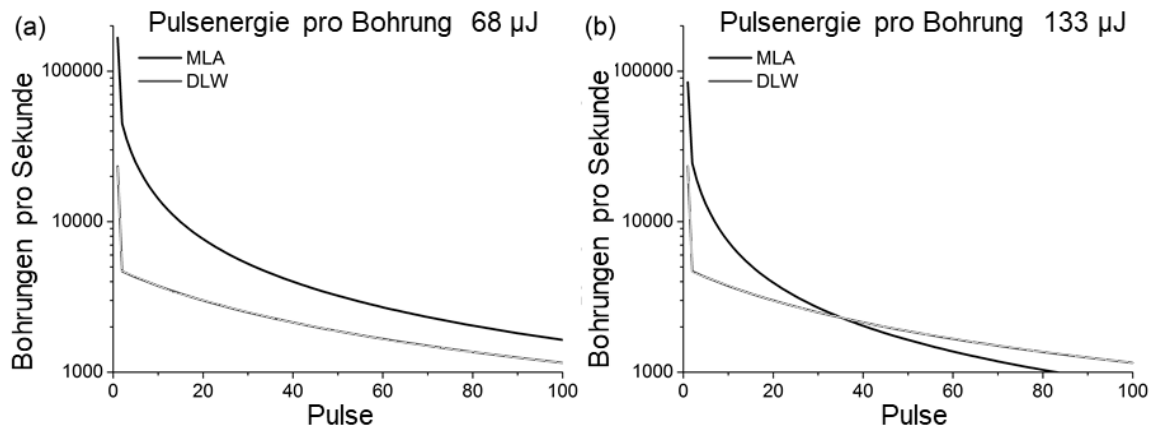


Abb. 5.1 Vergleich der Strukturiergeschwindigkeiten für MLAS und DLW in Abhängigkeit der erforderlichen Anzahl von Pulsen für jede Bohrung unter Verwendung der in Tabelle 2 beschriebenen Bedingungen und Energien pro Bohrung von (a) 67,5 und (b) 133,5 µJ.

Auf der anderen Seite ermöglicht DLW bei höheren Pulsenergien (z. B. 133 µJ/cm²) ab einer bestimmten Anzahl von Pulsen (z. B. 36 Pulse) höhere Herstellungsgeschwindigkeiten. Folglich ist DLW im Falle einer höheren Anzahl an benötigten Pulsen effizienter als MLAS.

Erweiterung der möglichen Strukturgeometrien von MLAS

Ein weiterer Nachteil von MLAS gegenüber DLW ist die eingeschränkte Strukturgeometrie, die abhängig von dem verwendeten MLA ist. Jedoch lässt sich aufgrund der Verwendung des Achssystems die vorgegebene Geometrie erweitern. Die Realisierbarkeit weiterer Strukturen wurde anhand der in dieser Arbeit bereits vorgestellten Al₂O₃ Proben untersucht. Es wurden unterschiedliche Geometrien hergestellt, indem die Probe mittels eines Vierachs-Systems bewegt wurde. In Abb. 5.2 (a) wurde die Probe strukturiert und anschließend um 75 µm in X-Richtung verfahren. So hat die resultierende Struktur einen Punktabstand von 75 µm in X-Richtung und 150 µm in Y-Richtung. In Abb. 5.2 (b, c) sind weitere Strukturgeometrien abgebildet, die die Bewegung der Microlensarrays relativ zur Oberfläche durch schwarze Pfeile verdeutlicht. Eine Begrenzung der möglichen Strukturen ist durch die Größe des Microlens-Feldes gegeben, in diesem Fall 150 x 150 µm². Ergebnis ist die Wiederholung dieser Geometrie in jedem Feld.

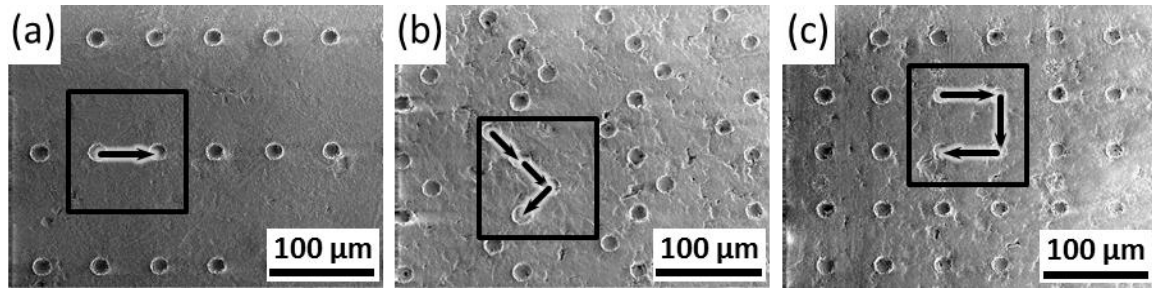


Abb. 5.2 REM-Aufnahmen von MLAS behandelten Al_2O_3 -Proben mit 50 Pulsen bei $17,8 \text{ J} / \text{cm}^2$ mit unterschiedlichen Geometrien. Die quadratische Markierung zeigt ein Mikrolinsenfeld ($150 \times 150 \mu\text{m}^2$). Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der Probe während des Prozesses. (a) rechteckig : Übersetzung $\Delta x = 75 \mu\text{m}$ (b) zick-zack: 1. und 2. Schritt $\Delta x = \Delta y = 37,5 \mu\text{m}$, 3. Schritt $\Delta x = -37,5 \mu\text{m}$ und $\Delta y = 37,5 \mu\text{m}$; (c) Quadrat: 1. Schritt $\Delta x = 75 \mu\text{m}$, 2. Schritt, $\Delta y = 75 \mu\text{m}$ in der 3. Schritt $\Delta x = -75 \mu\text{m}$

Wie in Abb. 5.3 zu sehen, können die Strukturen auch in Form von Buchstaben angeordnet werden. Mit 8 bis 11 Strukturierungsschritten können diese Buchstaben 1000fach auf einer Oberfläche hergestellt werden.

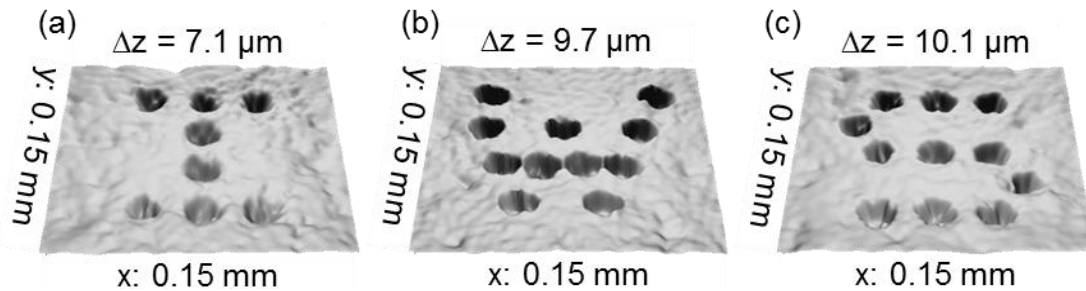


Abb. 5.3 Ein Feld mit den Buchstaben (a) "I", (b) "W" und (c) "S" auf Al_2O_3 -proben, hergestellt mit einer Fluenz von $17,8 \text{ J}/\text{cm}^2$ und 50 Pulsen.

5.2 KOMBINATION DER DLIP TECHNIK MIT EINEM GALVANOMETER-SCANNER

Laserscanner sind aus dem Bereich des Laserbeschriftens und -markierens nicht mehr wegzudenken. Ihr größter Vorteil ist die hohe Relativgeschwindigkeit zwischen Laserstrahl und Substrat, wodurch die hohe Pulsfrequenz vieler Laser effektiv genutzt wird. Ein weiterer Vorteil ist die schnelle und einfache Umsetzung vektorieller Grafiken in Strukturen. Dabei erfolgt die Strukturerstellung im Gegensatz zum DLIP durch serielles Abrastern der einzelnen Strukturlinien mit einem fokussierten Laserstrahl. Begrenzt wird bei diesem Verfahren zum einen die Strukturgröße durch den Fokussdurchmesser d_f , welcher durch Formel 2.2 gegeben ist. Somit beträgt die Strukturbreite bei einem handelsüblichen Markierlaser von Trumpf mit einer 100 mm F-Theta Optik mindestens $15 \mu\text{m}$ [TRU15b]. Die Kombination beider Techniken könnte die geringen Strukturabstände von DLIP mit der Flexibilität und der schnellen Relativbewegung des Laserstrahls über die Materialoberfläche beim DLW verbinden. Dabei wäre auch der größere Fokussdurchmesser von Vorteil und die Scangeschwindigkeit könnte effektiv genutzt werden. Beim DLW begrenzt die Winkelgeschwindigkeit der Scanspiegel die Scangeschwindigkeit auf $3,5 \text{ m/s}$ [SCA15b]. Bei der Erzeugung von Linien muss die Geschwindigkeit an die Pulsfrequenz angepasst werden, um ein Überlappen der einzelnen Pulse zu ermöglichen.

$$V_{\max} \leq d_0 \cdot f \quad 5.1$$

Ein auf $15 \mu\text{m}$ fokussierter Strahl sollte bei einem mit 100 kHz arbeitendem Laser mit maximal 750 mm/s bewegt werden, wenn sich die einzelnen Pulse zu 50% überlappen sollen. Somit würde man für die Linienstrukturierung einer $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Fläche 3333 Linien mit 10 cm Länge mit einem Abstand von jeweils $30 \mu\text{m}$ abscannen müssen. Bei einer Scangeschwindigkeit von 750 mm/s würden für diese Fläche $7,4 \text{ min}$ benötigt. Wie in Tabelle 15 ersichtlich, steigt die Zeit, die für die Strukturierung der gleich groß bleibenden Fläche nötig ist, mit kleiner werdendem Fokussdurchmesser, bzw. Strukturperiode, quadratisch an. Je kleiner die benötigten Strukturgrößen, umso mehr Zeit benötigt man für dieselbe Fläche. Bei DLIP bleibt die Zeit pro Fläche unabhängig von der Strukturperiode gleich. Sie ist nur abhängig von der nötigen Laserfluenz.

Für die technische Umsetzung wird ein optisches Konzept entwickelt, welches die Verschmelzung von Interferenz- und Scanner-Technologie für die flexible Hochgeschwindigkeitsstrukturierung von Polymerfolien und Dünnschichten erlaubt (Abb. 5.4).

Tabelle 15 Maximale Strukturierungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Fokusbereich bei 50 % Pulsüberlapp und die Strukturierungszeit für eine 10 x 10 cm² große Fläche wenn der Linienabstand doppelt so groß wie der Fokusbereich ist.

Fokusbereich [μm]	maximale Geschwindigkeit [mm/s]	Gesamte Linienlänge [cm]	Strukturierungszeit für 10 x 10 cm ² [min/100 cm ²]
50	2500	10000	0,67
20	1000	25000	4,17
15	750	33330	7,41
10	500	50000	16,67

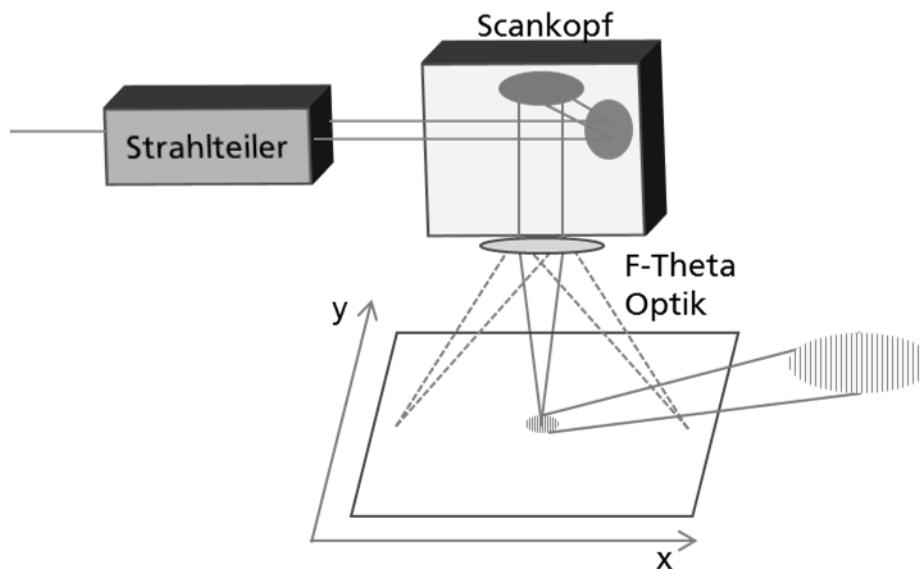


Abb. 5.4 Darstellung des zu entwickelnden Interferenzkonzeptes mit integrierter Scannertechnologie.

Das Prinzip des Laserscanners beruht auf zwei beweglichen Galvanospiegeln, welche den Laserstrahl über die Oberfläche bewegen. Wichtig ist, dass der Laserstrahl auf eine plane Ebene fokussiert wird. Dies ist mit einer herkömmlichen fokussierenden Linse nicht möglich, da sich die Fokusebene unter der Linse wölbt. Daher werden Scanner mit einer F-Theta Optik kombiniert. Diese Kombination aus mehreren Linsen bewirkt, dass der Fokus in einer Ebene liegt. Um eine Interferenz mit diesem Aufbau zu realisieren, müssen zwei parallele Strahlen in den Scanner geleitet werden, welche anschließend durch die F-Theta Optik gleichzeitig fokussiert und überlagert werden. Somit liegt der resultierende Interferenzbereich gleichzeitig in der Fokusebene. Für die Bearbeitungsfelder und die resultierenden Ablenkwinkel ist die Art des F-Theta Objektivs wichtig. Es gibt herkömmliche Objektive, die den Winkel eines Strahls bei Durchtritt durch die Optik

nicht verändern, wodurch sich der Auftreffwinkel auf die Oberfläche in Abhängigkeit von der Position im Bearbeitungsfeld verändert. Im Falle des Interferenzaufbaus bewirkt die Veränderung des Ablenkwinkels σ bei einer solchen Optik jedoch eine Veränderung des Überlagerungswinkels 2θ . Daraus resultierend gibt es eine Veränderung der Interferenzperiode bei Bewegung in X-Richtung um bis zu 11 % (siehe Abb. 5.5). Diese Abweichung wird durch telezentrische F-Theta Objektive vermieden. Diese Objektive haben eine Linsenordnung, die einen weitgehend senkrechten Austrittswinkel ermöglicht. Somit ist der Interferenzwinkel im gesamten Bearbeitungsfeld nahezu konstant. Jedoch ist das Bearbeitungsfeld in diesem Fall kleiner.

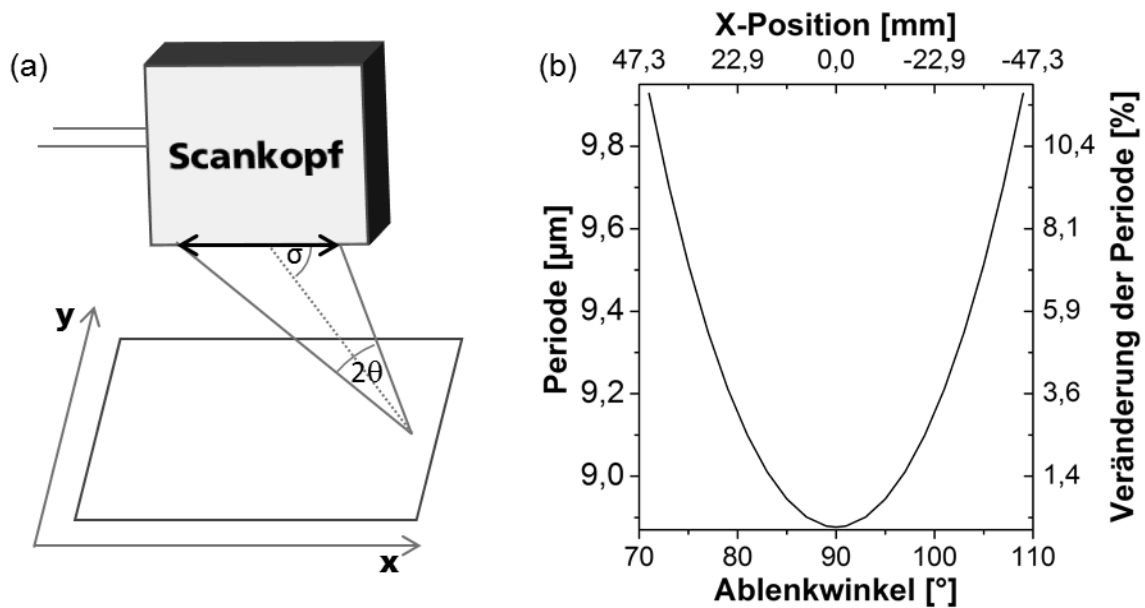


Abb. 5.5 (a) Abhängigkeit des Interferenzwinkel vom Ablenkwinkel (b) Veränderung der Interferenzperiode über die Scanfeldbreite für ein herkömmliches F-Theta Objektiv mit einer Brennweite von 100 mm und einem Strahlabstand auf der F-Theta Optik von 4 mm.

Das Scanner-DLIP Konzept wurde für eine Laserwellenlänge von 355 nm mit einem konventionellen Scanner getestet. Dafür stand ein Galvanometerscanner Racoon 2 der Firma Arges zur Verfügung. Dieser Scanner ist für eine Wellenlänge von 355 nm geeignet und besitzt eine Eintrittsapertur von 11 mm.

Zur Fokussierung wurde zum einen eine herkömmliche F-Theta Optik mit einer Brennweite von 100 mm und einem Bearbeitungsfeld von 74 x 74 mm² (S4LFT3100/075 der Firma Sil) genutzt. Zum anderen wurde eine telezentrische F-Theta Optik mit 53 mm Brennweite und einem Bearbeitungsfeld von 20 x 20 mm² (S4LFT3050/075 der Firma Sil) verwendet.

Als Laser wurde der in dieser Arbeit verwendete Quanta Ray Pro 290-10 genutzt, der zwar aufgrund seiner niedrigen Pulsfrequenz für Scanneranwendungen eher ungeeignet

ist, für den Nachweis der Realisierbarkeit von Scanner-DLIP aber ausreichend ist. Der aus dem Laser kommende Strahl wurde durch Verwendung einer Blende auf ca. 4 mm Strahldurchmesser reduziert und mittels Spiegeln in 2 Parallelstrahlen aufgeteilt und mit einem Abstand von ca. 4 mm in den Scanner geführt.

Um die möglichen Strukturen zu ermitteln, wird ein Quadrat in Größe des vom Hersteller des Scanners angegebenen Bearbeitungsfeldes mit einem Punktabstand von 2 mm strukturiert. Als Material wurden hier PEEK-Folie genutzt, da diese sehr gut mit einer Wellenlänge von 355 nm strukturiert werden kann. Anschließend wurde die Größe des resultierenden Bearbeitungsfeldes vermessen, die Qualität der erhaltenen Bearbeitungspunkte beurteilt und die Periode der Interferenzstrukturen bestimmt.

Zunächst wurde mit der 100 mm Optik das vom Hersteller angegebene Bearbeitungsfeld von 74 x 74 mm² abgerastert. Das resultierende Feld war kleiner als das theoretisch Angegebene und eher oval. Die Fläche mit gleichmäßigen Strukturen ist etwa 60 x 50 mm² groß. Die Strukturperiode in der Mitte des Feldes beträgt 9,5 µm und vergrößert sich in positiver und negativer X-Richtung bis auf 10,7 µm. Diese Veränderung ist in guter Übereinstimmung mit der Berechnung in Abb. 5.5 (b). Mit dem telezentrischen F-Theta Objektiv mit einer Brennweite von 56 mm wurde ein Feld der Größe 34 x 34 mm² abgerastert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.6 zu sehen. Auch hier ist ein eher ovales Feld entstanden, wobei die Ausdehnung in Y-Richtung mit 32 mm etwa der eingestellten Feldgröße entspricht. In X-Richtung beträgt die maximale Ausdehnung jedoch nur 24 mm. Ursache ist die Ausblendung eines Teilstrahls am Rand des Objektivs.

Bereits bei noch vorhandenen Abtragspunkten im Randbereich sind Beugungseffekte durch den Rand des Objektivs erkennbar (Abb. 5.6 -1,3,4,5,6). In der Mitte des Feldes ist jedoch ein ideal runder Abtragspunkt mit einem Durchmesser von 350 µm entstanden (Abb. 5.6-2). Somit ist das nutzbare Bearbeitungsfeld etwa 20 x 25 mm². Die Interferenzperiode ist wie erwartet mit 3,1- 3,2 µm im gesamten Feld nahezu konstant.

Um die theoretisch mögliche Geschwindigkeit des Scanner-DLIP zu bestimmen, wird zunächst die Scangeschwindigkeit für eine flächige Strukturierung ermittelt. Dazu wird eine Kombination eines Laserscanners mit Laser IS400-1-G der Firma Edgewave angenommen. Dieser hat eine ausreichend große Kohärenzlänge von mehreren Zentimetern und eine Pulsenergie von 4 mJ.

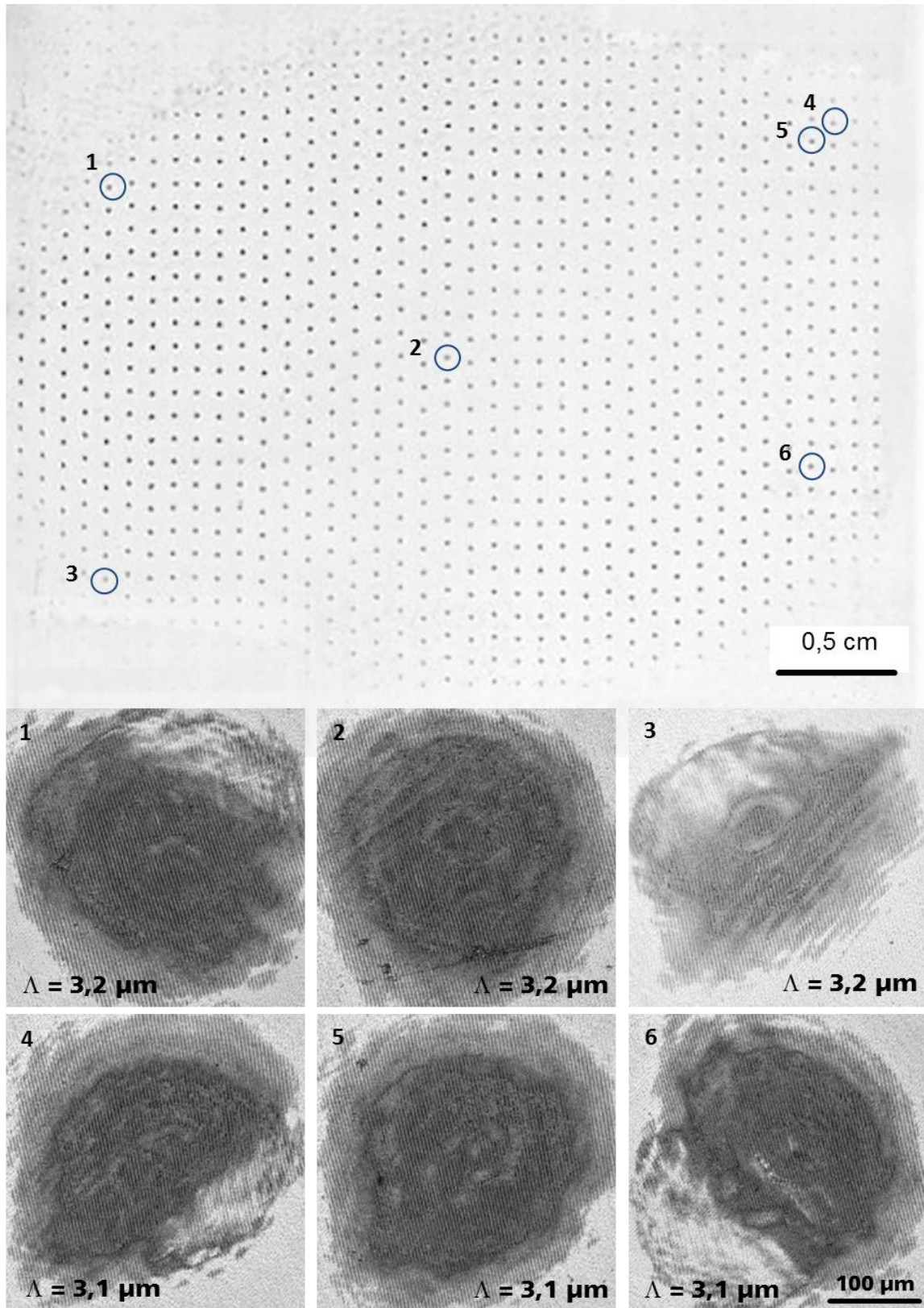


Abb. 5.6 Ergebnisse des Scanner-DLIP mit einem F-Theta Optik mit einer Brennweite von 56 mm, Übersichtsfeld des gesamten Bearbeitungsfeldes auf PEEK mit Vergrößerungen einzelner Abtragspunkte.

Bei einem Durchmesser der Abtragspunkte von $350\ \mu\text{m}$ und einer Pulsfrequenz von $10\ \text{kHz}$ wäre eine Scangeschwindigkeit von $3,5\ \text{m/s}$ nötig, um die einzelnen Punkte ohne Überlappung aneinander zu setzen. Aufgrund der kurzen Brennweite sind solche Geschwindigkeiten nicht möglich, die maximale Geschwindigkeit beträgt $1\ \text{m/s}$. Um die maximal mögliche Bearbeitungsfläche von $20 \times 25\ \text{mm}^2$ zu strukturieren, sind 57 Scanlinien im Abstand von $350\ \mu\text{m}$ mit einer Länge von $25\ \text{mm}$ nötig. Das ergibt eine gesamte Linienlänge von $1,429$ Metern und eine Strukturierungszeit von $1,429$ Sekunden. Somit beträgt die Bearbeitungsgeschwindigkeit $3,5\ \text{cm}^2/\text{s}$.

5.3 KONZEPT ZUR INTEGRATION DER DLIP TECHNIK IN EIN ROLLE-ZU-ROLLE-HERSTELLUNGSVERFAHREN

Die Herstellung organischer Solarzellen wird in einem Rolle-zu-Rolle-Herstellungsprozess realisiert. Aktuelle Herstellungsparameter sind dabei eine Rollenbreite von $30\ \text{cm}$ bei einer Foliengeschwindigkeit von $0,5\ \text{m/min}$ [LEO15].

Die Integration der Laserstrukturierung in eine Rolle-zu-Rolle-Anlage erfordert besondere Betrachtungen, da in einem solchen System ein eindimensionaler Vorschub der Folien gegeben ist. Somit gibt es nur die Möglichkeit, die gesamte Breite der Folie gleichzeitig zu strukturieren, wozu der Strahl durch optische Strahlformungs- und Führungselemente bis auf Folienbreite ($30\ \text{cm}$) aufgeweitet werden oder mehrere Lasersysteme nebeneinander die gesamte Folienbreite abdecken müssen.

Dazu wird der bereits in Abschnitt 2.1.2.3 beschriebene und in Abb. 2.7 dargestellte Aufbau verwendet. Durch einen Teleskopaufbau mit zylindrischer Sammellinse, eingefügt vor der Strahlteiler-Konfiguration, lässt sich der Laserstrahl zu einer Linie fokussieren. Der Interferenz-Spot nimmt damit eine Linienform an und lässt sich auf die gesamte Folienbreite von $30\ \text{cm}$ aufweiten (siehe Abb. 5.7). Die Liniendicke d der pro Puls strukturierten Fläche beträgt, je nach Fokussierungseinstellung, $90\ \mu\text{m}$ bis rund $300\ \mu\text{m}$. Fokusdicken d unter $90\ \mu\text{m}$ sind aufgrund von Formel 2.2, der Strahleigenschaften und Linseneigenschaften nicht möglich. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der reinen Strahlteiler-Konfiguration besteht in der Möglichkeit, durchgängige Linienstrukturen im Mikro- und Nanometerbereich zu erzeugen. Die Interferenzlinien verlaufen in Abb. 5.7 senkrecht zur Abtragsfläche und längs zur Folienaufrichtung.

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4.3 lassen sich die Spezifikationen des erforderlichen Lasers bezüglich Wellenlänge, Pulsenergie und Pulsfrequenz ableiten. Für die Strukturierung von PET ist es ausreichend, dass der anzuschaffende Laser eine Laserwellenlänge von $266\ \text{nm}$ erzeugt. Die benötigte Laserfluenz beträgt $200\ \text{mJ/cm}^2$. Auf

dem Markt verfügbare, zur Interferenzstrukturierung geeignete Lasersysteme sind beispielsweise der Quanta Ray 290-50 von Spectra Physics und der IS400-1-G von Edgewave. Diese haben ausreichend große Kohärenzlängen von mehreren Zentimetern und können aufgrund Ihrer Pulsenergie (80 bzw. 4mJ) mit einem Puls eine Fläche von 0,320 bzw. 0,016 cm² strukturieren.

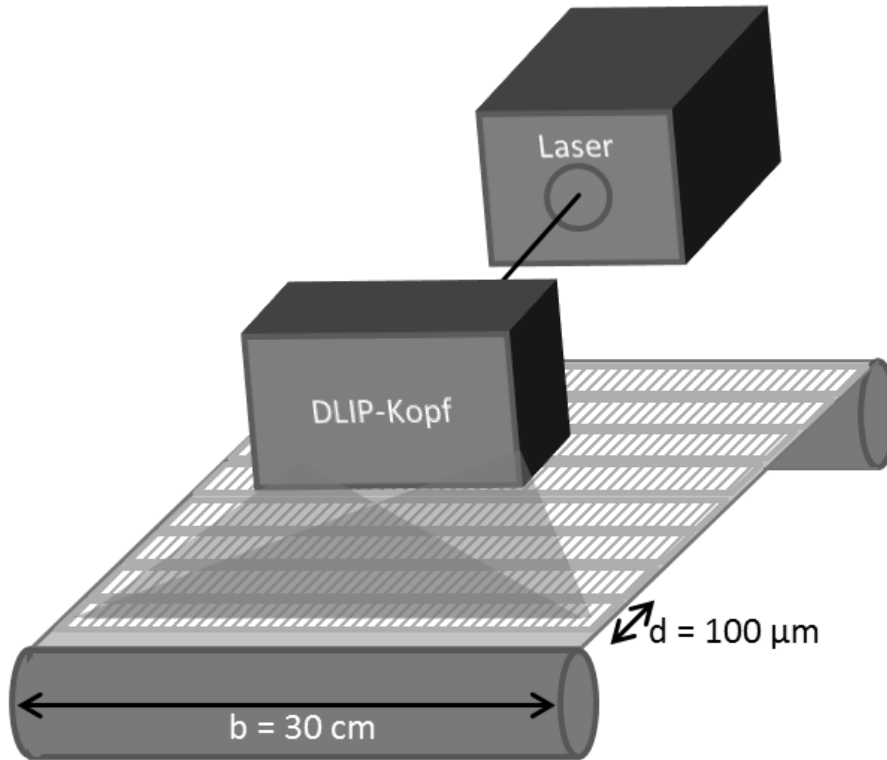


Abb. 5.7 Schematische Darstellung eines Aufbaus zur Rolle-zu-Rolle Strukturierung mittels Linienaufbau

Nur für das Lasersystem Quanta Ray 290-10 von Spectra Physics ist eine Strahlaufweitung bis zur Folienbreite möglich. Folglich ist mit diesem System eine Strukturierung der ganzen Folienbreite möglich, jedoch liegt die Strukturierungsgeschwindigkeit mit 0,32 m/min unter 0,5 m/min.

Mit dem IS400-1-G von Edgewave wird aufgrund der minimalen Liniendicke von 90 µm und der verfügbaren Pulsenergie von 4 mJ nur eine Linienlänge von 1,76 cm erreicht. Es ist aufgrund der hohen Pulsfrequenz zwar eine ausreichende Rollengeschwindigkeit möglich, jedoch wären für die Strukturierung der gesamten Folienbreite 17 Lasersysteme parallel nebeneinander nötig.

Beide untersuchte Lasersysteme sind demzufolge für den geforderten Prozess nur bedingt geeignet. Der Laser von Spectra Physics erreicht aufgrund der niedrigen Pulsfrequenz nicht die nötigen Strukturierungsgeschwindigkeiten und der Laser von Edgewave hat

zu niedrige Pulsenergien, um die gesamte Rollenbreite mit einem Puls strukturieren zu können. Um die erforderlichen Parameter für die Verarbeitung von PET-Folien in einem Rolle-zu-Rolle-Prozess zu erreichen, ist es notwendig, ein geeignetes Lasersystem zu finden, das mindestens 68 mJ Pulsenergie bei einer Pulsfrequenz von 90 Hz bereitstellt (siehe Tabelle 16). Aktuell ist ein solches System kommerziell nicht verfügbar. Nach Rücksprache mit unterschiedlichen Laserherstellern wie den Firmen Newport, Thales und Quantel ist es jedoch möglich, ein solches Lasersystem zu entwickeln.

Tabelle 16 Vergleich der Kosten für die Rolle-zu-Rolle-Strukturierung von PET mit den kommerziell verfügbaren Lasern Quanta Ray 290-50, Edgewave IS400-1-G und einem theoretisch optimalen, zu entwickelnden Laser.

Beispiele zur kommerziell verfügbaren Lasersysteme	Spectra Physics Quanta Ray 290 50 Hz	Edgewave IS400-1-G	Benötigter Laser
Laserleistung (bei 266 nm)	4 W	8 W	6,2 W
Frequenz	50 Hz	2 kHz	92 Hz
Pulsenergie	80 mJ	4 mJ	68 mJ
Fläche pro Puls	0,320 cm ²	0,016 cm ²	0,270 cm ²
Strukturierte Fläche pro Puls	30 cm x 107 µm	1,76 cm x 91 µm	30 cm x 90 µm
Rolle-zu-Rolle-Geschwindigkeit	0,32 m/min	10,91 m/min	0,5 m/min
Strukturiergeschwindigkeit	0,1 m ² /min	0,19 m ² /min	0,15 m ² /min

Eine weitere Möglichkeit wäre die Anpassung des Strukturierungssystems an verfügbare kommerzielle Laser. Ein für den Edgewave Laser entwickeltes Konzept ist in Abb. 5.8 zu sehen.

Dabei wird ein Achssystem senkrecht zur Folienrichtung montiert. Der DLIP Aufbau wird dabei so konfiguriert, dass das linienförmige Strahlprofil parallel zum Folienrand ausgerichtet ist. Die Strukturierung der Folie erfolgt wie in Tabelle 16 zu sehen, mit einer Geschwindigkeit von 10,91 m/min (181,83 mm/s) und dauert für eine Folienbreite 1,65 s. Die Folie bewegt sich aufgrund der Rollengeschwindigkeit in dieser Zeit um 13,75 mm weiter. Aufgrund der Linienbreite von 1,76 cm muss der DLIP Kopf innerhalb von 0,46 s wieder am Ausgangspunkt sein, was mit einer Geschwindigkeit von 649,16 mm/s realisiert wird. Diese Geschwindigkeiten sind mit kommerziell verfügbaren Achssystemen problemlos realisierbar.

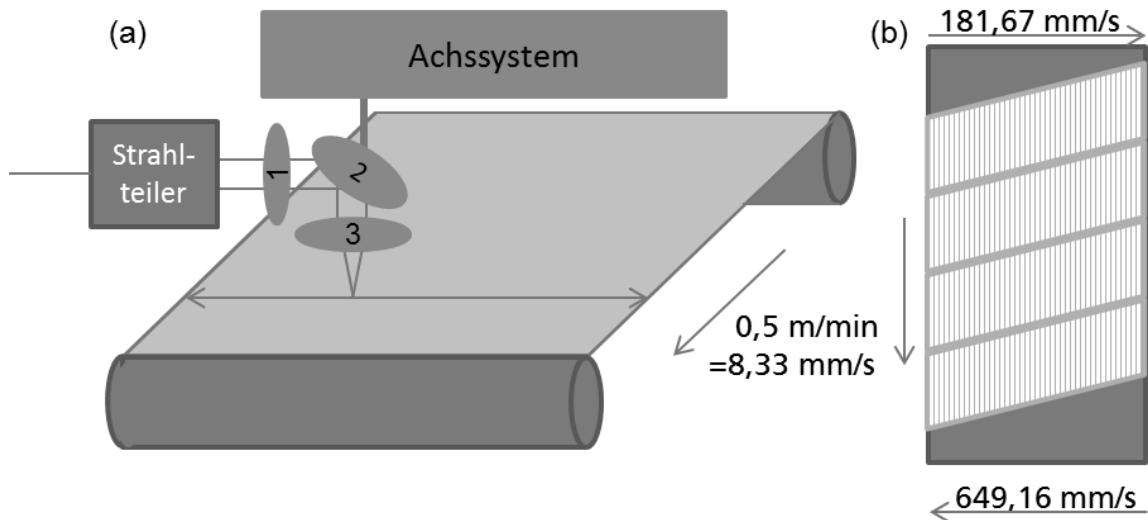


Abb. 5.8 (a) Schematische Darstellung eines Aufbaus zur Rolle-zu-Rolle-Strukturierung mit beweglichen Spiegeln und einem Lasersystem mit hohen Pulsfrequenzen (> 1 KHz). 1-Zylinderlinse, 2-Spiegel, 3-Linse, (b) resultierende Verteilung der einzelnen Laserabtragsflächen.

5.4 THEORETISCH ERREICHBARE STRUKTURIERUNGSGESCHWINDIGKEITEN DER NEUEN BEARBEITUNGSKONZEPTE

Ein Vergleich der in dieser Arbeit erreichten und mit Anpassung des Lasersystems möglichen Strukturierungsgeschwindigkeiten findet sich in Tabelle 17. Die höchste Geschwindigkeit $90 \text{ cm}^2/\text{cm}$ kann mit dem linienförmigen DLIP Setup erreicht werden. Die Geschwindigkeit des Scanner DLIP ist aufgrund der kleinen Einzelabtragsflächen gering. Der Vorteil liegt eher in der hohen Flexibilität dieses Verfahrens, und der Möglichkeit Makrostrukturen in Form der einzelnen Pixel und DLIP-Mikrostrukturen zu kombinieren. Auf diese Weise können beispielsweise dekorative Elemente auf OLEDs oder OPV erzeugt werden.

Tabelle 17 Übersicht von Strukturierungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Verfahren.

	Struktur-dichte	Strukturierungsgeschwindigkeiten	
		In dieser Arbeit	Theoretisch möglich
MLAS von HAP	$75 \mu\text{m}$	$13,3 \text{ cm}^2/\text{s}$ $59\,913 \text{ Löcher}/\text{s}$	$36,7 \text{ cm}^2/\text{s}$ $163\,400 \text{ Löcher}/\text{s}$
Linien-DLIP von AZO	$1,7 \mu\text{m}$	$11,7 \text{ cm}^2/\text{s}$ $70000 \text{ cm Linien}/\text{s}$	$90 \text{ cm}^2/\text{s}$ $530000 \text{ cm Linien}/\text{s}$
Scanner DLIP von AZO	$3,2 \mu\text{m}$	$0,0035 \text{ cm}^2/\text{s}$ $10,9 \text{ cm Linien}/\text{s}$	$3,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ $10\,937,5 \text{ cm Linien}/\text{s}$

Tabelle 18 vergleicht die erreichbaren Strukturgrößen für die einzelnen Verfahren. Für MLAS sind die größten Strukturabstände realisierbar und für DLIP die kleinsten Strukturen. Die Strukturgröße beim MLAS ist vorrangig vom Fokusbereich der einzelnen Spots und dem Linsenabstand der Einzellinsen abhängig. Beim DLIP sind theoretisch Strukturen ab einer Größe der halben Wellenlänge möglich, jedoch schränken die thermischen Eigenschaften der einzelnen Materialien die minimal erreichbare Strukturgröße ein. Die maximale Strukturgröße beim DLIP ist vorrangig von den räumlichen Möglichkeiten des Aufbaus abhängig, da dafür minimale Interferenzwinkel realisiert werden müssen und große Abstände zwischen Interferenzaufbau und Oberfläche benötigt werden. Beim Scanner DLIP sind die realisierbaren Winkel von der F-Theta Optik und der Scannerapertur abhängig. Die Brennweite gibt den Abstand zwischen Interferenzaufbau und Oberfläche vor und zum anderen ist der Abstand beider Strahlen durch die Apertur der Optik beschränkt.

Tabelle 18 Übersicht der erreichbaren Strukturgrößen für die verschiedenen Verfahren.

	>40 µm	>20 µm	2-20 µm	<2 µm
MLAS	Ja	Ja	Nein	Nein
Standard-DLIP	Nein	teilweise	Ja	Ja
Scanner DLIP	Nein	teilweise	Ja	teilweise

6 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden periodische Mikrostrukturen auf einer Fläche die ein Vielfaches der Einzelstruktur misst, in einem Schritt hergestellt. Dazu wurden Laserstrukturierungstechniken genutzt, die den Laserstrahl mit ursprünglich gleichförmigem Intensitätsprofil in ein Profil mit sich periodisch wiederholenden Intensitätsmaxima umwandeln. Diese Techniken waren die Microlensarray-Strukturierung (MLAS) und die Direkte Laserinterferenzstrukturierung (DLIP). Anschließend wurde die Anwendbarkeit dieser Techniken im industriellen Maßstab geprüft und Konzepte zur möglichen Umsetzung entwickelt.

MLAS und DLIP vermögen es, die zur Verfügung stehende Pulsenergie von Hochleistungslasern effektiv zu nutzen, indem über optische Strahlformung ein Laserstrahl mit einer Vielzahl an Intensitätsmaxima erzeugt wird. So werden in einem Schritt eine Vielzahl an Strukturen hergestellt.

Die allgemeine Recherche in Kapitel 2.1 zu bekannten Strukturierungsverfahren und deren Möglichkeiten zeigte zahlreiche Möglichkeiten zur Herstellung von Oberflächenstrukturen. So sind mit mechanischen Verfahren Strukturgrößen ab 60 µm möglich, der Verschleiß der Werkzeuge ist jedoch hoch und die Bearbeitungsgeschwindigkeit gering. Auch thermische, chemische und elektrochemische Verfahren sind denkbar, jedoch ist deren Einsetzbarkeit auf bestimmte Materialien (z.B. elektrisch leitfähige) beschränkt. Die höchsten Genauigkeiten sind aktuell durch verschiedene lithografische Prozesse möglich, jedoch werden mehrere Prozessschritte zum Auftragen eines Photolackes, dessen Belichtung und Entwicklung benötigt. Zudem sind diese Chemikalien oft ökologisch bedenklich. Die für diese Arbeit relevanten laserbasierten Verfahren wurden erläutert und Verfahren ausgewählt, die eine große Anzahl von Strukturen in einem Schritt herstellen können. So wurden DLIP und MLAS ausgewählt, da diese Techniken das gleichzeitige Strukturieren einer bis zu 1 cm² großen Fläche mit einem Puls ermöglichen. Beim DLIP wird durch Überlagerung zweier kohärenter Laserstrahlen eine Interferenzverteilung innerhalb des Intensitätsprofils erzeugt. MLAS nutzt ein Microlensarray, ein mit einer Vielzahl von periodisch angeordneten Mikrolinsen versehenes optisches Element, um eine Vielzahl von Laserfoki zu erzeugen.

Um den Nutzen dieser Techniken zu untersuchen, sollten nichtmetallischen Substrate strukturiert werden. Dazu wurden als Keramiken Hydroxylapatit, Zinkoxid und Aluminiumoxid ausgewählt. Weiterhin wurden als Dünnschichten Aluminium- und Bordotiertes Zinkoxid sowie Indiumzinnoxid auf Glassubstraten verwendet. Der verwendete Kunststoff war PET (siehe Abschnitt 3.1).

Für diese Materialien wurden Anwendungen gewählt, die von einer Oberflächenstrukturierung profitieren (Abschnitt 2.2). Bei Keramiken, welche in der Implantologie und Prothetik eingesetzt werden, kommt es zu einer Optimierung der Zellhaftung kommt. Keramischen Gleitflächen in Gelenkprothesen profitieren von einer Reibungsminderung durch die Oberflächenstrukturen. Solarzellen und Lichtemittierende Dioden können durch Strukturen mit Linienabständen nahe dem Spektrum der sichtbaren Strahlung optimiert werden. Dazu werden zum einen PET als Substrat und leitfähige Dünnschichten auf Glassubstrat strukturiert.

Im experimentellen Teil in Kapitel 4 wurden die Laserbearbeitungseigenschaften für die UV-Wellenlängen 266 und 355 nm durch Bestimmung der Ablationsschwelle für die verschiedenen Materialien untersucht. So konnte festgestellt werden, dass die Keramiken mit bis zu $8,2 \text{ J/cm}^2$ die höchste und PET mit 80 mJ/cm^2 die niedrigste Ablationsschwelle haben. Die Dünnschichten liegen mit Werten zwischen 100 und 300 mJ/cm^2 dazwischen. PET- und ITO-Schichten sind nur mit 266 nm Laserwellenlänge strukturierbar, wohingegen für die anderen Materialien zusätzlich 355 nm möglich sind.

Anschließend wurden die optimalen Strukturierungsparameter für die einzelnen Materialien bei Anwendung von DLIP bestimmt (siehe Tabelle 19). Beim DLIP von ZrO_2 und Al_2O_3 wurden keine Parameter gefunden, mit denen eine Optimierung der tribologischen Eigenschaften zu erwarten wäre. Al_2O_3 bildete aufgrund der hohen Schmelztemperatur (2327 K) und der hohen Wärmeleitfähigkeit (30 W/mK) keine sichtbaren Strukturen. Bei ZrO_2 waren zwar Strukturen erkennbar, jedoch waren diese vorrangig wiedererstarre und mit Rissen überzogene Schmelze.

Microlensarray-Strukturierung (MLAS) kam aufgrund der erforderlichen Strukturgrößen nur für keramische Substrate zum Einsatz (Kapitel 4.1.3). Für alle drei verwendeten Materialien, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Hydroxylapatit, wurde gezeigt, dass MLAS in der Lage ist, Mikrostrukturen zu erzeugen.

Die TCO-Elektrodenmaterialien (AZO, ZnO:B und ITO) wurden mit DLIP strukturiert. Unter Mit einer Wellenlänge von 355 nm und Laserfluenzen zwischen 100 und 400 mJ/cm^2 konnten homogene und qualitativ hochwertige Strukturen mit Periodizitäten zwischen $0,5 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$ erzeugt werden, wobei ein Optimum im Bereich von $1,5$ bis $2,0 \mu\text{m}$ lag. Dabei ergaben sich maximale Strukturiefen bei der Single-Pulsbearbeitung zwischen 100 nm (ITO, Linien) und 400 nm (AZO, Linien) bei einer Periode von jeweils $1 \mu\text{m}$, so dass ein Aspektverhältnis von maximal $0,1$ bzw. $0,4$ erreicht wurde. Für AZO- und ZnO:B - Schichten zeigt sich, dass mit steigender Pulsanzahl die Strukturtiefe erhöht werden kann. Untersuchungen zum Einfluss der Laserstrahlung auf die elektrischen

Eigenschaften der AZO-Schichten zeigten, dass die mit den Nanosekunden Laserpulsen einhergehende Erwärmung der Schicht den Schichtwiderstand verringern kann. Es wurden erfolgreich OLEDs auf strukturierten AZO-Substraten abgeschieden. Für OLEDs mit periodischen Kreuzstrukturen wurde ein Anstieg der Leistungseffizienz um bis zu 25% gegenüber der planaren Referenz gemessen.

Für die DLIP von PET zeigte sich bei Perioden ab 2 μm eine lineare Abhängigkeit der Strukturhöhe von der Pulsanzahl (bis 10). Höhere Pulsanzahlen führten zur Zerstörung der Mikrostrukturierung und teilweise zur Ausbildung von Kegelstrukturen. Eine Multi-pulsbearbeitung mit Perioden unter 2 μm war nicht möglich. Es wurden verschiedene Solarzellen auf die strukturierten Substrate aufgebracht. Für die Zelle, die auf der glatten Seite des strukturierten Substrates mit 2 μm Gitterperiode prozessiert wurde, zeigt sich eine Effizienz von 7,63%, was einem Gewinn von 36% gegenüber ihrer unstrukturierten Referenzzelle entspricht.

Zusammenfassend können die in Tabelle 19 genannten optimalen Parameter, die zu den genannten positiven Ergebnissen geführt haben, nachgewiesen werden.

Tabelle 19 Übersicht der ermittelten Strukturierungsparameter und der damit erzielten Ergebnisse.

Verfahren	Material	Strukturperiode [μm]	Struktur-geometrie	Fluenz [J/cm^2]	Pulszahl	Struktur-tiefe [μm]	Ergebnis
MLAS	HA	75	Punkte	17,8	50	40	Zellwachstum ist möglich 18 % mehr als auf Referenz
	Al_2O_3	50	Punkte	17,8	50	8	Reibung wurde um 40 % verringert
	ZrO_2	150	Punkte	17,8	50	15	Reibung wurde um 29 % verringert
DLIP	HA	20	Linien	2,4	1	2,5	Zellwachstum ist möglich 45 % mehr als auf Referenz
	$\text{ZnO}:\text{B}$	1,5	Linien	0,300	1	0,210	Optische Weglänge wurde um 10 % vergrößert
	AZO	1,7	Kreuzförmige Strukturen	0,300	2	0,120	OLED Effizienzsteigerung um 25 %
	ITO	2,0	Punkte	0,300	1	0,120	OPV Effizienzsteigerung um 7%
	PET	2,0	Linien	0,300	1	1,4	OPV Effizienzsteigerung um 36 %

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden ausschließlich mit dem Laser Quanta Ray Pro 290-10 von Spectra Physics durchgeführt. Dieser ermöglicht zwar aufgrund der hohen Pulsenergien große Flächen in einem Schritt zu strukturieren, nachteilig ist jedoch die geringe Pulsfrequenz von 10 Hz. In Kapitel 5 wurden Konzepte erarbeitet, die untersuchten Techniken in industrietaugliche Systeme mit höheren Pulsfrequenzen umzusetzen. Das erfordert besondere Überlegungen zum Zusammenfügen der einzelnen Abtragsflächen mittels Relativbewegung von Substrat und Laserstrahl. Weiterhin ist ein möglichst stabiler Interferenzaufbau nötig, der möglichst wenig durch äußere Einflüsse gestört werden darf.

Beim MLAS konnte gezeigt werden, dass bereits die Verwendung eines dem in der Arbeit verwendeten Laser ähnlichen Gerätes mit niedrigerer Pulsenergie (300 mJ bei 355nm) und höherer Frequenz (50 Hz) ausreicht, um bei Strukturierungen mit einem Puls schneller als DLW zu sein. Erst die Notwendigkeit mehrerer Pulse schränkt diesen Vorteil ein. Durch die Verwendung eines 4-Achs-Systems wurde die Herstellung komplexer Geometrien (wie z.B. Buchstaben oder Figuren) mittels MLA gezeigt, indem die Position der Probe zwischen den einzelnen Bestrahlungsschritten verändert wurde. Dies erhöht die Flexibilität von MLAS.

Weiterhin wurde ein Konzept entwickelt, welches die DLIP Technik mit dem direkten Laserschreiben (DLW) kombiniert. Dadurch werden die kleinen Strukturen des DLIP mit der Strahlgeschwindigkeit und Flexibilität des DLW kombiniert. Der primäre Strahl wird vor dem Laserscanner in 2 parallele Strahlen geteilt, welche anschließend zusammen im Scanner abgelenkt und mittels F-Theta Optik zum einen fokussiert, zum anderen im Fokus überlagert werden. Dadurch entstehen pro Puls einzelne Abtragspunkte, die im Inneren Interferenzlinien aufweisen. Dieses Konzept wurde als Prototyp für eine Laserwellenlänge von 355 nm mit einem konventionellen Arges Scanner Racoon 2 umgesetzt. Zur Fokussierung wurde zum einen eine herkömmliche F-Theta Optik mit einer Brennweite von 100 mm und zum anderen eine telezentrische F-Theta Optik mit 53 mm Brennweite verwendet. Bei der Strukturierung wurde mit der 100 mm Optik ein Feld von 60 x 50 mm² mit Linienstrukturen mit einer Periode von 9,5 µm strukturiert. Mit der 53 mm Optik ein Feld von 25 x 20 mm² mit Linienstrukturen mit einer Periode von 3,2 µm versehen.

Die Integration der Laserstrukturierung in eine Rolle-zu-Rolle-Anlage ist durch das gleichzeitige Strukturieren der gesamten Breite der Folie möglich. Dazu muss der Strahl durch optische Strahlformungs- und Führungselemente bis auf Folienbreite (30 cm) aufgeweitet werden. Das ist durch den Einsatz zusätzlicher optischer Elemente wie einer

Zylinderlinse möglich. Da die bisher verfügbaren Laser entweder ein zu geringe Pulsfrequenz oder eine zu geringe Pulsenergie haben, ist die Entwicklung eines angepassten Lasers nötig.

Abschließend konnte für die einzelnen Verfahren eine Übersicht über mögliche Strukturgrößen und Strukturierungsgeschwindigkeiten erstellt werden und mit einer Abschätzung über erreichbare Geschwindigkeiten mit einem optimierten System erweitert werden (siehe Tabelle 17).

LITERATUR

- [ABO15] Aboras, M.; Muchtar, A.; Amat, N., et al.; *Effect of Sintering Temperature on the Mechanical Properties of Nanostructured Ceria-Zirconia Prepared by Colloidal Process*, in: Advanced Materials Research, 1125, 2015, S. 401–405.
- [ADA01] Adachi, C.; Baldo, M.; Thompson, M., et al.; *Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device*, in: Journal of Applied Physics, 90, 2001, 10, S. 5048.
- [AER15] Aerotech, 2015; *Datenblatt PRO225LM Series*.
- [AMR94] Amrah-Bouali, S.; Rey, C.; Lebugle, A., et al.; *Surface modifications of hydroxyapatite ceramics in aqueous media*, in: Biomaterials, 15, 1994, 4, S. 269–272.
- [ASH09] Ashida, T.; Miyamura, A.; Oka, N., et al.; *Thermal transport properties of polycrystalline tin-doped indium oxide films*, in: Journal of Applied Physics, 105, 2009, 7, S. 073709.
- [AUN10] Auner, C.; Palfinger, U.; Gold, H., et al.; *High-performing submicron organic thin-film transistors fabricated by residue-free embossing*, in: Organic Electronics, 11, 2010, 4, S. 552–557.
- [BAU00] Baudach, S., 2000; *Materialbearbeitung schwachabsorbierender Polymere mit NIR-Femtosekunden-Laserpulsen*, Berlin, Technische Universität, Dissertation.
- [BAU08] Baumgartner, W.; Fidler, F.; Weth, A., et al.; *Investigating the locomotion of the sandfish in desert sand using NMR-imaging*, in: PloS one, 3, 2008, 10, S. e3309.
- [BEN14] Ben-Nissan, B.; *Advances in calcium phosphate biomaterials*, 2014. Springer Science & Business.
- [BER11] Berger, J.; Holthaus, M.; Pistillo, N., et al.; *Ultraviolet laser interference patterning of hydroxyapatite surfaces*, in: Applied Surface Science, 257, 2011, 7, S. 3081–3087.
- [BER16a] Berger, J.; Roch, T.; Correia, S., et al.; *Controlling the optical performance of transparent conducting oxides using direct laser interference patterning*, in: Thin Solid Films, 612, 2016, S. 342–349. @
- [BER16b] Berger, J.; Roch, T.; Pistillo, N., et al.; *Multiple-beam laser patterning on aluminum oxide, zirconium oxide, and hydroxyapatite ceramic materials using a microlens array*, in: Journal of Laser Applications, 28, 2016, 4, S. 042003.
- [BES11] Bessonov, A.; Cho, Y.; Jung, S.-J., et al.; *Nanoimprint patterning for tunable light trapping in large-area silicon solar cells*, in: Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, 2011, 10, S. 2886–2892.
- [BIE13] Bieda, M.; Schmädicke, C.; Wetzig, A., et al.; *Direct laser interference patterning of planar and non-planar steels and their microstructural characterization*, in: Metals and Materials International, 19, 2013, 1, S. 81–86.
- [BLA00] Bläsi, B., 2000; *holographisch hergestellte Antireflexoberflächen für Solare und visuelle Anwendungen*, Freiburg, Albert-Ludwigs-Universität, Dissertation.
- [BLA11] Bläsi, B.; Hauser, H.; Höhn, O., et al.; *Photon Management Structures Originated by Interference Lithography*, in: Energy Procedia, 8, 2011, S. 712–718.
- [BLI13] Bliedtner, J.; Müller, H.; Barz, A.; *Lasermaterialbearbeitung*, 2013, München. Hanser.
- [BLI09] Blindow, S.; Pulkin, M.; Koch, D., et al.; *Hydroxyapatite/SiO₂ Composites via Freeze Casting for Bone Tissue Engineering*, in: Advanced Engineering Materials, 11, 2009, 11, S. 875–884.

- [BON00] Bonetti, Y., 2000; *Laserinterferenz-Lithographie zur Herstellung von Modell-Katalysatoren*, Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule, Dissertation.
- [BON01] Bonse, J.; Wrobel, J.; Krüger, J., et al.; *Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air*, in: Applied Physics A Materials Science & Processing, 72, 2001, 1, S. 89–94.
- [BOR10] Borchers, B.; Bekesi, J.; Simon, P., et al.; *Submicron surface patterning by laser ablation with short UV pulses using a proximity phase mask setup* Journal of Applied Physics, 2010, 107.
- [BOV10] Bovatsek, J.; Tamhankar, A.; Patel, R., et al.; *Thin film removal mechanisms in ns-laser processing of photovoltaic materials*, in: Thin Solid Films, 518, 2010, 10, S. 2897–2904.
- [BRE12] Bremus-Koebberling, E.; Beckemper, S.; Koch, B., et al.; *Nano structures via laser interference patterning for guided cell growth of neuronal cells*, in: Journal of Laser Applications, 24, 2012, 4, S. 042013.
- [BUR01] Burrows, P.; Graff, G.; Gross, M., et al.; *Ultra barrier flexible substrates for flat panel displays*, in: Displays, 22, 2001, 2, S. 65–69.
- [CAM10] Campa, A.; Isabella, O.; van Erven, R., et al.; *Optimal design of periodic surface texture for thin-film a-Si:H solar cells*, in: Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 18, 2010, 3, S. 160–167.
- [CAM09] Campa, A.; Krč, J.; Topič, M.; *Analysis and optimisation of microcrystalline silicon solar cells with periodic sinusoidal textured interfaces by two-dimensional optical simulations*, in: Journal of Applied Physics, 105, 2009, 8, S. 083107.
- [CAS05] Case, E.; Smith, I.; Baumann, M.; *Microcracking and porosity in calcium phosphates and the implications for bone tissue engineering*, in: Materials Science and Engineering: A, 390, 2005, 1-2, S. 246–254.
- [CHE07] Chen, H.; Huang, K.; Lin, C., et al.; *Fabrication of sub-wavelength antireflective structures in solar cells by utilizing modified illumination and defocus techniques in optical lithography*, in: Microelectronic Engineering, 84, 2007, 5-8, S. 750–754.
- [CHI14] Chin, C.; Muchtar, A.; Amat, N., et al.; *Influence of Sintering Temperature on the Translucency of Sintered Zirconia by Cold Isostatic Pressing*, in: Advanced Materials Research, 896, 2014, S. 591–595.
- [CHI07] Chivel, Y.; Petrushina, M.; Smurov, I.; *Influence of initial micro-porosity of target on material ejection under nanosecond laser pulses*, in: Applied Surface Science, 254, 2007, 4, S. 816–820.
- [CHO05] Choi, B.; Kim, I.; Kim, D., et al.; *Electrical, optical and structural properties of transparent and conducting ZnO thin films doped with Al and F by rf magnetron sputter*, in: Journal of the European Ceramic Society, 25, 2005, 12, S. 2161–2165.
- [CHO96] Chou, S.; *Nanoimprint lithography*, in: Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 14, 1996, 6, S. 4129.
- [CHO13] Choy, W.; *Organic solar cells*, 2013, London, New York. Springer.
- [COR09] Corno, M.; Busco, C.; Bolis, V., et al.; *Water adsorption on the stoichiometric (001) and (010) surfaces of hydroxyapatite: a periodic B3LYP study*, in: Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 25, 2009, 4, S. 2188–2198.
- [DAH98] Dahotre, N.; *Lasers in surface engineering*, 1998, Materials Park, OH. ASM International.
- [DAL08] DAlessandria, M.; Lasagni, A.; Mücklich, F.; *Direct micro-patterning of aluminum substrates via laser interference metallurgy*, in: Applied Surface Science, 255, 2008, 5, S. 3210–3216.

- [DAV05] David, T.; Goldsmith, S.; Boxman, R.; *Dependence of zinc oxide thin film properties on filtered vacuum arc deposition parameters*, in: Journal of Physics D: Applied Physics, 38, 2005, 14, S. 2407–2416.
- [DEB13] Debanath, M.; Karmakar, S.; *Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method*, in: Materials Letters, 111, 2013, S. 116–119.
- [DEG10] Deganello, D.; Cherry, J.; Gethin, D., et al.; *Patterning of micro-scale conductive networks using reel-to-reel flexographic printing*, in: Thin Solid Films, 518, 2010, 21, S. 6113–6116.
- [DEL12] Delmdahl, R.; Tapié, J.; *Excimer lasers drive large-area microprocessing*, in: Applied Surface Science, 258, 2012, 23, S. 9123–9127.
- [DEM12] Demming, A.; *Enhancing nanolithography*, in: Nanotechnology, 23, 2012, 1, S. 010201.
- [DEU13] Deutsches Institut für Normung; *DIN 8580:2003-09, Fertigungsverfahren – Begriffe, Einteilung*, 2003. Auflage, 2013.
- [DEW10] Dewan, R.; Jovanov, V.; Haase, C., et al.; *Simple and Fast Method to Optimize Nano-textured Interfaces of Thin-Film Silicon Solar Cells*, in: Applied Physics Express, 3, 2010, 9, S. 092301.
- [DEW09] Dewan, R.; Marinkovic, M.; Noriega, R., et al.; *Light trapping in thin-film silicon solar cells with submicron surface texture*, in: OPTICS EXPRESS, Vol. 17 // 17, 2009, 25, S. 23058–23065.
- [DEY11] Dey, A.; Mukhopadhyay, A.; *Fracture Toughness of Microplasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating by Nanoindentation*, in: International Journal of Applied Ceramic Technology, 8, 2011, 3, S. 572–590.
- [ECK12] Eckhardt, S., 2012; *Direkte Laserinterferenzstrukturierung von ZnO- und PET-Substraten zur Steigerung der Effizienz organischer Solarzellen*, Dresden, Technische Universität, Diplomarbeit.
- [ECK13] Eckhardt, S.; Sachse, C.; Lasagni, A.; *Light Management in Transparent Conducting Oxides by Direct Fabrication of Periodic Surface Arrays*, in: Physics Procedia, 41, 2013, S. 545–550.
- [EDE08] Eder, F., 2008; *Neue Konzepte für funktionelle Beschichtungen durch strukturgebende Verfahren*, Universität Ulm, Dissertation.
- [EDG15] Edgewave, 2015; *Short pulse Lasers*, <http://www.edgewave.de/web/en/produkte/short-pulse-systeme/>.
- [EIC07] Eichler, J.; *Physik kurz*, 2007, 3. Auflage, Wiesbaden. Vieweg.
- [EIC10] Eichler, J.; Eichler, H.-J.; *Laser*, 2010, 7. Auflage, Berlin, Heidelberg. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [EIS03] Eisele, C.; Berger, M.; Nerding, M., et al.; *Laser-crystallized microcrystalline SiGe alloys for thin film solar cells*, in: Thin Solid Films, 427, 2003, 1-2, S. 176–180.
- [ELC11] ElChaar, L.; lamont, L.; El Zein, N.; *Review of photovoltaic technologies*, in: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 2011, 5, S. 2165–2175.
- [ESP98] Esposito, L.; Moreno, R.; Sánchez Herencia, A., et al.; *Sliding wear response of an alumina-zirconia system*, in: Journal of the European Ceramic Society, 18, 1998, 1, S. 15–22.
- [ETS05] Etsion, I.; *State of the Art in Laser Surface Texturing*, in: Journal of Tribology, 127, 2005, 1, S. 248.
- [FAV09] Favret, E.; Fuentes, N.; *Functional properties of bio-inspired surfaces*, 2009, Hackensack, NJ. World Scientific.

- [FAY05] Fay, S.; Kroll, U.; Bucher, C., et al.; *Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: temperature-induced morphological changes*, in: Solar Energy Materials and Solar Cells, 86, 2005, 3, S. 385–397.
- [FAY10] Fay, S.; Steinhauser, J.; Nicolay, S., et al.; *Polycrystalline ZnO:B grown by LPCVD as TCO for thin film silicon solar cells*, in: Thin Solid Films, 518, 2010, 11, S. 2961–2966.
- [FER99] Ferraz, M.; Monteiro, F.; Santos, J.; *CaO-P2O5 glass hydroxyapatite double-layer plasma-sprayed coating: In vitro bioactivity evaluation*, in: Journal of Biomedical Materials Research, 45, 1999, 4, S. 376–383.
- [FIL15] Filmetrics, 2015; *Brechungsindexdatenbank*.
- [FIN10] Finoli, A.; McKeel, D.; Gerlach, J., et al.; *Phase transformation behaviour of hydroxyapatite foams subject to heat treatment*, in: Biomedical materials (Bristol, England), 5, 2010, 1, S. 15004.
- [FRE98] French, R.; Müllejans, H.; Jones, D.; *Optical Properties of Aluminum Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy-Loss Spectroscopies*, in: Journal of the American Ceramic Society, 81, 1998, 10, S. 2549–2557.
- [FRI12] Fritz, A.; Schulze, G.; *Fertigungstechnik*, 2012, 10. Auflage, Berlin. Springer Berlin.
- [FRO79] Frohnsdorff, Geoffrey. , Clifton, James R. , Brown, Paul Wencil.; *Possible contributions of cement and concrete technology to energy conservation*, 1979. Department of Commerce, National Bureau of Standards.
- [GOT16] Götze, B., 2016; *Broadband Hot Mirrors with ITO Coating*.
- [GRE14] Green, M.; Emery, K.; Hishikawa, Y., et al.; *Solar cell efficiency tables (version 44)*, in: Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 22, 2014, 7, S. 701–710.
- [GRI97] Grigoriev, I.; Meilikhov, E.; *Handbook of physical quantities*, 1997, Boca Raton. CRC Press.
- [GRO98] Gross, K.; Gross, V.; Berndt, C.; *Thermal Analysis of Amorphous Phases in Hydroxyapatite Coatings*, in: Journal of the American Ceramic Society, 81, 1998, 1, S. 106–112.
- [GUO07] Guo, L.; *Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements*, in: Advanced Materials, 19, 2007, 4, S. 495–513.
- [HAL94] Halouani, R.; Bernache-Assolant, D.; Champion, E., et al.; *Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics*, in: Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 5, 1994, 8, S. 563–568.
- [HAS06] Hasegawa, S.; Hayasaki, Y.; Nishida, N.; *Holographic femtosecond laser processing with multiplexed phase Fresnel lenses*, in: Optics Letters, 31, 2006, 11, S. 1705.
- [HAU07] Hauser, H., 13.8.2007; *Nanoimprint Lithographie mit Interferenzlithografisch hergestellten Stempeln*, Freiburg, Albert-Ludwigs-Universität, Diplomarbeit.
- [HAY15] Haynes, W.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition*, 2015, 96. Auflage. Taylor & Francis Ltd.
- [HEI15] Heimann, R.; Lehmann, H.; *Bioceramic coatings for medical implants*, 2015. Wiley.
- [HEI10] Heiroth, S.; Koch, J.; Lippert, T., et al.; *Laser ablation characteristics of yttria-doped zirconia in the nanosecond and femtosecond regimes*, in: Journal of Applied Physics, 107, 2010, 1, S. 014908.
- [HER12] Hering, E.; Martin, R.; Stohrer, M.; *Physik für Ingenieure*, 2012, 11. Auflage, Berlin [u.a.]. Springer.
- [HEU03] Heule, M.; Rezwan, K.; Cavalli, L., et al.; *A Miniaturized Enzyme Reactor Based on Hierarchically Shaped Porous Ceramic Microstruts*, in: Advanced Materials, 15, 2003, 14, S. 1191–1194.

- [HO03] Ho, K.; Newman, S.; *State of the art electrical discharge machining (EDM)*, in: International Journal of Machine Tools and Manufacture, 43, 2003, 13, S. 1287–1300.
- [HOL08] Holthaus, M.; *Comparison of Three Microstructure Fabrication Methods for Bone Cell Growth Studies: MSEC2008-72198*, Evanston, International Manufacturing Science and Engineering Conference, 2008. Proceedings of the 2008 International Manufacturing Science and Engineering Conference MSEC2008, 2008.
- [HOL11] Holthaus, M., 2011; *Herstellung keramischer Mikrostrukturen und deren Einfluss auf - Fabrication of ceramic micropatterns and their impact on bone cells*, Bremen, UNIVERSITÄT BREMEN, Dissertation.
- [HOL12] Holthaus, M.; Twardy, S.; Stolle, J., et al.; *Micromachining of ceramic surfaces: Hydroxyapatite and zirconia*, in: Journal of Materials Processing Technology, 212, 2012, 3, S. 614–624.
- [JAH16] Jahnel, C.; *Heliatek erreicht neuen Organischen Photovoltaik Weltrekord mit einer Effizienz von 13,2%*, in: Press Release, 2016.
- [JEN14] Jenoptik, 2014; *Microlens Arrays for Shack Hartmann Sensors. Abgerufen am 2014*.
- [JI08] Ji, R., 10.01.2008; *TEMPLATED FABRICATION OF PERIODIC NANOSTRUCTURES*, Halle-Wittenberg, Martin-Luther-Universität, Dissertation.
- [JUN11] Jung, M.-H.; Lee, H.; *Selective patterning of ZnO nanorods on silicon substrates using nanoimprint lithography*, in: Nanoscale Research Letters, 6, 2011, 1, S. 159.
- [KAT05] Kato, J.-i.; Takeyasu, N.; Adachi, Y., et al.; *Multiple-spot parallel processing for laser micromachining*, in: Applied Physics Letters, 86, 2005, 4, S. 044102.
- [KIM95] Kim, D.; Tripathy, S.; Li, L., et al.; *Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films*, in: Applied Physics Letters, 66, 1995, 10, S. 1166.
- [KIM01] Kim, H.; Horwitz, J.; Kushto, G., et al.; *Indium tin oxide thin films grown on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition for organic light-emitting diodes*, in: Applied Physics Letters, 79, 2001, 3, S. 284.
- [KIN02] Kinoshita, S.; Yoshioka, S.; Fujii, Y., et al.; *Photophysics of Structural Color in the Morpho Butterflies*, in: Forma, 17, 2002, 2, S. 103–121.
- [KLO11] Klotzbach, U.; Lasagni, A.; Panzner, M., et al.; *Laser Micromachining // Fabrication and characterization in the micro-nano range*, 2011, Berlin, Heidelberg, New York. Springer.
- [KOC04] Kock, M., 2004; *Grenzen und Möglichkeiten der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen*, Berlin, Freien Universität, Dissertation.
- [KOK92] Kokai, F.; Amano, K.; Ota, H., et al.; *XeCl laser ablation of yttria stabilized zirconia*, in: Applied Physics A Solids and Surfaces, 54, 1992, 4, S. 340–342.
- [KOP11] Kopola, P.; Aernouts, T.; Sliz, R., et al.; *Gravure printed flexible organic photovoltaic modules*, in: Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, 2011, 5, S. 1344–1347.
- [KWA10] Kwak, M.; Shin, K.; Yoon, E., et al.; *Fabrication of conductive metal lines by plate-to-roll pattern transfer utilizing edge dewetting and flexographic printing*, in: Journal of Colloid and Interface Science, 343, 2010, 1, S. 301–305.
- [LAN12] Langheinrich, D.; Yslas, E.; Broglia, M., et al.; *Control of cell growth direction by direct fabrication of periodic micro- and submicrometer arrays on polymers*, in: Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 50, 2012, 6, S. 415–422.
- [LAS06] Lasagni, A., 2006; *Advanced design of periodical structures by laser interference metallurgy in the micro/nano scale on macroscopic areas*, Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Dissertation.

- [LAS14a] Lasagni, A.; Benke, D.; Kunze, T., et al.; *Bringing the Direct Laser Interference Patterning Method to Industry: a One Tool-Complete Solution for Surface Functionalization*, 2014, 2014.
- [LAS08] Lasagni, A.; Cornejo, M.; Lasagni, F., et al.; *Laser Ablation Modeling of Periodic Pattern Formation on Polymer Substrates*, in: *Advanced Engineering Materials*, 10, 2008, 5, S. 488–493.
- [LAS09] Lasagni, A.; Mücklich, F.; *FEM simulation of periodical local heating caused by Laser Interference Metallurgy*, in: *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 2009, 1, S. 202–209.
- [LAS14b] Lasagni, A.; Roch, T.; Bieda, M., et al.; *High speed surface functionalization using direct laser interference patterning, towards 1 m²/min fabrication speed with sub- μ m resolution*, in: *Proc. SPIE*, 8968, 2014, S. 89680A.
- [LAS12] Lasagni, A.; Roch, T.; Eckhardt, S.; *Vorrichtung und Verfahren zur Interferenzstrukturierung von Proben sowie dergestalt strukturierte Proben*, 2012.
- [LEE09] Lee, J.; Mun, K.; Yoo, Y.; *A comparative study on roll-to-roll gravure printing on PET and BOPP webs with aqueous ink*, in: *Progress in Organic Coatings*, 64, 2009, 1, S. 98–108.
- [LEE07] Lee, S.; Jeong, Y.; Park, J.; *Facile fabrication of close-packed microlens arrays using photoinduced surface relief structures as templates*, in: *Optics Express*, 15, 2007, 22, S. 14550.
- [LEG08] Legeay, G.; Castel, X.; Benzerga, R., et al.; *Excimer laser beam/ITO interaction: from laser processing to surface reaction*, in: *physica status solidi (c)*, 5, 2008, 10, S. 3248–3254.
- [LEO15] Leo, K.; Lasagni, A., 2015; *Schlussbericht "Laserstrukturierte Oberflächen für OLEDs und organische Photovoltaik"*, Dresden, http://www.efds.org/images/pdf/IGF-11-05_16784BR_Schlussbericht_Kurzform.pdf.
- [LEO10] Leo, K.; Lüsse, B.; Reineke, S., et al.; *Leuchtende Zukunft für effiziente weiße OLEDs*, in: *Optik & Photonik*, 5, 2010, 1.
- [LID97] Lide, D.; Frederikse, H.; *CRC handbook of chemistry and physics*, 1997, 78. Auflage, Boca Raton, New York. CRC Press.
- [LIM07] Lim, C.; Hong, M.; Lin, Y., et al.; *Sub-micron surface patterning by laser irradiation through microlens arrays*, in: *Journal of Materials Processing Tech*, 192-193, 2007, S. 328–333.
- [LIT05] Litfin, G.; *Technische Optik in der Praxis (German Edition)*, 2005, 2. Auflage, Dordrecht. Springer.
- [LIU82] Liu, J.; *Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes*, in: *Optics Letters*, 7, 1982, 5, S. 196.
- [LIU13] Liu, S.-J.; Chen, W.-A.; *Nanofeatured anti-reflective films manufactured using hot roller imprinting and self-assembly nanosphere lithography*, in: *Optics & Laser Technology*, 48, 2013, S. 226–234.
- [LOG08] Logothetidis, S.; *Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications*, in: *Materials Science and Engineering: B*, 152, 2008, 1-3, S. 96–104.
- [MAD12] Madou, M.; *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology*, 2012, 3. Auflage, Boca Raton, FL. CRC Press.
- [MAD11] Madzharov, D.; Dewan, R.; Knipp, D.; *Influence of front and back grating on light trapping in microcrystalline thin-film silicon solar cells*, in: *Optics Express*, 19, 2011, S2, S. A95.
- [MAK11] Mäkelä, T.; Haatainen, T.; Ahopelto, J.; *Roll-to-roll printed gratings in cellulose acetate web using novel nanoimprinting device*, in: *Microelectronic Engineering*, 88, 2011, 8, S. 2045.
- [MAL65] Malitson, I.; *Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*, in: *Journal of the Optical Society of America*, 55, 1965, 10, S. 1205–1209.
- [MAN03] Mannion, P.; Magee, J.; Coyne, E., et al.; *SPIE Proceedings*, 2003, 2003, 4876, S. 470.

- [MAN02] Mansour, N.; Ghaleh, K.; *Ablation of polyethylene terephthalate at 266 nm*, in: Applied Physics A, 74, 2002, 1, S. 63–67.
- [MAR67] Marcotte, F.; Campbell, D.; Cleaveland, J., et al.; *Photolysis of poly(ethylene terephthalate)*, in: Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 5, 1967, 3, S. 481–501.
- [MAT05] Matsuo, S.; Juodkasis, S.; Misawa, H.; *Femtosecond laser microfabrication of periodic structures using a microlens array*, in: Applied Physics A, 80, 2005, 4, S. 683–685.
- [MAU11] Maury, P.; Turkenburg, D.; Stroeks, N., et al.; *Roll-to-roll UV imprint lithography for flexible electronics*, in: Microelectronic Engineering, 88, 2011, 8, S. 2052–2055.
- [MCD07] McDonald, J.; Hendricks, J.; Mistry, V., et al.; *Femtosecond pulsed laser patterning of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) thin films on gold/palladium substrates*, in: Journal of Applied Physics, 102, 2007, 1, S. 013107.
- [MEI04] Meier, J.; Spitznagel, J.; Kroll, U., et al.; *Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells*, in: Thin Solid Films, 451-452, 2004, S. 518–524.
- [MEY08] Meyer, J.; Görrn, P.; Hamwi, S., et al.; *Indium-free transparent organic light emitting diodes with Al doped ZnO electrodes grown by atomic layer and pulsed laser deposition*, in: Applied Physics Letters, 93, 2008, 7, S. 073308.
- [MOH13] Mohamed, K.; Alkaisi, M.; *Investigation of a nanofabrication process to achieve high aspect-ratio nanostructures on a quartz substrate*, in: Nanotechnology, 24, 2013, 1, S. 015302.
- [MUL04] Müller, J.; Rech, B.; Springer, J., et al.; *TCO and light trapping in silicon thin film solar cells*, in: Solar Energy, 77, 2004, 6, S. 917–930.
- [MUS10] Musaev, O.; Midgley, A.; Wrobel, J., et al.; *Laser ablation of alumina in water*, in: Chemical Physics Letters, 487, 2010, 1-3, S. 81–83.
- [NA08] Na, S.-I.; Kim, S.-S.; Jo, J.; *Efficient Polymer Solar Cells with Surface Relief Gratings Fabricated by Simple Soft Lithography*, in: Advanced Funct. Mat., 18, 2008, 24, S. 3956–3963.
- [NAG06] Nagel, R.-T., 2006; *Ti6Al-7Nb-ODH im Vergleich zu anderen biomedizinischen Werkstoffen*, Marburg, Philipps-Universität, Dissertation.
- [NAK13] Nakamura, M.; Kouji, Y.; Chiba, Y., et al.; *Achievement of 19.7% efficiency with a small-sized Cu(InGa)(SeS)2 solar cells prepared by sulfurization after selenizaion process with Zn-based buffer*, in: Photovoltaic Specialists Conference, 39, 2013, S. 0849–0852.
- [NAK07] Nakata, K.; Umehara, M.; Tsumura, T.; *Excimer laser ablation of sintered hydroxyapatite*, in: Surface and Coatings Technology, 201, 2007, 9-11, S. 4943–4947.
- [NAR12] Narasimhan, V.; Cui, Y.; Dobisz, E., et al.; *Nanofabricated optical and detector elements for light-field camera sensors*, in: , SPIE NanoScience + Engineering, SPIE, 2012, S. 84630F.
- [NEB96] Nebel, C.; Dahlheimer, B.; Schöniger, S., et al.; *Sub-micron silicon structures for thin film solar cells*, in: physica status solidi (b), 194, 1996, 1, S. 55–67.
- [NIE10] Nielsen, T.; Cruickshank, C.; Foged, S., et al.; *Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells*, in: Solar Energy Materials and Solar Cells, 94, 2010, 10, S. 1553
- [NIE12] Nieto, D.; Vara, G.; Diez, J., et al.; *Laser-based microstructuring of materials surfaces using low-cost microlens arrays*, 11, 2012, 2, S. 0230141–02301417.
- [OLO11] Olofsson, J.; *Friction and wear mechanisms of ceramic surfaces*, 2011, Uppsala. Acta Universitatis Upsaliensis.
- [PED05] Pedrotti, F.; Bausch, W.; Pedrotti, L., et al.; *Optik für Ingenieure*, 2005, 3. Auflage, Berlin, Heidelberg. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [PER12a] Perez-Hernandez, H.; Lasagni, A.; *Fast and efficient manufacturing method of one- and two-dimensional polyethylene terephthalate transmission diffraction gratings by direct laser interference patterning*, in: Polymer Engineering & Science, 52, 2012, 9, S. 1903–1908.

- [PER12b] Perez-Hernandez, H.; Paumer, T.; Pompe, T., et al.; *Contactless Laser-Assisted Patterning of Surfaces for Bio-Adhesive Microarrays*, in: *Biointerphases*, 7, 2012, 1-4.
- [POP10] Popov, V.; *Kontaktmechanik und Reibung*, 2010, 2. Auflage, Heidelberg. Springer.
- [POP05] Poprawe, R.; *Lasertechnik in der Fertigung // Lasertechnik für die Fertigung*, 2005, Berlin. Springer.
- [RIS12] Risse, A.; *Fertigungsverfahren der Mechatronik, Feinwerk- und Präzisionsgerätektechnik*, 2012, Wiesbaden. Imprint Vieweg+Teubner.
- [ROC13] Roch, T.; Weihnacht, V.; Scheibe, H.-J., et al.; *Direct Laser Interference Patterning of tetrahedral amorphous carbon films for tribological applications*, in: *Diamond and Related Materials*, 33, 2013, S. 20–26.
- [ROC95] Rochon, P.; Batalla, E.; Natansohn, A.; *Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films*, in: *Applied Physics Letters*, 66, 1995, 2, S. 136.
- [RUY95] Ruys, A.; Wei, M.; Sorrell, C., et al.; *Sintering effects on the strength of hydroxyapatite*, in: *Biomaterials*, 16, 1995, 5, S. 409–415.
- [SAF09] Safronova, T.; Putlyaev, V.; Shekhirev, M., et al.; *Densification additives for hydroxyapatite ceramics*, in: *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2009, 10, S. 1925–1932.
- [SAI13] Sai, H.; Koida, T.; Matsui, T., et al.; *Microcrystalline Silicon Solar Cells with 10.5% Efficiency Realized by Improved Photon Absorption via Periodic Textures and Highly Transparent Conductive Oxide*, in: *Applied Physics Express*, 6, 2013, 10, S. 104101.
- [SAL11] Salter, P.; Booth, M.; *Addressable microlens array for parallel laser microfabrication*, in: *Optics letters*, 36, 2011, 12, S. 2302–2304.
- [SAM09a] Samant, A.; Dahotre, N.; *Laser machining of structural ceramics—A review*, in: *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2009, 6, S. 969–993.
- [SAM09b] Samant, A.; Dahotre, N.; *Physical Effects of Multipass Two-Dimensional Laser Machining of Structural Ceramics*, in: *Advanced Engineering Materials*, 11, 2009, 7, S. 579–585.
- [SAN02] Santos, C.; Clarke, R.; Braden, M., et al.; *Water absorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler*, in: *Biomaterials*, 23, 2002, 8, S. 1897–1904.
- [SAP13] Saporiti, F.; Juarez, R.; Audebert, F., et al.; *Yttria and ceria doped zirconia thin films grown by pulsed laser deposition*, in: *Materials Research*, 16, 2013, 3, S. 655–660.
- [SCA15a] Scanlab, 2015; *Datasheet intelliSCAN 10, 14 + intelliSCAN 20, 25, 30*, Scanlab. Abgerufen am 21.08.2015.
- [SCA15b] Scanlab; *Produktdatenblatt intelliSCAN*, 2015.
- [SCH08] Schmitt, H., 2008; *Untersuchung der UV-Nanoimprint-Lithografie als Strukturierungsverfahren für elektronische Bauelemente*, Erlangen-Nürnberg, Universität, Dissertation.
- [SCH10] Schoonderbeek, A.; Schütz, V.; Haupt, O., et al.; *Laser Processing of Thin Films for Photovoltaic Applications*, in: *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 5, 2010, 3, S. 248–255.
- [SCI00] Sciti, D.; Melandri, C.; Bellosi, A.; *Excimer laser-induced microstructural changes of alumina and silicon carbide*, in: *Journal of Materials Science*, 35, 2000, 15, S. 3799–3810.
- [SIL13] Silvennoinen, M.; Kaakkunen, J.; Paivasaari, K., et al.; *Parallel Microstructuring using Femtosecond Laser and Spatial Light Modulator*, in: *Physics Procedia*, 41, 2013, S. 693–697.
- [SIN15] Singh, B.; Singh, S.; Singh, J., et al.; *Understanding the adsorption behavior of surface active molecules on ZnO nanostructures by experimental and first-principles calculations*, in: *Phys. chem. chem. phys.*, 17, 2015, 45, S. 30450–30460.
- [SIV06] Sivakumar, M.; Oliveira, V.; Eugenio, S., et al.; *Morphological and Compositional Modifications in KrF Excimer Laser Irradiated Human Enamel*, in: *Proceedings of the 20th International Conference on Surface Modification Technologies*, 2006, S. 23–25.

- [SOD12] Söderström, K.; Bugnon, G.; Biron, R., et al.; *Thin-film silicon triple-junction solar cell with 12.5% stable efficiency on innovative flat light-scattering substrate*, in: Journal of Applied Physics, 112, 2012, 11, S. 114503.
- [SOL16] Soldera, M.; Taretto, K.; Berger, J., et al.; *Potential of Photocurrent Improvement in $\mu\text{c-Si:H}$ Solar Cells with TCO Substrates Structured by Direct Laser Interference Patterning*, in: Advanced Engineering Materials, 18, 2016, 9, S. 1674–1682.
- [SOM07] Sommer, K.; Heinz, R.; Schöfer, J.; *Verschleiß metallischer Werkstoffe // Verschleißschäden metallischer Werkstoffe*, 2007, 1. Auflage, Wiesbaden. Teubner.
- [SRI89] Srinivasan, R.; Braren, B.; *Ultraviolet laser ablation of organic polymers*, in: Chemical Reviews, 89, 1989, 6, S. 1303–1316.
- [STA01] Starbova, K.; Mankov, V.; Starbov, N., et al.; *Phase transitions in excimer laser irradiated zirconia thin films*, in: Applied Surface Science, 173, 2001, 3-4, S. 177–183.
- [STR07] Stroisch, M., 2007; *Organische Halbleiterlaser auf Basis Photonischer-Kristalle*, Karlsruhe, Universität Karlsruhe, DISSERTATION.
- [SVE12] Svendsen,.; Santos, O.; Sotres, J., et al.; *Adsorption of HSA, IgG and laminin-1 on model hap surfaces—effects of surface characteristics*, in: Biofouling, 28, 2012, 1, S. 87–97.
- [TAK07a] Takahashi, H.; Hasegawa, S.; Hayasaki, Y.; *Holographic femtosecond laser processing using optimal-rotation-angle method with compensation of spatial frequency response of liquid crystal spatial light modulator*, in: Applied Optics, 46, 2007, 23, S. 5917.
- [TAK07b] Takahashi, K.; Yoshikawa, A.; Sandhu, A., et al.; *Wide Bandgap Semiconductors*, 2007, Berlin Heidelberg. Springer.
- [TAR13] Tarabolsi, M.; Klassen, T.; Mantwill, F., et al.; *Patterned CoCrMo and Al₂O₃ surfaces for reduced free wear debris in artificial joint arthroplasty*, in: Journal of biomedical materials research. Part A, 101, 2013, 12, S. 3447–3456.
- [TRE09] Treccani, L.; Maiwald, M.; Zöllmer, V., et al.; *Antibacterial and Abrasion-Resistant Alumina Micropatterns*, in: Advanced Engineering Materials, 11, 2009, 7, S. B61.
- [TRU15a] TRUMPF Laser- und Systemtechnik GmbH, 19.08.2015; *The new generation of disk lasers*, <http://www.trumpf-laser.com/en/products/solid-state-lasers/disk-lasers.html>.
- [TRU15b] TRUMPF Laser- und Systemtechnik GmbH, 04.11.2015; *Markieren mit TruMark. Abgerufen am 04.11.2015.*
- [TYA13] Tyagi, V.; Rahim, N.; Rahim, N., et al.; *Progress in solar PV technology: Research and achievement*, in: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 20, 2013, S. 443–461.
- [UMI15] Umicore, 2015; *Indium Tin Oxide*, Balzers.
- [VEL10] Velten, T.; Bauerfeld, F.; Schuck, H., et al.; *Roll-to-Roll Hot Embossing of Microstructures*, Seville, Spain, 5-7 May 2010, 5. Mai 2010.
- [VIK13] Viktor, W.; Thomas, S.; Thomas, L., et al.; *Regenerative Energietechnik*, 2013, 2. Auflage, Berlin, Heidelberg. Imprint: Springer Vieweg.
- [VOL06] Völkel, R.; Zimmermann, M.; *Homogenisierung von Laserstrahlen*, in: Photonik, 2006, 2006, 3, S. 76–79.
- [WAG10] Wagemann, H.-G.; Eschrich, H.; *Photovoltaik*, 2010, 2. Auflage, Wiesbaden. Vieweg
- [WAN04] Wang, C.; Zinkevich, M.; Aldinger, F.; *On the thermodynamic modeling of the Zr–O system*, in: Calphad, 28, 2004, 3, S. 281–292.
- [WAN08] Wang, J.; Gong, Y.; Abba, G., et al.; *Surface generation analysis in micro end-milling considering the influences of grain*, in: Microsystem Technologies, 14, 2008, 7, S. 937–942.
- [WEB07] Weber, R.; *Physik II*, 2007, Wiesbaden. Teubner.
- [WEI10] Weissbach, W.; *Werkstoffkunde*, 2010, 17. Auflage, Wiesbaden. Vieweg + Teubner.

- [WES12] Wesselak, V.; Voswinckel, S.; *Photovoltaik*, 2012, Berlin, Heidelberg. Springer Berlin.
- [WHE03] Wheeler, C.; Fried, D.; Featherstone, John D B, et al.; *Irradiation of dental enamel with Q-switched lambda = 355-nm laser pulses: surface morphology, fluoride adsorption, and adhesion to composite resin*, in: *Lasers in surgery and medicine*, 32, 2003, 4, S. 310–317.
- [WIL92] Willmann, G.; *Materialeigenschaften von Hydroxylapatit-Keramik*, in: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 23, 1992, 3, S. 107–110.
- [WRI73] Wright, D.; Thorp, J.; Aypar, A., et al.; *Optical absorption in current-blackened yttria-stabilized zirconia*, in: *Journal of Materials Science*, 8, 1973, 6, S. 876–882.
- [XIA91] Xia, Y.; Wang, Q.; Mei, L., et al.; *Laser ablation of Si, Ge, ZrO₂ and Cu in air*, in: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 24, 1991, 11, S. 1933–1941.
- [XIA96] Xiang Zhang; Grigoropoulos, C.; Krajnovich, D., et al.; *Excimer laser projection micromachining of polyimide thin films annealed at different temperatures*, in: *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part C*, 19, 1996, 3, S. 201–213.
- [XU04] Xu, J.; Khor, K.; Dong, Z., et al.; *Preparation and characterization of nano-sized hydroxylapatite powders produced in a radio frequency (rf) thermal plasma*, in: *Materials Science and Engineering: A*, 374, 2004, 1-2, S. 101–108.
- [XU05] Xu, L.; Vemula, S.; Jain, M., et al.; *Nanopantography: a new method for massively parallel nanopatterning over large areas*, in: *Nano letters*, 5, 2005, 12, S. 2563–2568.
- [YAM04] Yamamoto, K.; Nakajima, A.; Yoshimi, M., 00000233333 et al.; *A high efficiency thin film silicon solar cell and module*, in: *Solar Energy*, 77, 2004, 6, S. 939–949.
- [YEH86] Yeh, J. T. C.; *Laser ablation of polymers*, in: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4, 1986, 3, S. 653.
- [YIL05] Yıldırım, T.; Gür, E.; Tüzemen, S., et al.; *Wide-bandgap modification of polycrystalline ZnO using Sn component on the basis of developing quantum-well hetero-structure*, in: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 27, 2005, 1-2, S. 290–295.
- [YU06] Yu, F., 2006; *Laser Interference Lithography Micropatterning of Polymer Surface for Cell Adhesion*, Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Dissertation.
- [YUA08] Yuan, D., 2008; *Laser direct-write microfabrication and patterning*, The University of Michigan, Dissertation.
- [YUA12] Yuan, D.; Lasagni, A.; Hendricks, J., et al.; *Patterning of periodic nano-cavities on PEDOT-PSS using nanosphere-assisted near-field optical enhancement and laser interference lithography*, in: *Nanotechnology*, 23, 2012, 1, S. 015304.
- [ZAH09] Zahoransky, R.; *Energietechnik*, 2009, 4. Auflage, Wiesbaden. Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage, Wiesbaden.
- [ZAK12] Zakariyah, S.; *Laser Ablation for Polymer Waveguide Fabrication*, 2012. INTECH Open Access Publisher.
- [ZHA04] Zhao, J.; *Recent advances of high-efficiency single crystalline silicon solar cells in processing technologies and substrate materials*, in: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82, 2004, 1-2, S. 53–64.
- [ZHA98] Zhao, J.; Wang, A.; Green, M., et al.; *19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells*, in: *Applied Physics Letters*, 73, 1998, 14
- [ZHO06] Zhou, J., 2006; *Indium tin oxide (ITO) deposition, patterning and Schottky contact fabrication*, Rochester, College of Engineering, Masterarbeit.
- [ZI03] Zi, J.; Yu, X.; Li, Y., et al., 2003; *Coloration strategies in peacock feathers*.

DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Fraunhofer IWS in Dresden. Daher danke ich als erstes Herrn Prof. A. Lasagni für die Unterstützung und Betreuung meiner Arbeit und Herrn Prof. E. Beyer und Herrn Prof. A. Fischer, die die Rahmenbedingungen für das Gelingen meiner Arbeit schufen. Weiterhin bedanke ich mich bei den Menschen in meinem Arbeitsumfeld, die mich immer mit Rat und Tat unterstützt haben. Hierzu zählen insbesondere Matthias Bieda, Teja Roch und die weiteren Mitarbeiter der Arbeitsgruppe: *Oberflächenfunktionalisierung*, geleitet von Herrn Prof. A. Lasagni und der Abteilung: *Mikrotechnik* geleitet von Herrn Dr. U. Klotzbach.

Vielen Dank an Yoonsok Park, Ricarda Hess, Stelio Correia und Marzellus große Holthaus für die Zuarbeiten und Messungen meiner Proben.

Abschließend gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden für ihren Rückhalt in dieser Zeit. Katja Günther und Sebastian Eckhard danke ich für ihre moralische Unterstützung, die vielen aufbauenden Worte und die wissenschaftlichen Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann Ronny für seine Geduld und Unterstützung und meinen Kindern Sarah, Vincent und Paul für die schönen und aufbauenden Ablenkungen in dieser Zeit.