



(10) **DE 10 2011 001 642 B4** 2014.12.31

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 001 642.2**  
(22) Anmeldetag: **29.03.2011**  
(43) Offenlegungstag: **04.10.2012**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **31.12.2014**

(51) Int Cl.: **C23C 16/452** (2006.01)  
**C23C 16/48** (2006.01)  
**C23C 16/30** (2006.01)  
**B05D 7/24** (2006.01)  
**H01L 51/56** (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Universität Bremen, 28359 Bremen, DE**

(74) Vertreter:  
**ZACCO Dr. Peters und Partner, 28195 Bremen, DE**

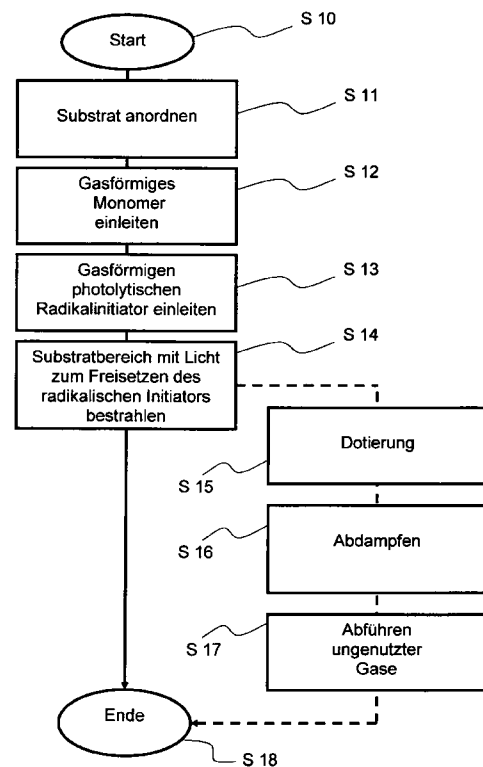
(72) Erfinder:  
**Richters, Jan-Peter, 28215 Bremen, DE; Voß,  
Tobias, Priv.-Doz. Dr., 28359 Bremen, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	7 618 680	B2
US	2009 / 0 176 116	A1
US	4 921 722	A
US	4 726 963	A
US	4 759 947	A
US	4 588 609	A
US	5 710 079	A
EP	1 148 150	A2

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen einer Polymerschicht**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen einer Polymerschicht (15, 19, 21) auf einem Substrat (10), bei dem das Substrat (10) bereitgestellt wird, bei dem ein Monomer, dessen Polymerisation mit einem radikalischen Initiator einleitbar ist, und ein gasförmiger radikalischer Initiator dem Substrat (10) zugeführt werden, wobei der radikalische Initiator als ein Teil in einer chemischen Verbindung enthalten ist, die als ein gasförmiger photolytischer Radikalinitiator zugeführt wird, und mit elektromagnetischer Strahlung einer für eine Photolyse geeigneten Wellenlänge der radikalische Initiator aus der chemischen Verbindung freigesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass 3,4-Ethylendioxythiophen, nachfolgend als EDOT bezeichnet, als Monomer und eine halogenhaltige Verbindung als photolytischer Radikalinitiator verwendet werden, wobei ein für die Polymerschicht vorgesehener Bereich des Substrats (10) mit einem Strahl der elektromagnetischen Strahlung zum ortsselektiven Freisetzen des radikalischen Initiators bestrahlt wird, wobei die Polymerisation und die Entstehung der Polymerschicht zum Schreiben einer Struktur mittels eines Lasers (29) kontrolliert und örtlich begrenzt an den Orten erfolgt, wo ihre Funktionalität benötigt wird.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Polymerschicht auf einem Substrat, bei dem das Substrat bereitgestellt wird, bei dem ein Monomer, dessen Polymerisation mit einem radikalischen Initiator einleitbar ist, und ein gasförmiger radikalischer Initiator dem Substrat zugeführt werden, wobei der radikalische Initiator als ein Teil in einer chemischen Verbindung enthalten ist, die als ein gasförmiger photolytischer Radikalinitiator zugeführt wird, und mit elektromagnetischer Strahlung einer für eine Photolyse geeigneten Wellenlänge der radikalische Initiator aus der chemischen Verbindung freigesetzt wird.

**[0002]** Ein derartiges Verfahren ist aus der US 4,921,722 A bekannt. Hiernach werden eine gasförmige  $\text{Si}_n\text{H}_m$  Verbindung und ein gasförmiger radikalischer Initiator als Teil einer weiteren chemischen Verbindung dem Substrat zugeführt, wobei Lampen oder Laser als gleichwertige Lichtquellen eingesetzt werden, um das gesamte Substrat oder einen Teilbereich zu bestrahlen, wodurch die Polymerisation ausgelöst wird. Um einen strukturierten Bereich zu erhalten, ist die Verwendung eines Abdeckmittels notwendig.

**[0003]** Weiter ist aus der US 7,618,680 B2 bekannt, dass mittels einer chemischen Gasphasenepitaxie in einer Reaktionskammer auf einer Oberfläche eines Substrats eine großflächige, homogene Polymerschicht abgeschieden wird. Im Einzelnen wird EDOT (3,4-Ethylendioxythiophen) als Monomer in der Gasphase gleichzeitig mit Brom-Gas als oxidierende Substanz über das Substrat geleitet. Hierdurch lassen sich hoch leitfähige Polymerschichten des Polymers PEDOT (Poly(3,4-ethylendioxythiophen)) mittels der CVD-Technik (CVD: chemical vapour deposition; chemische Gasphasenabscheidung) abscheiden.

**[0004]** Aus der US 4,759,947 A und der US 4,726,963 A ist jeweils ein Verfahren zum Herstellen einer Schicht auf einem Substrat bekannt, bei dem erst mittels eines in die Reaktionskammer eingebrachten Lichts die Polymerisation in Gang gesetzt wird.

**[0005]** Nachteilig ist, dass für die Herstellung von elektronischen und/oder optoelektronischen Bauelementen oftmals das Abscheiden einer Folge unterschiedlicher anorganischer und/oder organischer Polymere notwendig ist und zusätzlich eine Strukturierung jeder einzelnen Schicht mittels Verfahren der optischen Lithografie oder Elektronenstrahlolithografie durchgeführt werden muss, um die gewünschte Struktur und Funktionalität der Bauelemente zu erreichen. Bei der nachträglichen Strukturierung besteht die Gefahr, dass bereits abgeschiedene, deponierte

Polymerschichten beschädigt und/oder in ihrer Integrität zerstört werden. Des Weiteren kann der gesamte Prozess zum Herstellen des Bauelementes sehr aufwendig und komplex sein, was zu hohen Kosten führt.

**[0006]** Es ist daher das der Erfindung zugrunde liegende Problem ein Verfahren der eingangs genannten Art bereitzustellen, mit dem die Herstellung einer Polymerschicht verbessert und vereinfacht wird.

**[0007]** Das Problem wird durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, bei dem 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT) als Monomer und eine halogenhaltige Verbindung als photolytischer Radikalinitiator verwendet werden, wobei ein für die Polymerschicht vorgesehener Bereich des Substrats mit einem Strahl der elektromagnetischen Strahlung zum ortsselektiven Freisetzen des radikalischen Initiators bestrahlt wird, wobei die Polymerisation und die Entstehung der Polymerschicht zum Schreiben einer Struktur mittels eines Lasers kontrolliert und örtlich begrenzt an den Orten erfolgt, wo ihre Funktionalität benötigt wird.

**[0008]** Hierbei ist von Vorteil, dass der die Polymerisation auslösende radikalische Initiator nicht als solcher zugeführt und/oder in eine Reaktionskammer eingeleitet wird, wodurch die Polymerisation nicht unmittelbar über dem gesamten Substrat ausgelöst wird. Stattdessen wird eine Art Vorstufe des radikalischen Initiators, nämlich eine chemische Verbindung, die den radikalischen Initiator als ein Teil und/oder als ein Element umfasst, in Gestalt eines photolytischen Radikalinitiators in einer Gasphase zugeführt und/oder in die Reaktionskammer eingeleitet. Erst wenn zusätzlich elektromagnetische Strahlung, insbesondere Licht, mit einer für die Photolyse geeigneten Wellenlänge bereitgestellt wird, wird die chemische Verbindung gespalten und der radikalische Initiator freigesetzt. Erst hiernach wird die Polymerisation in Gang gesetzt. Dies ermöglicht es, die Polymerisation und die Entstehung der Polymerschicht ortsselektiv zu kontrollieren. Des Weiteren ist hierdurch Material bei der Herstellung von elektronischen und/oder optoelektronischen Bauelementen einsparbar. Vorzugsweise ist der radikalische Initiator Teil einer gasförmigen chemischen Verbindung, die als photolytische Vorstufe des radikalischen Initiators zugeführt wird, und mit elektromagnetischer Strahlung einer vorgegebenen Wellenlänge der radikalische Initiator aus seiner Vorstufe freigesetzt wird. Somit wird der radikalische Initiator als eine Vorstufenverbindung oder als ein Precursor über das Substrat geleitet und mittels der Energie der vorgegebenen Wellenlänge wird der radikalische Initiator aus der Vorstufenverbindung oder seinem Precursor freigesetzt. Der radikalische Initiator kann ein Teil und/oder ein Element der Vorstufe und/oder der Vorstufenverbindung sein.

**[0009]** Der gesamte Herstellungsprozess für ein solches Bauelement lässt sich deutlich vereinfachen. So kann beispielsweise auf eine nachfolgende Lithografie teilweise oder vollständig verzichtet werden. Zudem lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren mit anderen Methoden zur ortsselektiven Deposition, insbesondere in einem Herstellungsprozess, kombinieren. Hierdurch wird die Herstellung komplexer hybrider Bauelemente ohne weitere Herstellungsschritte ermöglicht. Bei hybriden Bauelementen werden beispielsweise anorganische Halbleiterelemente, insbesondere im Vakuum und ohne Kontamination mit weiteren Chemikalien, mit mindestens einer organischen Polymerschicht beschichtet. Somit sind bekannte Halbleitersysteme mit funktionalen Polymeren kombinierbar, wodurch neuartige Funktionalitäten realisierbar sind, wie beispielsweise chemische Stabilität, Schmutz- und Wasserabweisung oder Weißlichtemission, etc. Weiter lassen sich organische Halbleiterelemente, wie beispielsweise organische LEDs (OLEDs), einfacher herstellen.

**[0010]** Die elektromagnetische Strahlung wird für eine bestimmte Zeitdauer, die insbesondere zum Ausbilden einer bestimmten Schichtdicke der Polymerschicht notwendig ist, bereitgestellt. Diese Zeitdauer beträgt in der Regel mehrere Minuten.

**[0011]** Nach einer weiteren Ausführungsform wird ein für die Polymerschicht vorgesehener Bereich des Substrats mit einem Strahl der elektromagnetischen Strahlung der vorgegebenen Wellenlänge zum ortsselektiven Freisetzen des radikalischen Initiators bestrahlt. Lediglich dort, wo der Strahl, insbesondere Lichtstrahl, mit einer für die Photolyse geeigneten Wellenlänge auf den für die Ausbildung der Polymerschicht vorgesehenen Bereich des Substrats bzw. die Oberfläche des Substrats und/oder einer bereits auf dem Substrat abgeschiedenen Polymerschicht trifft, wird der radikalische Initiator aus der chemischen Verbindung freigesetzt. Hierdurch erfolgen die Polymerisation und die Entstehung der Polymerschicht kontrolliert und örtlich begrenzt. Es ist somit möglich, Polymere nur an den Orten auf einem Substrat und/oder einer anderen bereits vorhandenen Polymerschicht abzuscheiden, wo ihre Funktionalität benötigt wird. Das Monomer kann in Lösung auf das Substrat aufgebracht werden und anschließend mit einem geeigneten photolytischen Radikalinitiator in situ mittels Strahlung einer geeigneten Wellenlänge polymerisiert werden.

**[0012]** Vorzugsweise wird das Monomer in der Gasphase zugeführt. Durch das Zuführen eines gasförmigen Monomers wird das Verfahren vereinfacht. So kann das gasförmige Monomer beispielsweise gleichzeitig mit dem gasförmigen photolytischen Radikalinitiator, insbesondere als ein Gasgemisch, in die Reaktionskammer eingeleitet und/oder über die Oberfläche des Substrats geleitet werden. Vorzugs-

weise ist die Reaktionskammer als eine Vakuumkammer ausgebildet. Hierdurch werden Verunreinigungen vermieden.

**[0013]** Gemäß einer Weiterbildung ist die Polymerschicht isolierend oder leitfähig. Erst die ortsselektive Abscheidung isolierender und elektrisch leitfähiger Polymere ermöglicht die Herstellung von elektronischen und/oder optoelektronischen Bauelementen innerhalb einer einzigen Vorrichtung, insbesondere mittels weniger Verfahrensschritte. Vorzugsweise wird die leitfähige Polymerschicht mittels des radikalischen Initiators zum Erhöhen der elektrischen Leitfähigkeit dotiert. Insbesondere erfolgt die Polymerisation aufgrund des radikalischen Initiators und die Dotierung mittels des radikalischen Initiators gleichzeitig. Hierdurch wird eine erst nachfolgende Dotierung vermieden und die Anzahl der einzelnen, insbesondere nacheinander folgenden Verfahrensschritte, reduziert.

**[0014]** Vorzugsweise werden das Substrat und/oder eine Reaktionskammer zum Abdampfen von unpolymerisierten Monomeren von der Oberfläche des Substrates auf eine vorgegebene Abdampftemperatur aufgeheizt. Hierdurch wird eine gegebenenfalls die gewünschte Funktionalität störende Verunreinigung des herzustellenden Bauelementes vermieden. Zudem kann für die Polymerisation ungenutztes Monomer einer Weiterverwendung zugänglich gemacht werden.

**[0015]** Nach einer weiteren Ausführungsform werden für die Herstellung der Polymerschicht ungenutzte Gase aus der Reaktionskammer abgeführt, insbesondere abgepumpt. Hierdurch können die ungenutzten Gase und deren Bestandteile einer Weiterverwertung zugänglich gemacht werden. Zudem wird die Reaktionskammer nach dem Bilden einer ersten Polymerschicht von Gasen entleert, so dass anschließend mindestens ein anderes Gas und/oder Gasgemisch in die Reaktionskammer, insbesondere zum Ausbilden einer von der ersten Polymerschicht verschiedenen zweiten Polymerschicht, einleitbar ist.

**[0016]** Die vorstehend genannten Verfahrensschritte können nacheinander abfolgend oder gleichzeitig durchgeführt werden. Bei einem gleichzeitigem Einleiten des, insbesondere gasförmigen, Monomers, des gasförmigen photolytischen Radikalinitiators, der Bestrahlung mit Licht, der Dotierung, dem Abdampfen und/oder dem Abführen ungenutzter Gase lässt sich die Zeitdauer zum Herstellen einer Polymerschicht und/oder eines komplexen Bauelementes deutlich reduzieren. Vorzugsweise werden die vorgenannten Schritte zum Erzeugen beliebiger Schichtdicken und/oder zum Herstellen von elektronischen und/oder optoelektronischen Bauelementen mit geeignetem Monomer und geeignetem photolytischem Radikalinitiator wiederholt.

**[0017]** Gemäß einer Weiterbildung wird als Monomer 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT), 3-Hexylthiophen (3HT), Styrol oder Methylmethacrylat (MMA) verwendet. Somit sind Monomere einsetzbar, die je nach gewünschter Funktionalität für die Herstellung elektrisch leitfähigen Polymers, beispielsweise bei 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT) oder 3-Hexylthiophen (3HT) als Monomer, oder isolierenden Polymers, beispielsweise bei Styrol oder Methylmethacrylat (MMA) als Monomer, geeignet sind.

**[0018]** Weiter kann als photolytischer Radikalinitiator Dibutylperoxid oder eine halogenhaltige Verbindungen, insbesondere Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), Chloroform, n-Bromsuccinimid, Brombutan, Tetrabromkohlenstoff oder Dichlormethan, verwendet werden. Insbesondere für EDOT ist eine Dotierung wünschenswert, die mittels eines Halogens erreichbar ist. Die Dotierung kann nachträglich erfolgen, vorzugsweise erfolgt die Dotierung in-situ und/oder gleichzeitig mit der Polymerisation. In diesem Fall sind die verwendbaren Initiatoren zum Auslösen der Polymerisation halogenhaltige photolytische Radikalinitiatoren, insbesondere bestimmte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), Chloroform, n-Bromsuccinimid, Brombutan, Tetrabromkohlenstoff, Dichlormethan oder weitere kurzkettige halogenierte Kohlenwasserstoffe.

**[0019]** Vorzugsweise liegt die vorgegebene Wellenlänge im ultravioletten (UV) Spektrum. Somit liegt die Wellenlänge in einem Bereich zwischen 1 nm und 380 nm. Dieser Wellenlängenbereich ist, insbesondere für halogenhaltige Verbindungen, in der Regel für die Photolyse bzw. Zersetzung des photolytischen Radikalinitiators geeignet. Das UV-Licht kann mittels eines UV-Lasers, insbesondere eines HeCd-Lasers mit einer Wellenlänge bei 325 nm, bereitgestellt werden. Mittels eines Lasers lassen sich bestimmte Strukturen der Polymerschicht besonders präzise herstellen. Somit sind beispielsweise Halogen-Atome ortsselektiv freisetzbar, wodurch der Polymerisationsprozess und/oder die Dotierung des entstehenden, insbesondere leitfähigen, Polymers kontrollierbar sind. Bei instabilen organischen photolytischen Radikalinitiatoren kann Licht, insbesondere ein Laser, mit einer Wellenlänge im sichtbaren Spektrum eingesetzt werden.

**[0020]** Gemäß einer Weiterbildung wird, insbesondere in der Reaktionskammer, ein Druck im Bereich vom Normaldruck bis etwa 1 mbar eingestellt. Die Abscheiderate des Polymers ist abhängig vom Druck. Somit wird ein für eine hinreichende Abscheiderate geeigneter Druck, insbesondere in einer Reaktionskammer, eingestellt. Bei einem Druck von 1 mbar ergibt sich eine typische Abscheiderate von weniger als 50 nm/h.

**[0021]** Vorzugsweise werden vom gasförmigen Monomer 10 ml/min bis 100 ml/min, insbesondere 10 ml/min, zugeführt. Vom gasförmigen photolytischen Radikalinitiator können etwa 100 ml/min zugeführt werden. Dies sind typische Größenordnungen des Materialflusses, die sich als vorteilhaft herausgestellt haben.

**[0022]** Eine Vorrichtung zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens hat ein Fenster zum Einkoppeln einer elektromagnetischen Strahlung einer vorgegebenen Wellenlänge in die Reaktionskammer zum Freisetzen eines radikalischen Initiators als ein Teil aus einer chemischen Verbindung in der Gestalt eines photolytischen Radikalinitiators. Mittels des Fensters lässt sich, beispielsweise mittels eines außerhalb der Reaktionskammer angeordneten Lasers, Strahlung einer geeigneten Wellenlänge in die Reaktionskammer einführen bzw. einkoppeln. Hierdurch lässt sich die Polymerisation ortsselektiv auslösen. Dabei ist die Lichtquelle jederzeit zugänglich. Dies ist insbesondere für das Ausrichten und/oder Positionieren des Strahls vorteilhaft, um beispielsweise eine bestimmte Struktur zu schreiben.

**[0023]** Die Zuführungen können als ein Anschluss ausgebildet sein. Der Anschluss zum Einleiten des, insbesondere gasförmigen, Monomers und der Anschluss zum Einleiten des gasförmigen photolytischen Radikalinitiators in die Reaktionskammer können als ein einziger gemeinsamer Anschluss oder zwei separate Anschlüsse ausgebildet sein. Weiter kann die Vorrichtung eine Abführung und/oder einen weiteren Anschluss zum Abführen von unverbrauchten Gasen aufweisen.

**[0024]** Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Figuren näher erläutert. Es zeigen:

**[0025]** Fig. 1 ein Flussdiagramm für ein erfindungsgemäßes Verfahren,

**[0026]** Fig. 2a–Fig. 2c eine schematische Darstellung eines zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens,

**[0027]** Fig. 3a–Fig. 3g eine schematische Darstellung eines weiteren erfindungsgemäßen Verfahrens, und

**[0028]** Fig. 4 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Durchführen eines erfindungsgemäßen Verfahrens.

**[0029]** Fig. 1 zeigt ein Flussdiagramm für ein erfindungsgemäßes Verfahren. Mit einem Schritt S10 wird das Verfahren zum Herstellen einer Polymerschicht auf einem Substrat gestartet. In einem Schritt S11 wird das Substrat beispielsweise in einer verschließbaren Reaktionskammer angeordnet. Das Substrat kann eine planare oder poröse Oberfläche aufwei-

sen. Als Material für das Substrat ist beispielsweise Glas oder Silizium einsetzbar.

**[0030]** In einem Schritt S12 wird ein gasförmiges Monomer zugeführt bzw. in die Reaktionskammer eingeleitet. Hierbei wird ein gasförmiges Monomer verwendet, dessen Polymerisation durch einen radikalischen Initiator einleitbar ist. In einem Schritt S13 wird ein gasförmiger photolytischer Radikalinitiator zugeführt bzw. in die Reaktionskammer eingeleitet. Dieser photolytische Radikalinitiator ist eine chemische Verbindung, die den radikalischen Initiator als ein Teil enthält, das für die Polymerisation notwendig ist. Somit wird die Polymerisation durch die Einleitung des gasförmigen Monomers und des gasförmigen photolytischen Radikalinitiators zunächst nicht in Gang gesetzt.

**[0031]** In einem Schritt S14 wird ein Substratbereich mit elektromagnetischer Strahlung einer vorgegebenen Wellenlänge zum Freisetzen des radikalischen Initiators aus der chemischen Verbindung bestrahlt. Die Wellenlänge wird in Abhängigkeit von dem photolytischen Radikalinitiator so gewählt, dass die eingestrahlte Strahlung hinreichend Energie aufbringt, um die Bindung des photolytischen Radikalinitiators zu spalten, so dass der radikalische Initiator freigesetzt ist. Hierdurch wird in den Bereichen, in denen das Substrat mit der Strahlung bestrahlt wird, die Polymerisation ausgelöst. Hierdurch bildet sich in den von der Strahlung bestrahlten Bereichen auf dem Substrat eine Polymerschicht.

**[0032]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird sodann in einem Schritt S18 beendet. Alternativ können jedoch noch weitere Schritte S15, S16 und S17 vorgesehen sein.

**[0033]** In einem Schritt S15 wird die Polymerschicht dotiert, um bei einem leitfähigen Polymer eine bessere elektrische Leitfähigkeit zu erreichen. In einem Schritt S16 werden unpolymerisierte Monomere von dem Substrat abgedampft. Das Abdampfen erfolgt durch ein Erhitzen bzw. Erwärmen der Reaktionskammer und/oder des Substrats. Schließlich werden in einem Schritt S17 ungenutzte Gase aus der Reaktionskammer abgeführt.

**[0034]** Die Schritte S12 bis S14 oder die Schritte S12 bis S17 können nacheinander oder mindestens teilweise gleichzeitig durchgeführt werden. Weiter können die Schritte S12 bis S14 oder die Schritte S12 bis S17 einen Zyklus bilden. Dieser Zyklus kann zum Ausbilden einer beliebigen Schichtdicke und/oder eines elektronischen und/oder optoelektronischen Bauelementes mehrfach hintereinander durchgeführt werden.

**[0035]** Fig. 2a–Fig. 2c zeigen eine schematische Darstellung eines zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens.

**[0036]** Fig. 2a ist ein Substrat **10** zu entnehmen, dass in einer hier nicht näher dargestellten Reaktionskammer angeordnet ist. In die Reaktionskammer und den Raum über der Oberfläche des Substrats **10** wird gemäß Pfeil **11** ein Gasgemisch **12** eingeleitet. Das Gasgemisch **12** besteht aus gasförmigen Monomer, dessen Polymerisation mit einem radikalischen Initiator einleitbar ist. Weiter enthält das Gasgemisch **12** einen gasförmigen photolytischen Radikalinitiator. In dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel beträgt der Materialfluss des Monomers etwa 10 ml/min und des photolytischen Radikalinitiators etwa 100 ml/min.

**[0037]** Fig. 2b zeigt das Substrat **10** mit dem Gasgemisch **12** gemäß Fig. 2a. Die Oberfläche des Substrats **10** wird mit einem Lichtstrahl **13** einer vorgegebenen Wellenlänge bestrahlt. In dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel hat der Lichtstrahl **13** eine Wellenlänge von 325 nm und ist somit im UV-Bereich angesiedelt. Weiter wird der Lichtstrahl **13** mit einem hier nicht näher dargestellten Laser erzeugt. Mittels des Lasers wird ein bestimmter Bereich der Oberfläche des Substrats **10** bestrahlt. Hier handelt es sich um einen UV-Laser, nämlich einen HeCd-Laser. Der Lichtstrahl **13** wird mittels einer hier nicht näher gezeigten Positionierungseinrichtung, wie mit dem Doppelpfeil **14** angedeutet, entsprechend der gewünschten Struktur der Polymerschicht positioniert.

**[0038]** Fig. 2c ist das Substrat **10** gemäß Fig. 2a und Fig. 2b nach der Beendigung der Bestrahlung mit dem Lichtstrahl **13** zu entnehmen. In dem Bereich der Oberfläche des Substrats **10**, der von dem Lichtstrahl **13** bestrahlt wurde, hat sich eine Polymerschicht **15** gebildet. Das Gasgemisch **12** wird mittels einer hier nicht näher dargestellten Abpumpvorrichtung aus der Reaktionskammer, wie mit Pfeil **16** angedeutet, abgepumpt.

**[0039]** Fig. 3a–Fig. 3g zeigen eine schematische Darstellung eines weiteren erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem mit einem Verfahren nach Fig. 1 und Fig. 2a–Fig. 2c eine LED hergestellt wird. Gleiche Gegenstände wie bei Fig. 2a–Fig. 2c tragen die gleichen Bezugszeichen. Insoweit wird auch auf die vorangegangene Beschreibung verwiesen.

**[0040]** Fig. 3a ist ein Substrat **10** zu entnehmen, dessen Oberfläche mit einer Schicht Zinkoxid-(ZnO)-Nanodrähte **17** bedeckt ist. Ein Gasgemisch **18** wird, wie mit dem Pfeil **11** angedeutet, in die Reaktionskammer eingeleitet. Das Gasgemisch **18** enthält gasförmiges Styrol als Monomer und eine gasförmige halogenhaltige Verbindung, nämlich hier Chloroform, als photolytischen Radikalinitiator, wobei die beiden

Gase gleichzeitig in die Reaktionskammer geführt werden.

**[0041]** Nach **Fig. 3b** wird die Oberfläche des Substrats **10** bzw. die Schicht aus ZnO-Nanodrähten **17** mit einem Lichtstrahl **13** einer vorgegebenen Wellenlänge bestrahlt. Der Lichtstrahl **13** wird mit einem hier nicht näher dargestellten Laser erzeugt. Der Lichtstrahl **13** wird mittels einer ebenfalls nicht näher gezeigten Positionierungseinrichtung, wie mit dem Doppelpfeil **14** angedeutet, entsprechend der gewünschten Struktur der zu erzeugenden Polymerschicht positioniert. Die Wellenlänge des Lichtstrahls **13** ist derart gewählt, dass der radikalische Initiator Chlor aus der chemischen Verbindung des photolytischen Radikalinitiators freigesetzt wird. Hierdurch wird die Polymerisation in Gang gesetzt.

**[0042]** Gemäß **Fig. 3c** hat sich in dem Bereich der Oberfläche des Substrats **10** bzw. der ZnO-Nanodrähte **17**, die von dem Lichtstrahl **13** bestrahlt wurden, eine Polymerschicht **19** aus Polystyrol gebildet. Das Gasgemisch **18** wird mittels einer hier nicht näher dargestellten Abpumpvorrichtung aus der Reaktionskammer, wie mit Pfeil **16** angedeutet, abgepumpt.

**[0043]** Anschließend wird die Reaktionskammer nach **Fig. 3d** mit einem Gasgemisch **20** befüllt. Das Gasgemisch **20** setzt sich aus gasförmigen EDOT als Monomer und gasförmigen Chloroform als photolytischen Radikalinitiator zusammen. Beide Gase werden gleichzeitig in die Reaktionskammer geführt.

**[0044]** Nach **Fig. 3e** wird die Oberfläche der Polymerschicht **19**, die hier als ein Substrat **19** für eine weitere Polymerschicht dient, mit einem Lichtstrahl **13** einer vorgegebenen Wellenlänge bestrahlt. Der Lichtstrahl **13** wird erneut mit einem hier nicht näher dargestellten Laser erzeugt. Weiter wird der Lichtstrahl **13** mittels der Positionierungseinrichtung, wie mit dem Doppelpfeil **14** angedeutet, entsprechend der gewünschten Struktur der zu erzeugenden Polymerschicht verschoben. Die Wellenlänge des Lichtstrahls **13** ist zum Starten der Polymerisation wieder derart gewählt, dass der radikalische Initiator Chlor aus dem photolytischen Radikalinitiator freigesetzt wird.

**[0045]** **Fig. 3f** ist das Substrat **10** und die Polymerschicht **19** nach Beendigung der Bestrahlung mit dem Lichtstrahl **13** zu entnehmen. In dem Bereich der Oberfläche der Polymerschicht **19**, der von dem Lichtstrahl **13** bestrahlt wurde, hat sich eine weitere Polymerschicht **21** aus PEDOT gebildet. Das Gasgemisch **20** wird mittels der Abpumpvorrichtung aus der Reaktionskammer, wie mit Pfeil **16** angedeutet, abgepumpt.

**[0046]** Somit ergibt sich eine Struktur, die einer ZnO/Polystyrol/PEDOT-LED entspricht und der gemäß **Fig. 3g** ein elektrischer Kontakt **22** zuordenbar ist.

**[0047]** Die Temperatur des Substrats **10** bzw. der Polymerschicht **19** beeinflusst die Beweglichkeit der Monomere aus dem Gasgemisch **18**, **20** auf dem Substrat **10** bzw. der Polymerschicht **19**. Hierdurch wird zugleich die Qualität der entstehenden Polymerschicht **19** beeinflusst. Für Styrol hat sich eine Temperatur von weniger als 30°C als besonders vorteilhaft heraus gestellt. Ansonsten wird das Monomer Styrol zu leicht vom Substrat **10** desorbiert und es wird keine Polymerisation in Gang gesetzt. Bei den Schritten gemäß **Fig. 3a** bis **Fig. 3c** ist somit eine Substrat-Temperatur von weniger als 30°C vorgesehen.

**[0048]** Für (P)EDOT steigt die Leitfähigkeit mit der Temperatur für das Substrat **10**. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Temperatur von etwa 100°C herausgestellt. Diese Temperatur des Substrates **10** ist bei den Schritten gemäß **Fig. 3d** bis **Fig. 3f** vorgesehen.

**[0049]** **Fig. 4** zeigt eine schematische Darstellung einer Vorrichtung **23** zum Durchführen eines erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Vorrichtung **23** umfasst eine Reaktionskammer **24**, in der ein Substrat **10** angeordnet ist. In dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Reaktionskammer **24** als eine Vakuumkammer **24** ausgebildet. Weiter sind eine erste Zuführung **25** in der Ausbildung eines ersten Anschlusses **25** zum Einleiten eines gasförmigen Monomers und eine zweite Zuführung **26** in der Ausbildung eines zweiten Anschlusses **26** zum Einleiten eines gasförmigen photolytischen Radikalinitiators in die Reaktionskammer **24** vorgesehen. In einer alternativen Ausführungsform können der erste Anschluss **25** und der zweite Anschluss **26** auch in einem gemeinsamen Anschluss zusammengefasst sein.

**[0050]** Eine weitere Zuführung **27** in der Gestalt eines weiteren Anschlusses **27** ist zum Abführen von ungenutzten Gasen aus der Reaktionskammer **24** vorgesehen. In dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel ist der Anschluss **27** an einer von den Anschlüssen **25**, **26** abgewandt liegenden Seite der Reaktionskammer **24** positioniert.

**[0051]** An einer von dem Substrat **10** abgewandt liegenden Seite der Reaktionskammer **24** bzw. dem Substrat **10** gegenüber ist ein Fenster **28** in eine Wand der Reaktionskammer **24** eingelassen. Mittels des Fensters **28** ist ein Strahl **13** eines außerhalb der Reaktionskammer **24** angeordneten Lasers **29** in die Reaktionskammer **24** einkoppelbar. Hierbei trifft der Strahl **13** auf die Oberfläche des Substrats **10**.

[0052] Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Fig. 1 bis Fig. 4 näher erläutert:

Mittels der vorstehend beschriebenen Verfahren und der hierzu ausgebildeten Vorrichtung 23 ist eine ortsselektive Deposition von Polymeren aus der Gasphase realisierbar. Die Polymerschichten 15, 19, 21 werden nur an den Orten auf dem Substrat 10 und/oder der Polymerschicht 19 abgeschieden, wo diese für die vorgesehene Funktionalität benötigt wird.

[0053] Die ortsselektive Deposition wird erreicht, in dem der radikalische Initiator, der die Polymerisation auslöst, in einer Vorstufe als gasförmiger photolytischer Radikalinitiator in die Reaktionskammer 24 eingeleitet wird. Lediglich dort, wo ein Strahl 13 einer elektromagnetischen Strahlung mit einer für die Photolyse geeigneten Wellenlänge auf die Oberfläche des Substrats 10 und/oder der Polymerschicht 19 trifft, wird der radikalische Initiator freigesetzt. Somit erfolgt die Polymerisation kontrolliert und örtlich begrenzt.

[0054] Hierdurch wird Material bei der Herstellung eingespart und weitere aufwendige Prozessierungsschritte, wie beispielsweise die Lithografie, vermieden. Die Herstellung von hybriden Bauelementen, organischen Halbleiterelementen, aufwendigen dreidimensionalen Strukturen durch gezielte Abscheidung von Schichtfolgen wie beispielsweise Feldeffekttransistoren und/oder Licht emittierenden Strukturen wird deutlich vereinfacht.

#### Bezugszeichenliste

S10	Start
S11	Substrat anordnen
S12	gasförmiges Monomer einleiten
S13	gasförmigen photolytischen Radikalinitiator einleiten
S14	Substratbereich mit Licht bestrahlen
S15	Dotierung
S16	Abdampfen
S17	Abführen ungenutzter Gase
S18	Ende
10	Substrat
11	Pfeil
12	Gasgemisch
13	Strahl
14	Doppelpfeil
15	Polymerschicht
16	Pfeil
17	ZnO-Nanodrähte
18	Gasgemisch
19	Polymerschicht
20	Gasgemisch
21	Polymerschicht
22	Elektrischer Kontakt
23	Vorrichtung
24	Reaktionskammer
25	Zuführung

26	Zuführung
27	Abführung
28	Fenster
29	Laser

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Polymerschicht (15, 19, 21) auf einem Substrat (10), bei dem das Substrat (10) bereitgestellt wird, bei dem ein Monomer, dessen Polymerisation mit einem radikalischen Initiator einleitbar ist, und ein gasförmiger radikalischer Initiator dem Substrat (10) zugeführt werden, wobei der radikalische Initiator als ein Teil in einer chemischen Verbindung enthalten ist, die als ein gasförmiger photolytischer Radikalinitiator zugeführt wird, und mit elektromagnetischer Strahlung einer für eine Photolyse geeigneten Wellenlänge der radikalische Initiator aus der chemischen Verbindung freigesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass 3, 4-Ethylendioxythiophen, nachfolgend als EDOT bezeichnet, als Monomer und eine halogenhaltige Verbindung als photolytischer Radikalinitiator verwendet werden, wobei ein für die Polymerschicht vorgesehener Bereich des Substrats (10) mit einem Strahl der elektromagnetischen Strahlung zum ortsselektiven Freisetzen des radikalischen Initiators bestrahlt wird, wobei die Polymerisation und die Entstehung der Polymerschicht zum Schreiben einer Struktur mittels eines Lasers (29) kontrolliert und örtlich begrenzt an den Orten erfolgt, wo ihre Funktionalität benötigt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Monomer in der Gasphase zugeführt wird und/oder die Polymerschicht (15, 19, 21) leitfähig ist, wobei die leitfähige Polymerschicht (15, 19, 21) mittels des radikalischen Initiators zum Erhöhen der elektrischen Leitfähigkeit dotiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat (10) und/oder eine Reaktionskammer (24) zum Abdampfen von unpolymerisierten Monomeren von der Oberfläche des Substrates (10) auf eine vorgegebene Abdampftemperatur aufgeheizt werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass für die Herstellung der Polymerschicht (15, 19, 21) ungenutzte Gase aus einer Reaktionskammer (24) abgeführt, insbesondere abgepumpt, werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die vorgegebene Wellenlänge im ultravioletten Spektrum liegt, wobei das UV-Licht mittels eines UV-Lasers, insbesondere eines HeCd-Lasers mit einer Wellenlänge bei 325 nm, bereitgestellt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass, insbesondere in der Reaktionskammer (**24**), ein Druck im Bereich vom Normaldruck bis 1 mbar eingestellt wird, und/oder dass vom gasförmigen Monomer 10 ml/min bis 100 ml/min, insbesondere 10 ml/min, und vom gasförmigen photolytischen Radikalinitiator etwa 100 ml/min zugeführt werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Herstellen einer Zinkoxid/Polystyrol/Poly(3,4-ethylendioxythiophen)-LED, bei dem zunächst ein Substrat (**10**) mit einer Schicht aus Zinkoxid-Nanodrähten (**17**) verwendet wird, wobei ein gasförmiges Styrol als Monomer und Chloroform als photolytischer Radikalinitiator zugeführt werden, nachfolgend wird die Schicht aus ZnO-Nanodrähten (**17**) mit einem Lichtstrahl (**13**) aus einem Laser (**29**) bestrahlt, wobei die Wellenlänge des Lichtstrahls (**13**) derart gewählt ist, dass der radikalische Initiator Chlor aus dem photolytischen Radikalinitiator freigesetzt wird, wodurch die Polymerisation in Gang gesetzt wird und eine Polymerschicht (**19**) aus Polystyrol gebildet wird, anschließend wird gasförmiges EDOT als Monomer und gasförmiges Chloroform als photolytischer Radikalinitiator zugeführt, wobei die Polymerschicht (**19**) mit einem Lichtstrahl (**13**) aus einem Laser (**29**) bestrahlt wird und Wellenlänge des Lichtstrahls (**13**) derart gewählt ist, dass der radikalische Initiator Chlor aus dem photolytischen Radikalinitiator freigesetzt wird, wodurch die Polymerisation in Gang gesetzt wird und eine weitere Polymerschicht (**21**) aus Poly(3,4-ethylendioxythiophen), nachfolgend als PEDOT bezeichnet, gebildet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass zum Herstellen der Polymerschicht aus Polystyrol (**19**) eine Temperatur für das Substrat (**10**) von weniger als 30°C vorgesehen ist, wobei vorzugsweise zum Herstellen der weiteren Polymerschicht (**21**) aus PEDOT eine Temperatur für das Substrat (**10**) von etwa 100°C vorgesehen ist.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen

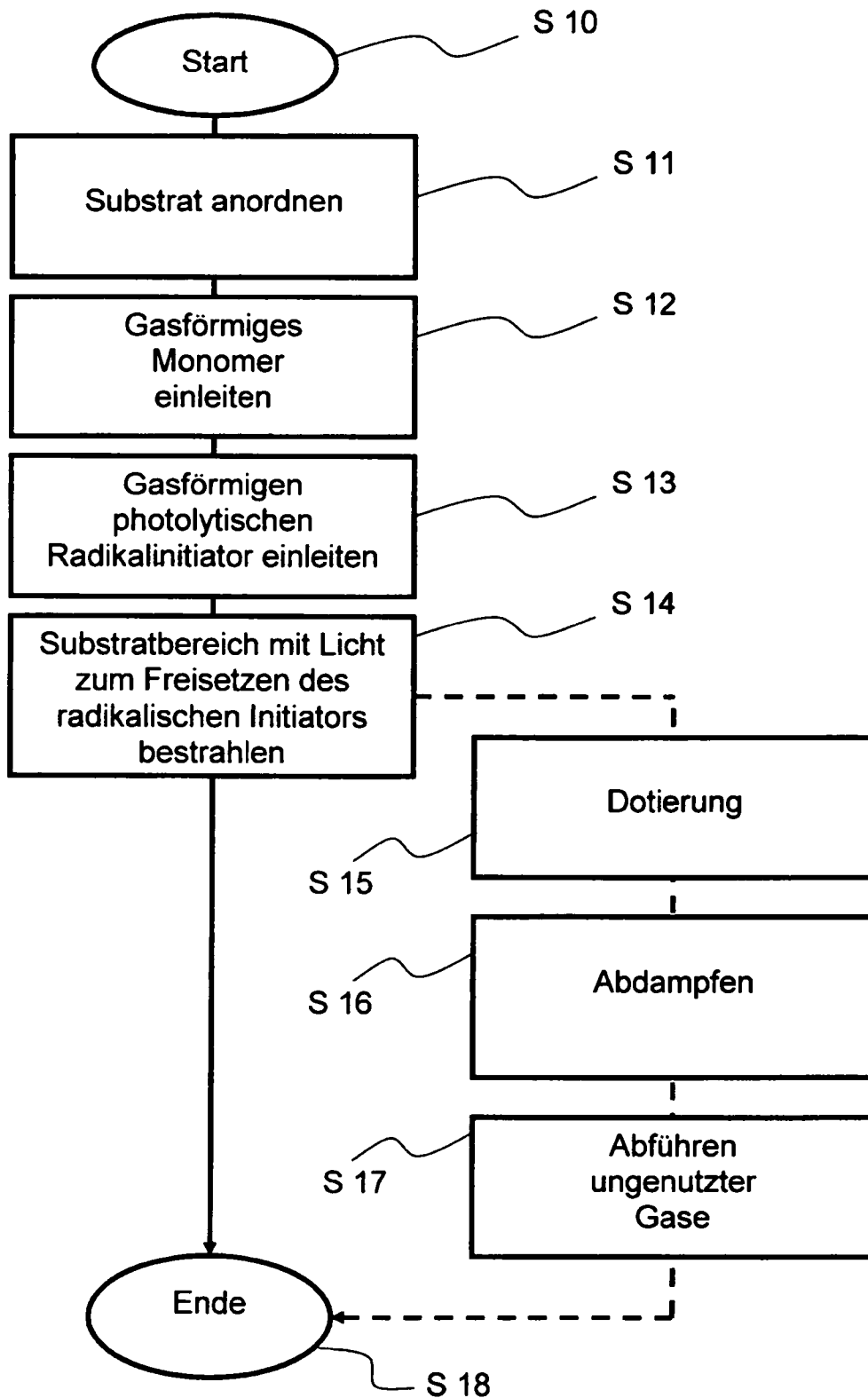


Fig. 1

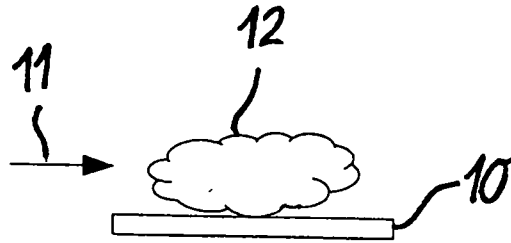


Fig. 2 a

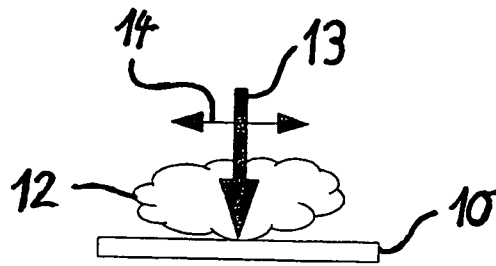


Fig. 2 b

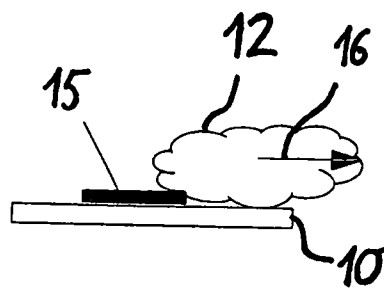


Fig. 2 c

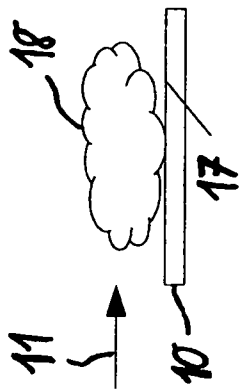


Fig. 3a

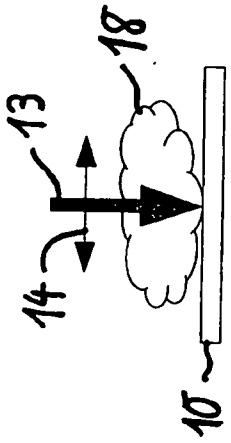


Fig. 3c

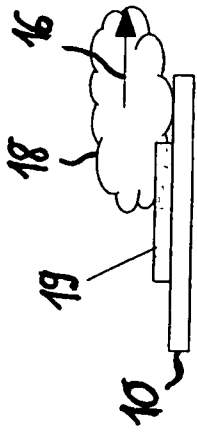


Fig. 3d

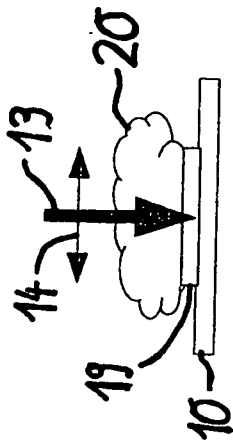


Fig. 3e

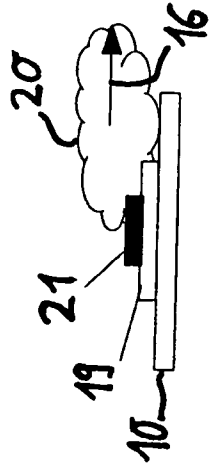


Fig. 3f

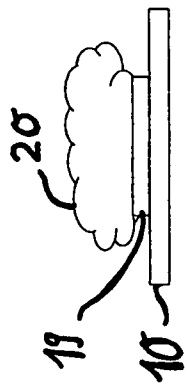


Fig. 3g

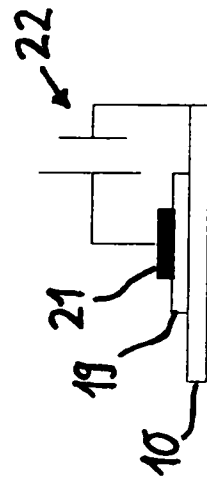


Fig. 3h

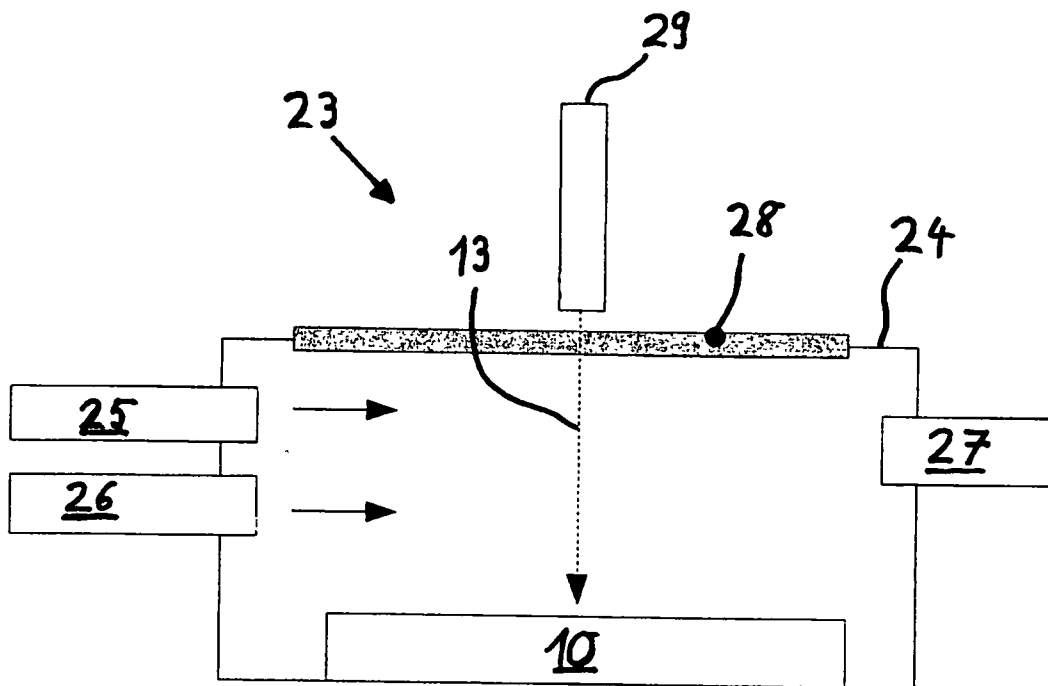


Fig. 4