

Chemische Gasphasenabscheidung für technologische Anwendungen

Chemical Vapor Deposition for Technological Applications

Anna Maria Coclite

Methoden der chemischen Gasphasenabscheidung („chemical vapor deposition“, CVD) wurden kürzlich am Institut für Festkörperphysik der TU Graz eingeführt, um das breit gefächerte FoE „Advanced Materials Science“ zu ergänzen. Die Mikrofabrikationstechnologie profitiert stark von der CVD dünner Filme auf unterschiedlichen Materialien, die für neuartige Geräte-Applikationen wie flexible Optoelektronik, Sensorik, Mikrofluidik-Geräte und biomedizinische Geräte eingesetzt werden.

Die Funktionalisierung von festen Oberflächen mit einer Dünnschicht-Beschichtung ist eine leistungsfähige Methode, mit der man die Interaktion des Materials mit der Umwelt ändert, ohne die Bulk-Eigenschaften des Materials wie zum Beispiel Leichtbau und Flexibilität zu beeinträchtigen. Die wünschenswerten Eigenschaften, die durch eine dünne Schicht hinzugesetzt werden können, umfassen Oberflächenenergieänderung, Umweltschutz, elektrische Leitfähigkeit und/oder chemische und biologische Spezifität.¹

„Grüne Technologie“

Eine der reproduzierbarsten und skalierbarsten Möglichkeiten, die Oberfläche von Materialien zu verändern, ist CVD. CVD ist eine vakuumbasierte Methode, die es ermöglicht, über eine einfache Änderung der Beschichtungsbedingungen dünne Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erzeugen, wobei die Schichtdicke über den gesamten Film sehr einheitlich ist. CVD gilt als „grüne Technologie“ aufgrund der geringen Menge an Chemikalien (z. B. werden keine Lösungsmittel verwendet) und auch aufgrund der größeren Arbeitssicherheit. In einem einzigen Schritt kann die Dampfphase durch selektive Reaktionen in eine funktionale Beschichtung auf verschiedenen Arten von Substraten umgewandelt

Chemical Vapor Deposition (CVD) methods have recently been set up at the Institute of Solid State Physics of Graz University of Technology to complement the wide research going on in the FoE Advanced Materials Science. Microfabrication technology strongly benefits from the CVD of thin films on different materials for novel device applications, such as flexible optoelectronics, sensors, microfluidic devices and biomedical devices.

The functionalization of solid surfaces with a thin film coating is a powerful tool to modify the interaction of the material with the environment, leaving intact the bulk properties of the material (e.g. lightweight, flexibility). The desirable properties that can be added by a thin film coating include surface energy modification, environmental protection, electric conduction and/or chemical and biological specificity.¹

“Green technology”

One of the most reproducible and scalable ways to modify the surface of materials is CVD. It is a vacuum-based method that gives the possibility of obtaining films with different functionalities by easily tuning the deposition conditions with control over the coating thickness uniformity at large scale. CVD is considered “green” due to the low amount of chemicals involved (e.g. no solvents are used), and consequent worker safety.

In a single step, vapor-phase precursors can be transformed through selective reactions into functional coatings on different types of substrates. In particular low-temperature CVD techniques allow the modification also of labile and delicate substrates, such as paper, membranes, plastic foils, and fabrics.

We recently built two reactor chambers at the Institute of Solid State Physics (Fig. 1), one for Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition



Anna Maria Coclite ist derzeit Universitätsassistentin mit Doktorat am Institut für Festkörperphysik. 2010 promovierte sie in Chemie an der Università degli Studi di Bari Aldo Moro, Italien, und arbeitete als Postdoc in der Gruppe von Karen K. Gleason am Institut für Chemieingenieurwesen am Massachusetts Institute of Technology. Ihre Forschungsinteressen umfassen die Abscheidung dünner Schichten, Nanotechnologie und Oberflächenanalyse.

Anna Maria Coclite is currently assistant professor at the Institute of Solid State Physics. She received her PhD in Chemical Science from the University of Bari, Italy, in 2010 and worked as postdoctoral associate in Karen K. Gleason's group at Massachusetts Institute of Technology, Chemical Engineering Department. Her research interests include thin films deposition, nanotechnology, and surface analysis.

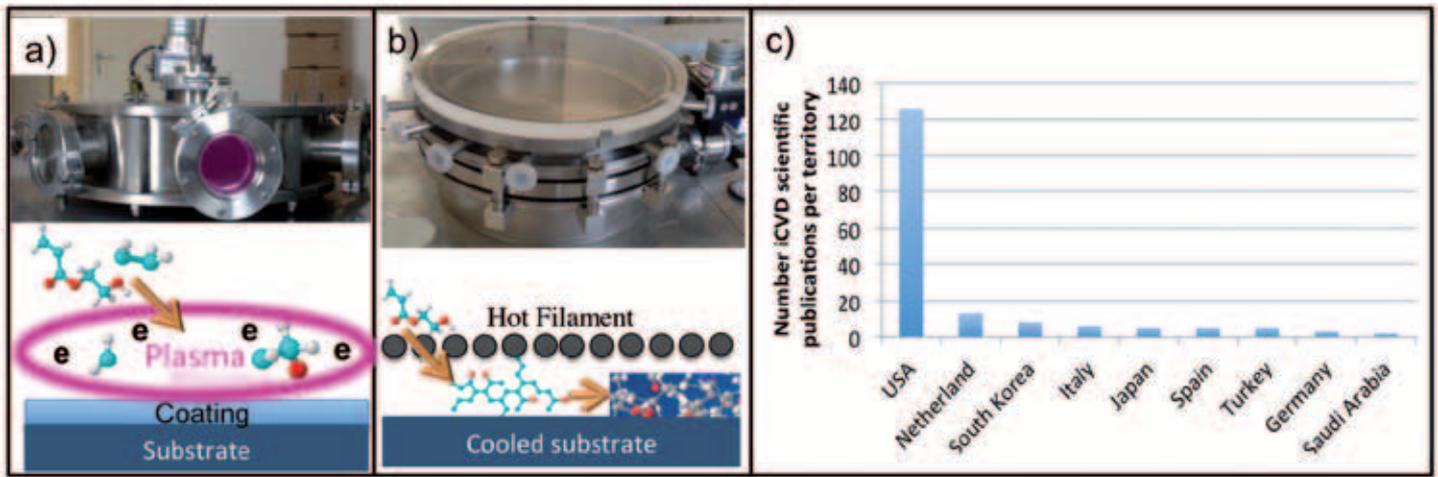


Abb. 1/ Fig. 1

Abb. 1: a) PECVD-Reaktorkammer und schematische Darstellung der Abscheidung. Die Plasmaphase ist aus Elektronen, geladenen Fragmenten und Radikalen aufgebaut, die an der Oberfläche adsorbieren und reagieren, wodurch die Beschichtung entsteht.

b) Bild von der iCVD-Reaktorkammer und schematische Darstellung der Abscheidung. Die Peroxid-Initiatoren fragmentieren mit dem heißen Filament und reagieren mit den Vinyl-Bindungen der Monomermoleküle, die auf der Oberfläche adsorbiert sind.

c) Verteilung der wissenschaftlichen Arbeiten über iCVD nach Gebiet aufgeteilt. Daten aus ISI Web of Knowledge.

werden. Insbesondere Niedertemperatur-CVD-Verfahren ermöglichen die Modifikation von labilen und empfindlichen Substraten, wie Papier, Membranen, Kunststoff-Folien und Textilien.

Vor Kurzem haben wir zwei Reaktoren am Institut für Festkörperphysik (Abb. 1) gebaut, einen für das Verfahren „plasma enhanced chemical vapor deposition“ (PECVD) und den anderen für „initiated chemical vapor deposition“ (iCVD). Der PECVD-Prozess basiert auf der Zersetzung der Vorläufer durch Plasmaentladung. Im Plasma kollidieren die Elektronen mit den chemischen Teilen. Die Fragmente (Ionen und Radikale), die durch die elektronischen Kollisionen erzeugt werden, fungieren als Bausteine des Dünnsfilms. Sie adsorbieren auf der festen Oberfläche des Substrats, reagieren und bilden ein Netzwerk.

Die iCVD-Technologie wurde 1996 am Massachusetts Institute of Technology erfunden und seither von vielen anderen Forschungsgruppen (hauptsächlich aus den USA, siehe Abb. 1c) übernommen. Die TU Graz ist eine der wenigen europäischen Forschungseinrichtungen, die diese neue Technologie angenommen hat, und sicherlich die einzige in Österreich.

In iCVD werden die Bausteine durch Zersetzung eines Peroxids bei Temperaturen von 150 bis 300° C erzeugt. Eine Heizdrahtanordnung wird 1 bis 2 cm schwebend über dem Substrat installiert, das auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Die reaktiven Fragmente (z. B. Radikale), die durch die Wärme erzeugt werden, reagieren mit den Doppelbindungen der Monomermoleküle, die auf dem Substrat adsorbiert sind, und initiieren das Wachstum der Polymerkette.

PECVD und iCVD sind komplementär einsetzbar und je nach Anwendung kann die eine Methode passender als die andere sein. PECVD ist besser geeignet für die Abscheidung von dichten, vernetzten Schichten bei Zimmertemperatur, bei de-

(PECVD) und one for initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD). The PECVD process is based on the decomposition of the precursors through a plasma discharge. In the plasma, the electrons collide with the chemical species. The fragments (ions and radicals) generated by the electronic collisions act as building blocks of the thin film: they adsorb on the solid surface of the substrate and react forming a network.

The iCVD technology was invented at the Massachusetts Institute of Technology in 1996 and since then many other research groups (located mainly in the US, see Fig.1c) have adopted this technique. Graz University of Technology is one of the few European research institutions where this emerging technology has been adopted and certainly the only one in Austria.

In iCVD, the building blocks are created by the decomposition of a peroxide at temperatures in the range 150-300°C. A hot filament array is suspended 1-2 cm above the substrate, which is cooled to room temperature. The reactive fragments (i.e. radicals) created by the heat react with the double bonds of the monomer molecules adsorbed on the substrate, initiating the polymer chain growth.

PECVD and iCVD have complementary use and, depending on the application, one can be more appropriate than the other. PECVD is more suitable for the deposition of dense, cross-linked films at room temperature for applications where durable, smooth, and adhesive coatings are required. iCVD is quite valuable for producing functional organic coatings with a higher control than PECVD over the composition of the final product. The coatings deposited by iCVD have shown very good conformality (i.e. capacity for reproducing the original morphology of non-planar substrates with a uniform coating), which is difficult to achieve with other CVD techniques. Fig. 2 shows

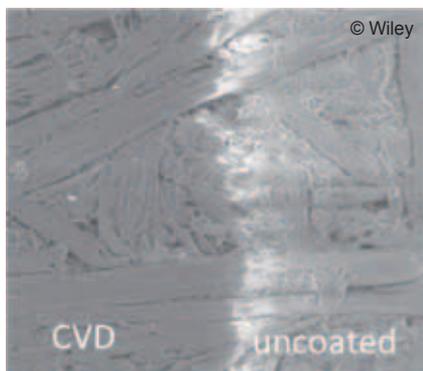
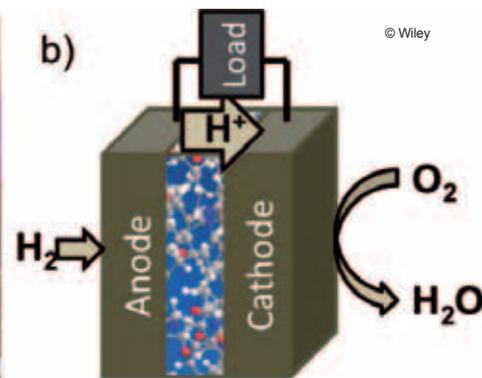


Abb. 2/Fig. 2



Abb. 3/Fig. 3



nen strapazierfähige, glatte und adhäsive Oberflächen erforderlich sind. iCVD ist sehr nützlich für die Herstellung von funktionellen organischen Schichten mit einer besseren Kontrolle über die chemische Zusammensetzung des Endprodukts als PECVD. Die Beschichtungen von iCVD zeigen sehr gute Konformalität (Fähigkeit, die ursprüngliche Morphologie von nicht ebenen Substraten mit einer gleichmäßigen Beschichtung wiederzugeben), die mit anderen CVD-Techniken nur schwer zu erreichen ist. Abbildung 2 zeigt die konforme Oberflächenmodifizierung von mikro- und nanostrukturierten Oberflächen auf Zeitungspapier.

Einige der Verwendungen von CVD-Beschichtungen sind in Abbildung 3 zu sehen.

Forschungsergebnisse

Im Rahmen der TU Graz-internen Anschubfinanzierungen für das FoE „Advanced Materials Science“ wurden die ersten Forschungsschritte über die Abscheidung von protonenleitenden Polymeren, die durch iCVD hergestellt werden, finanziert. Protonenleitende Polymere können als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) für Brennstoffzellen verwendet werden, um Protonen von der Anode, wo die Protonen erzeugt werden, zur Kathode, wo sie bei Reduktion von Sauerstoff zu Wasser verbraucht werden, zu transportieren. Vorläufige Ergebnisse mit CVD-PEM-Membranen haben gezeigt, dass ihre Protonenleitfähigkeit vergleichbar ist mit der Leitfähigkeit kommerzieller Membranen. Unser Ziel ist es, durch weitere Optimierung der CVD-PEM-Membranen eine kostengünstige Alternative zu derzeitigen kommerziellen Membranen zu erhalten. Aufgrund ihrer Skalierbarkeit kann die CVD-Technologie auch leicht in Fertigungslinien auf industrieller Ebene umgesetzt werden und so die Zusammenarbeit zwischen Wissenschaft und Industrie fördern. ■

the conformal surface modification of micro- and nano- structured surfaces on some newsprint.

Results of research

Some of the exploited uses of CVD coatings are depicted in Fig. 3. The FoE Advanced Materials Science funded the initial research (start-up funding, first call) on the deposition of proton conductive polymers by iCVD. Proton conductive polymers can be used as polymer electrolyte membranes (PEM) for fuel cells to provide the transport of protons from the anode, where the protons are produced, to the cathode, where they are consumed by reduction with oxygen into water. Preliminary results on CVD-PEM have shown that proton conductivity is comparable to that of commercial membranes. We envision that further optimization of CVD-PEMs can result in a cost-effective alternative to the current commercial membranes.

Finally, due to its scalability, CVD technology can also be easily implemented in production lines at the industrial level and foster the collaboration between academia and industry. ■

Literatur/References:

¹ G. Ozaydin-Ince, A. M. Coclite, K. K. Gleason, *Rep. Prog. Phys.* 2012, 75, 1–40.

² M. C. Barr, J. A. Rowehl, R. R. Lunt, J. J. Xu, A. N. Wang, C. M. Boyce, S. G. Im, V. Bulovic, K. K. Gleason, *Adv. Mater.* 2011, 23, 3500–3505.

Abb. 2: Beschichtung komplexer dreidimensionaler Strukturen kann mit iCVD leicht erreicht werden, wie z. B. die Beschichtung auf Zeitungspapier (Wiedergabe mit Genehmigung aus ² Wiley, Copyright 2011).

Fig. 2: Coating of complex three-dimensional shapes can easily be achieved by iCVD, e.g. on newsprint (Reproduced with permission from ² Wiley, Copyright 2011).

Abb. 3: a) Papiersolarzelle mit einer superhydrophobischen Beschichtung, die in Wasser eingetaucht funktioniert (Wiedergabe mit Genehmigung aus ² Wiley, Copyright 2011).

b) Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle mit einem protonenleitenden CVD-Polymer als Protonenaustauschmembran.

Fig. 3: a) Paper solar cell encapsulated with a superhydrophobic thin film operates while immersed in water (Reproduced with permission from ² Wiley, Copyright 2011).

b) Schematic diagram of a fuel cell with a proton conductive CVD polymer as proton exchange membrane.