

INNOVENT Technology Development • Industry Research Facility • Founded 1994



Herstellung und Charakterisierung von gasempfindlichen SnO_x -Dünnschichten mittels Atmosphärendruckplasma

A. Pfuch¹, S. Gerullis¹, O. Beier¹, B. S. M. Kretzschmar¹, A.-M. Engelhardt^{1,2}, C. He^{1,2}, B. Grünler¹

¹ INNOVENT e.V.,

² Ernst-Abbe-Hochschule Jena

Surface Technology • Biomaterials • Magnetic and Optical Systems • Analytics

Motivation / Stand der Technik

APPCVD - Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapour Deposition



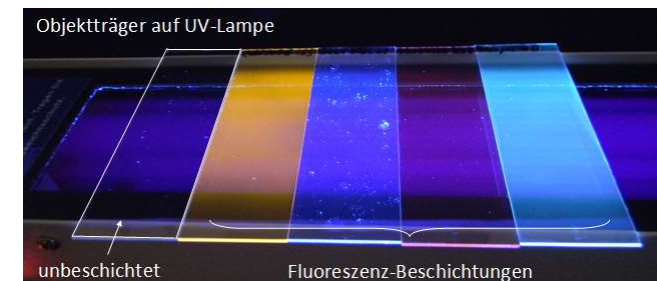
relativ neues Werkzeug zur Gasphasenabscheidung dünner Schichten

Bisheriger Schwerpunkt der APPCVD - SiO_x-basierte Coatings

- Benetzbarkeit von Oberflächen von hydrophil bis hydrophob
- SiO_x-basierte Kompositbeschichtungen
 - Trennmittlersatz
 - antimikrobiell wirksame Coatings (AMC)
 - Wundauflagenmaterialien
 - Holzoberflächen
 - Displays
 - Fluoreszenzfarbstoffbeladene Coating für track&trace oder für Plagiatschutzanwendungen

Erschließung neuer Schichtsysteme und Erweiterung des Portfolios in neue Applikationsfelder hinein:

- TiO_x insbesondere für photokatalytische Anwendungen
- SnO_x für gassensorische Anwendungen



¹ S. Gerullis et al., „Antimikrobielle Beschichtungen auf Holz mittels Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapour Deposition“ Holztechnologie 5/2016, S. 16 – 25

S. Spange et al., „Atmospheric pressure plasma CVD as a tool to functionalise wound dressings“, Journal of Materials Science: Materials in Medicine (2015) 26 (2), 76, DOI 10.1007/s10856-015-5417-3

Gliederung



1. Prozessführung und Schichtabscheidung
2. Strukturelle Eigenschaften und Morphologie der Schichten
3. Elektrische und gassensorische Eigenschaften



SnO_x-Coatings unterschiedlicher Dicke

Gliederung



1. Prozessführung und Schichtabscheidung
2. Strukturelle Eigenschaften und Morphologie der Schichten
3. Elektrische und gassensorische Eigenschaften

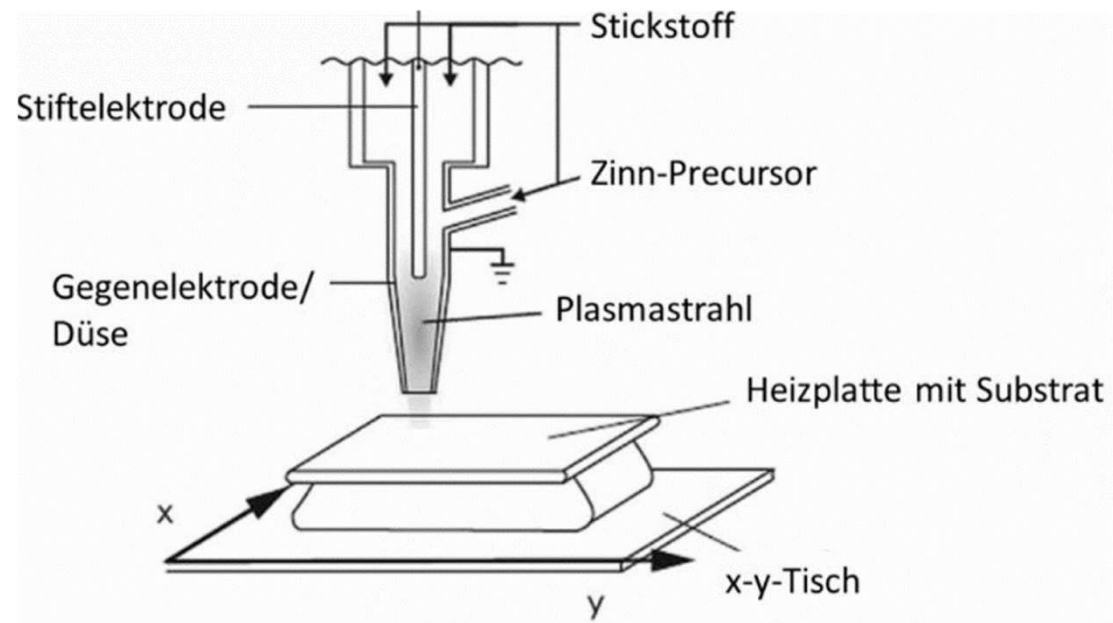
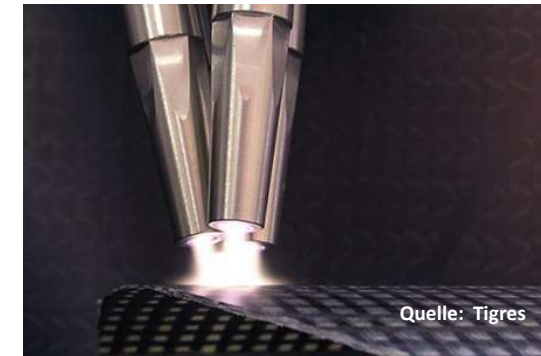


SnO_x-Coatings unterschiedlicher Dicke

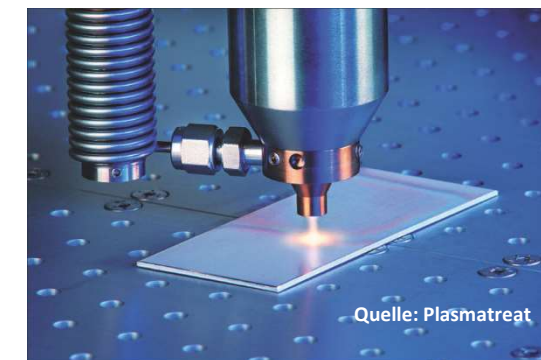
Prozessführung und Schichtabscheidung



Plasma MEF – Tigres GmbH



PlasmaPlus Verfahren – Plasmatrete GmbH



Prozessführung und Schichtabscheidung

Beschichtungssysteme sind relativ frei wählbar, hier:

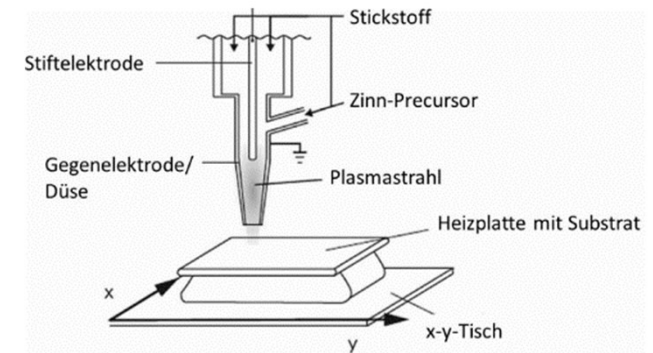
- Tigres MEF, Plasmatreat Universal OpenAir-Plasmajet

ABER:

- Spezifische Precursorzudosiereinrichtungen als auch angepasste Prozessparameter sind notwendig
 - Plasmaleistung im Bereich von 350 Watt (MEF), 1000 Watt (OpenAir)
 - Mögliche Precursoren :
 - Tetrabutylzinn TBT/Isopropanol (50/50v%), 0,2M SnCl_4 in Isopropanol
 - Eindosierung in den Gasstrom über Aerosolgenerator
 - Arbeitsgase: Luft (MEF), Stickstoff (OpenAir)
 - Arbeitsabstand: 10 mm
 - Verfahrensgeschwindigkeit: 100 mm/s
- Ergebnis erster Untersuchungen:
 - Die mit Stickstoff und SnCl_4 hergestellten Proben sind nicht so rau wie die mit Tetrabutylzinn hergestellten – es gibt weniger Probleme mit Volumenpolymerisationseffekten

Variation insbesondere der

- Substrattemperatur
- Anzahl der Überfahrten (Schichtdicke)



SnO_x -Coatings unterschiedlicher Dicke

Gliederung



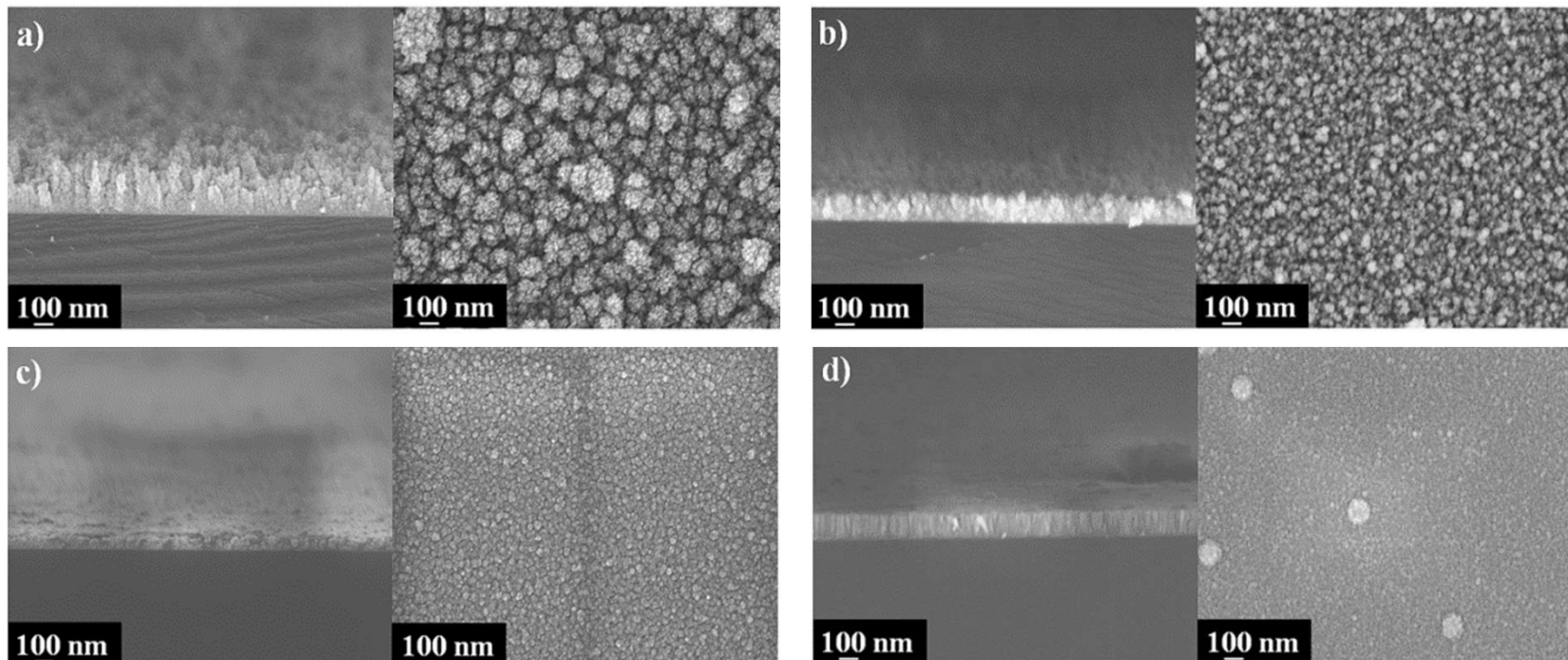
1. Prozessführung und Schichtabscheidung
2. Strukturelle Eigenschaften und Morphologie der Schichten
3. Elektrische und gassensorische Eigenschaften



SnO_x-Coatings unterschiedlicher Dicke

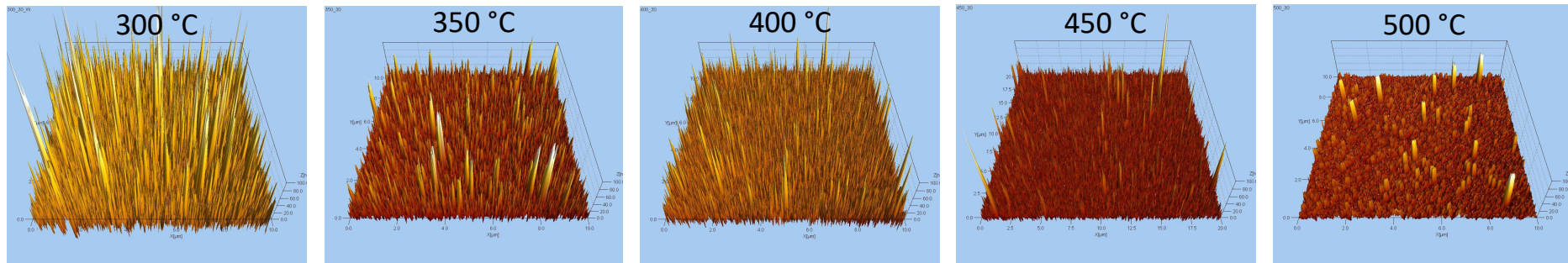
Morphologie der Schichten - SEM

a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C,
d) SnO_x-Film, gesputtert bei 400 °C

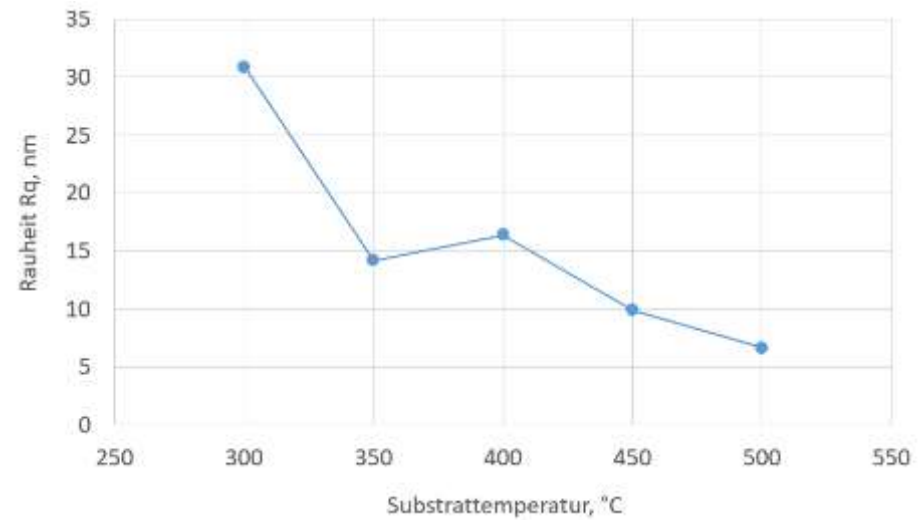


S. Gerullis et al.; "Structural, electrical and optical properties of SnO_x films deposited by use of atmospheric pressure plasma jet", Thin Solid Films 649 (2018) 97–105

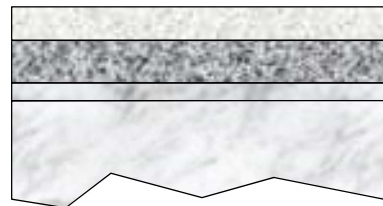
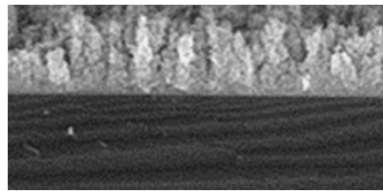
Morphologie der Schichten - AFM



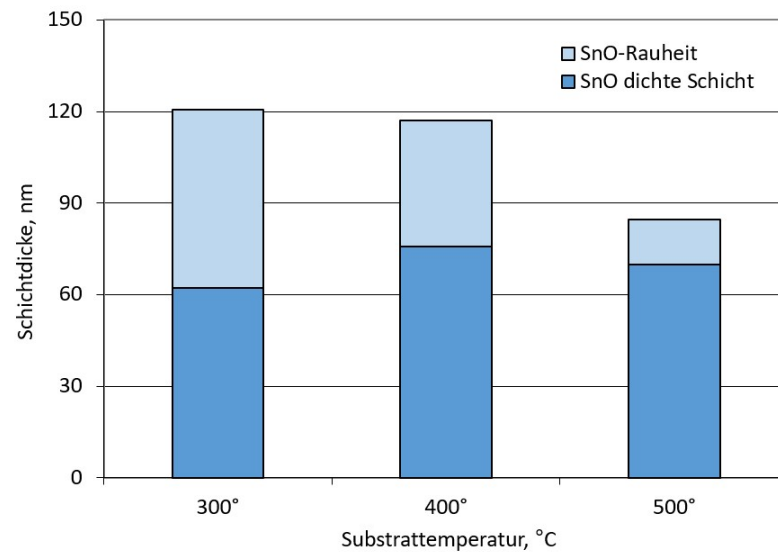
- AFM-Messbereiche:
 - Lateral: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$
 - Vertikal: 100 nm



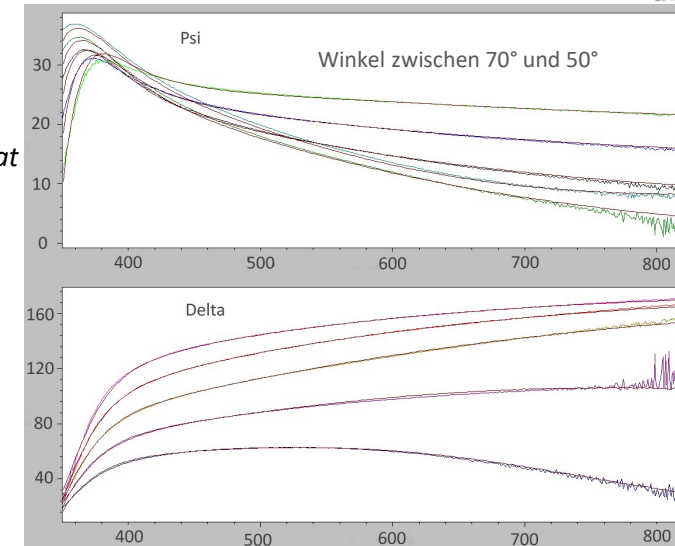
Morphologie der Schichten - Spektralellipsometrie



SnO_x - Rauheit
 SnO_x - dichte Schicht
 Barrierschicht
 Kalk-Natron-Glas-Substrat



Delta-Psi-Spektren, SnO_x -Schicht abgeschieden bei 400 °C

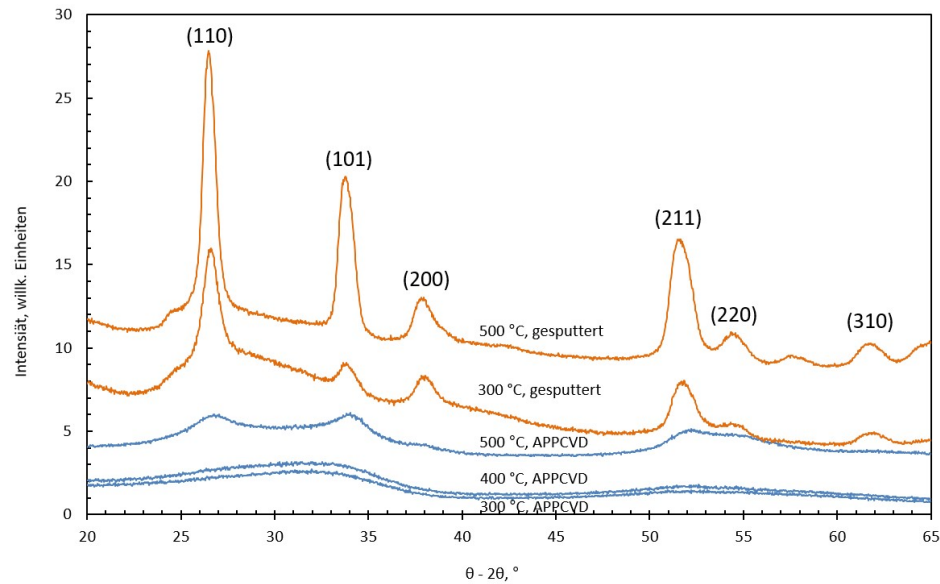


	300 °C	400 °C	500 °C
$d_{\text{porous layer [nm]}}$	58 ± 1	41 ± 1	15 ± 1
$d_{\text{dense layer [nm]}}$	62 ± 2	75 ± 2	69 ± 1
$d_{\text{porous layer [nm]}}/d_{\text{dense layer [nm]}}$ -ratio	0.94	0.55	0.22
$d_{\text{total [nm]}}$	120 ± 3	116 ± 3	84 ± 2

S. Gerullis et al.; "Structural, electrical and optical properties of SnO_x films deposited by use of atmospheric pressure plasma jet", Thin Solid Films 649 (2018) 97–105

Struktur der Schichten

XRD-Untersuchungen



Änderungen von nahezu röntgenamorph zur Ausbildung der tetragonalen SnO_2 - Phase (Kassiterit) mit Ansteigen der Substrattemperatur

XPS-Untersuchungen

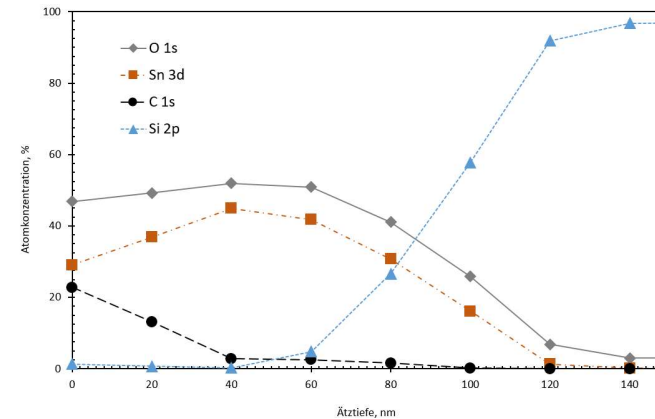


Table 2
Elemental composition [at. %] of tin oxide films deposited at various substrate temperatures by XPS.

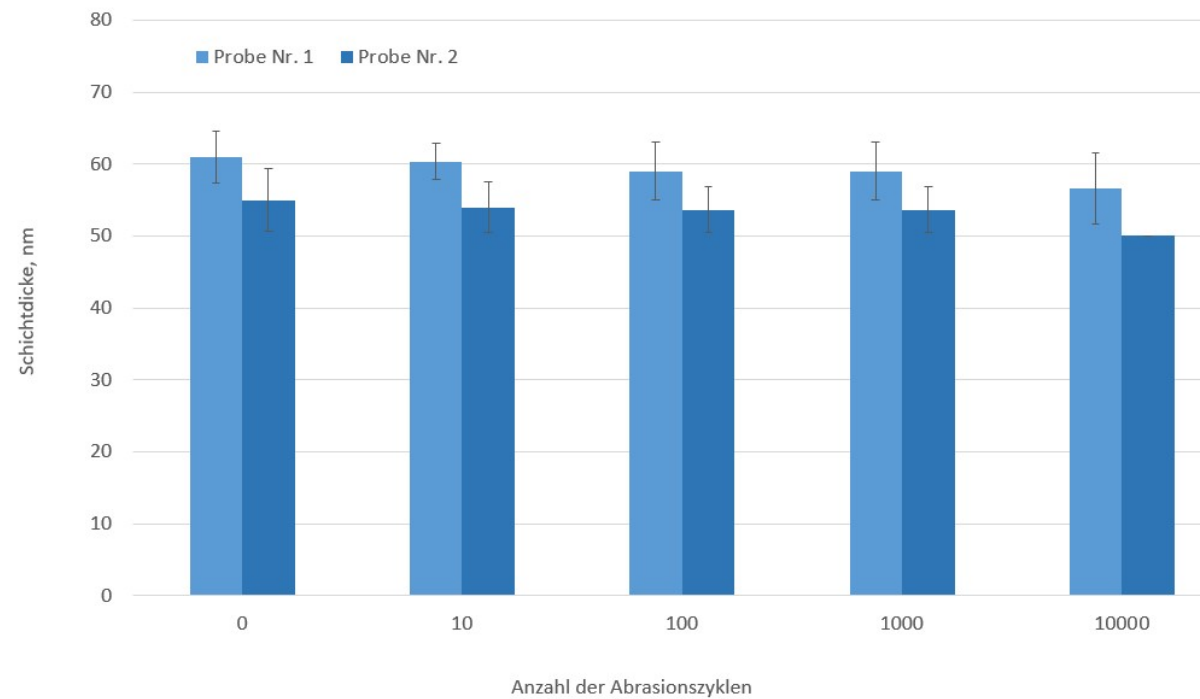
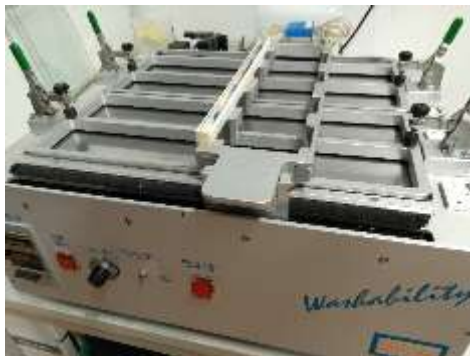
	Sn	O	C
300 °C	20.5	48.2	31.3
400 °C	22.4	47.5	30.1
500 °C	23.0	45.2	31.8

keine signifikanten Stöchiometrieänderungen an der Oberfläche mit Ansteigen der Substrattemperatur

S. Gerullis et al.; "Structural, electrical and optical properties of SnO_x films deposited by use of atmospheric pressure plasma jet", Thin Solid Films 649 (2018) 97–105

Mechanische Beständigkeit der Schichten

- Prüfung der mechanischen Beständigkeit nach ASTM D2486
- Durchführung von Abrasionszyklen und taktile Ausmessung der Schichtdicke
- nur marginale mechanische Abnutzungserscheinungen der Schichten



Gliederung



1. Prozessführung und Schichtabscheidung
2. Strukturelle Eigenschaften und Morphologie der Schichten
3. Elektrische und gassensorische Eigenschaften



SnO_x-Coatings unterschiedlicher Dicke

Elektrische Eigenschaften – spezifischer Widerstand

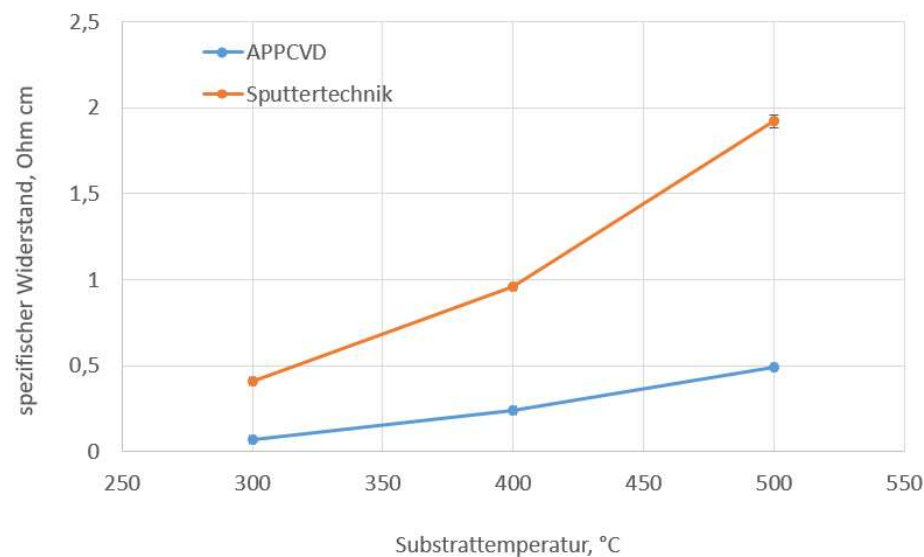
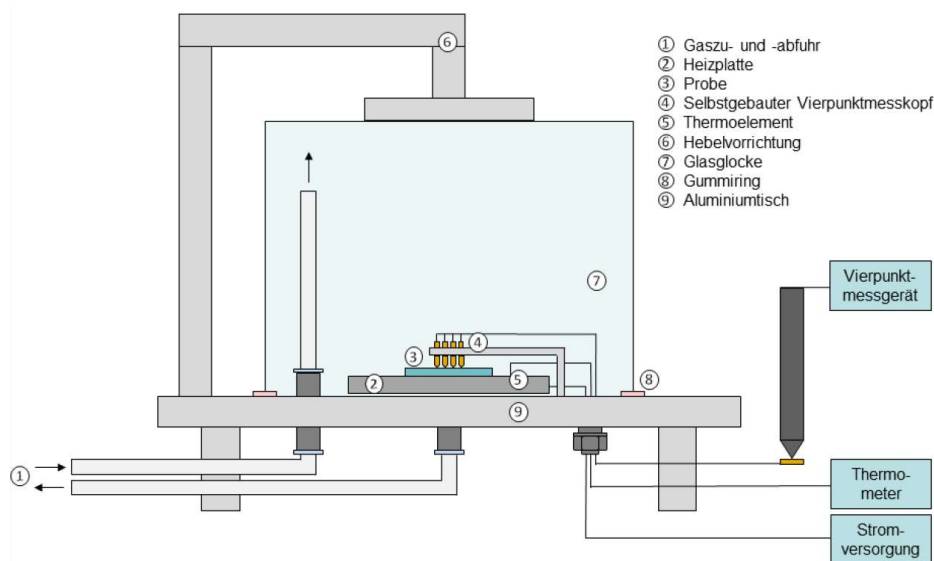
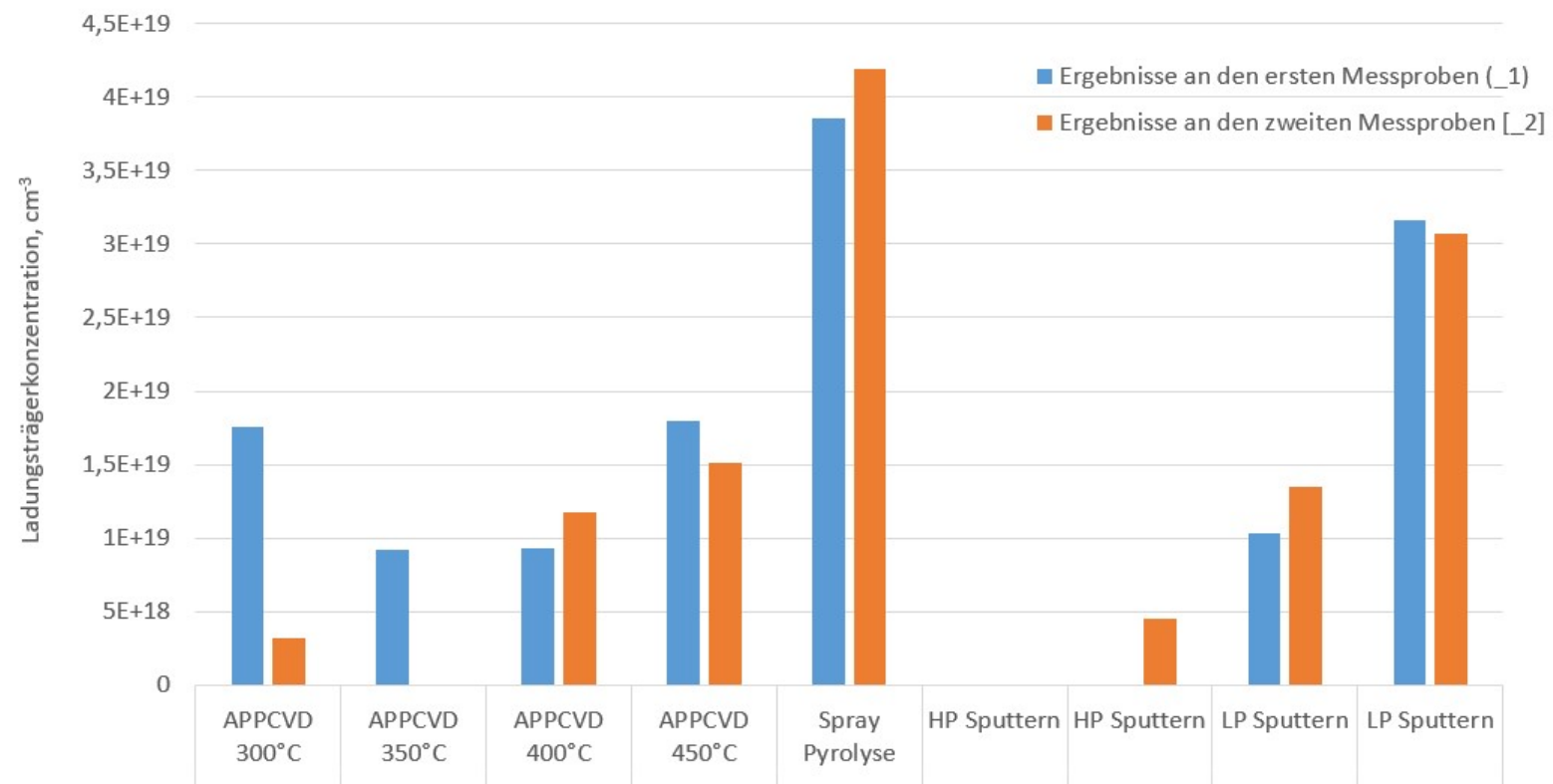


Table 3

Resistivity of SnO_x thin film deposited by use of atmospheric pressure plasma jet and vacuum sputter technology as a function of substrate temperature.

	Atmospheric pressure plasma jet			Vacuum sputter technology		
Temperature [°C]	300	400	500	300	400	500
Resistivity ρ [Ωcm]	0.072 ± 0.0005	0.24 ± 0.001	0.49 ± 0.002	0.41 ± 0.002	0.96 ± 0.001	1.92 ± 0.04

Elektrische Eigenschaften – Bestimmung von Ladungsträgerkonzentrationen



Gassensorische Eigenschaften – erste Messungen bei Einleiten des Messgases



- Nutzung eines bubbler-Systems
- Ammoniakwasser, Wasser und Stickstoff als Medien
- Messtemperatur: 150 °C

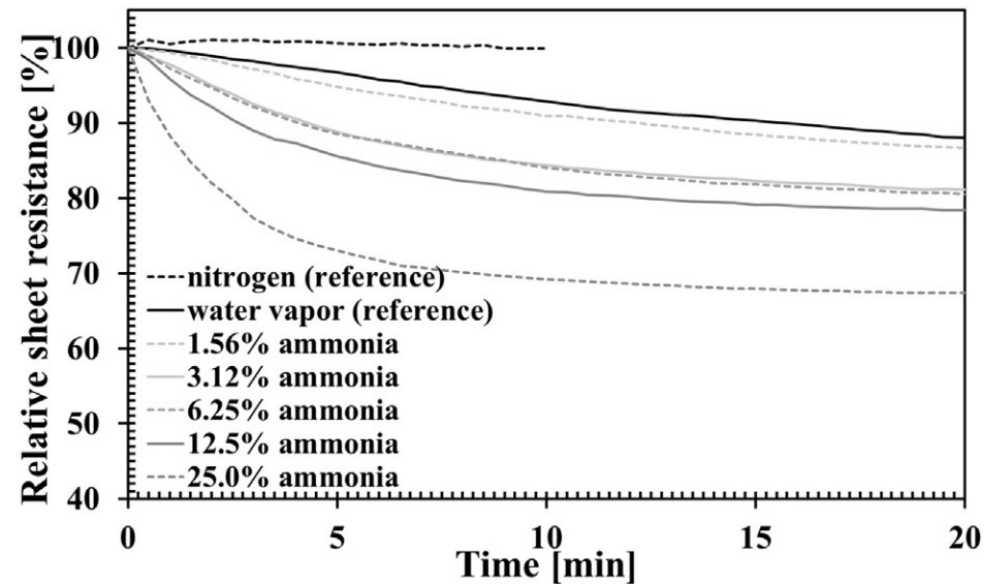


Fig. 10. SnO_x film (APPJ at 400 °C) response to different atmospheres: Relative sheet resistance vs. time at ammonia-containing atmospheres and references.

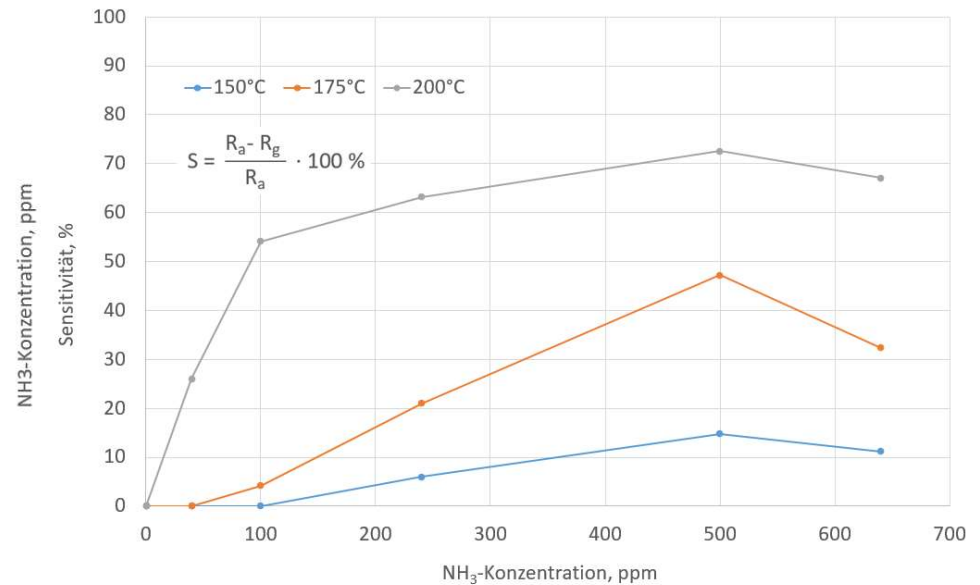
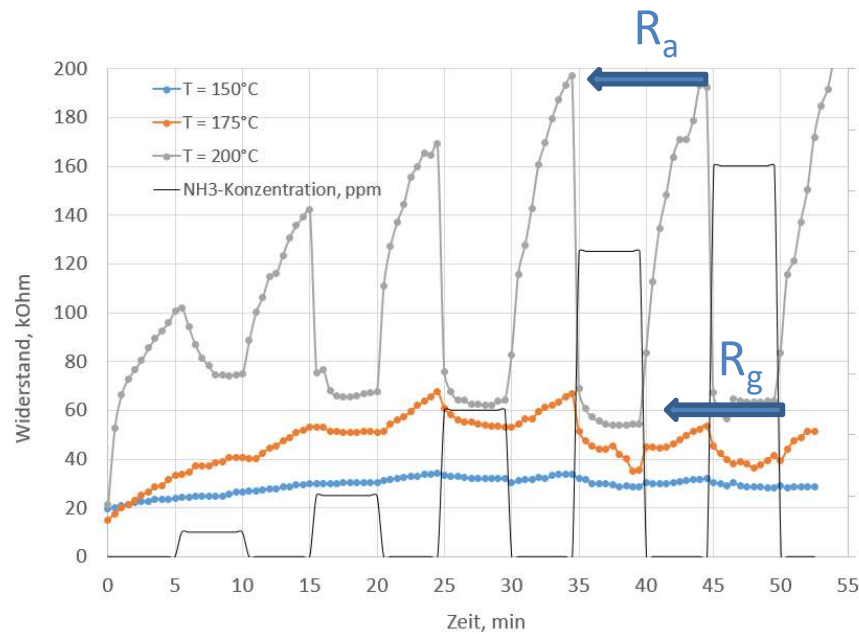
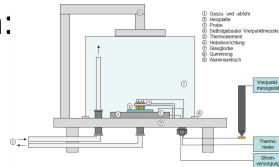
S. Gerullis et al.; "Structural, electrical and optical properties of SnO_x films deposited by use of atmospheric pressure plasma jet", Thin Solid Films 649 (2018) 97–105

Elektrische Eigenschaften – Abhängigkeit von der Messtemperatur

APPCVD-Schicht:

- $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$
- Schichtdicke ca. 80 nm

Messsystem:



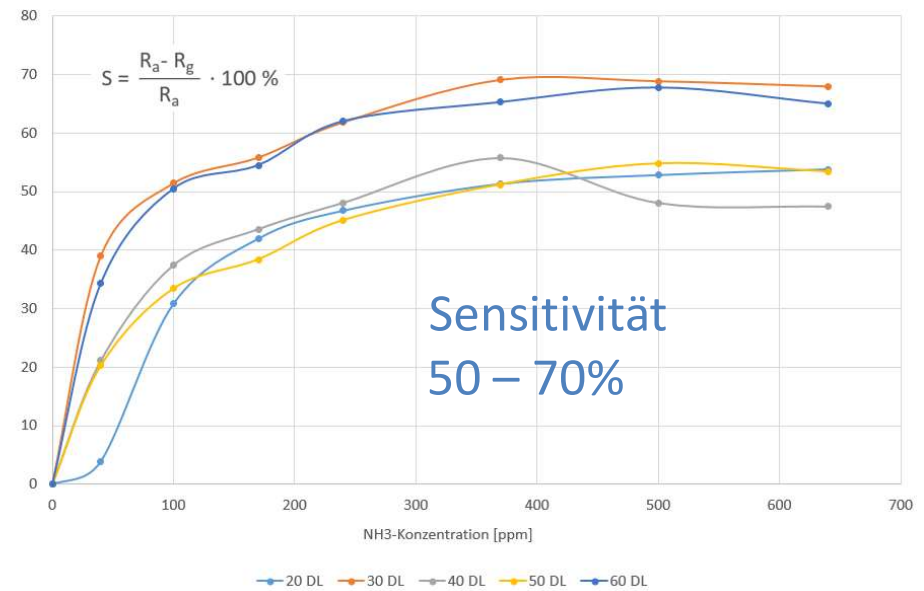
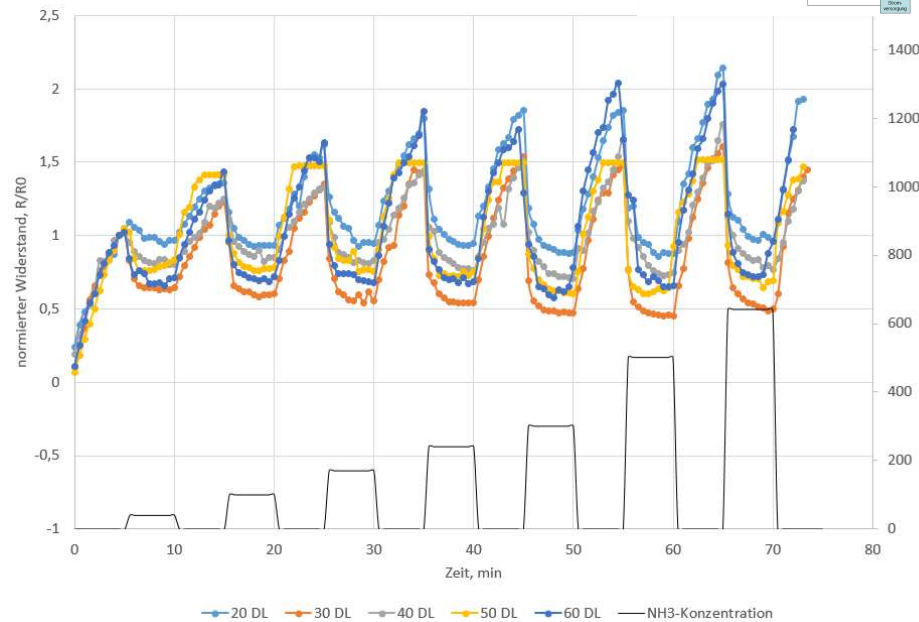
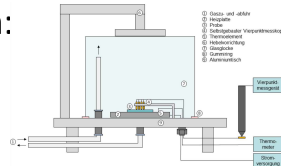
Elektrische Eigenschaften – Abhängigkeit von der Schichtdicke



APPCVD-Schicht:

- $T_{\text{sub}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Schichtdicke variabel

Messsystem:



Anzahl der DL	20	30	40	50	60
Schichtdicke, nm	51,5	83,5	109,2	131,8	147,1

Zusammenfassung

- Erarbeitung der technologischen Grundlagen zur Herstellung dünner SnO_x -Schichten mittels atmosphärischer plasmagestützter Gasphasenabscheidung
- derzeit sind Schichten realisierbar mit Dicken bis ca. 200 nm bei Rauheiten von ca. 5 nm
- Die bei niedrigen Substrattemperaturen hergestellten Schichten sind röntgenamorph, bei höheren Substrattemperaturen wurde die tetragonale SnO_2 -Kassiterit-Struktur nachgewiesen
- am Beispiel von Ammoniak wurden gassensorische Eigenschaften nachgewiesen mit Sensitivitäten zwischen 50 % und 70 % bei einer Messtemperatur von 200 °C

Ausblick

- Untersuchungen zur Ansprech- und Erholungszeit
- Untersuchungen zu anderen Messgasen
- Versuche zum Blitzlampentempern an SnO_x -Dünnschichten
- Versuche zum Dotieren der SnO_x -Dünnschichten



Teile der vorgestellten Arbeiten wurden gefördert durch das BMWi unter FKZ 49MF180160.



INNO-KOM



SnO_x -Coatings unterschiedlicher Dicke

Kontakt



INNOVENT e.V. Technologieentwicklung
Prüssingstrasse 27B
D-07745 Jena
Germany

www.innovent-jena.de

Tel.: +49 3641 282510

E-Mail: innovent@innovent-jena.de

Nächste Veranstaltungen:

09.06.2021		9. Workshop Inn-O-Kultur		LVR-LandesMuseum Bonn
15. – 16.06.2021		38. ak-adp Workshop Zukunftsarena Plasmatechnik		Grassimuseum Leipzig
16. – 17.06.2021		37. ak-adp Workshop Atmosphärische Plasmen		Grassimuseum Leipzig
06. – 08.07.2021		15. ThGOT & 12. Biomaterial-Kolloquium		Bio-Seehotel Zeulenroda