



Technologie otrzymywania cienkich warstw organicznych do zastosowań w fotowoltaice i optoelektronice

M. Stawik ^a, P. Jarka ^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
e-mail: magdalena.stawik@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów
Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
e-mail: pawel.jarka@polsl.pl

Streszczenie: W pracy opisano nowoczesne i zaawansowane technologie otrzymywania cienkich warstw organicznych, skupiając się na chemicznym osadzeniu z fazy gazowej (CVD), fizycznym osadzeniu z fazy gazowej (PVD) oraz metodzie rozwirowania (spin – coating).

Abstract: This paper describes the modern and advanced technologies to obtain organic thin films, focusing on chemical vapor deposition (CVD), physical vapor deposition (PVD) and spin – coating.

Słowa kluczowe: cienkie warstwy, CVD, PVD, spin-coating

1. WSTĘP

Materiały polimerowe od zawsze kojarzone były z izolatorami. Dlatego też, spektakularne odkrycie możliwości półprzewodnikowych materiałów organicznych w latach 80-tych XX wieku, spowodowało lawinowy rozwój badań dotyczących własności elektronowych polimerów. Wykorzystanie materiałów organicznych pozwoli na tworzenie nie tylko innowacyjnych źródeł światła (własności elektroluminescencyjne), ale także ich optoelektronicznych przeciwieństw – baterii słonecznych [1].

Ogniwo fotowoltaiczne oparte na materiałach organicznych będzie się charakteryzować prostotą budowy, elastycznością, a na jego korzyść będą przemawiać aspekty ekologiczne. Współpraca fizyków i chemików w ostatnim trzydziestoleciu zaowocowała rozwojem nowej dziedziny wiedzy nazywanej elektroniką molekularną, która w największym uproszczeniu zajmuje się zastosowaniem molekularnych substancji organicznych w konstrukcji elementów elektronicznych [1].

Organiczne półprzewodniki nie zastąpią technologii krzemowej, ale będą oferować niekosztowne rozwiązania dla prostych zastosowań [1].

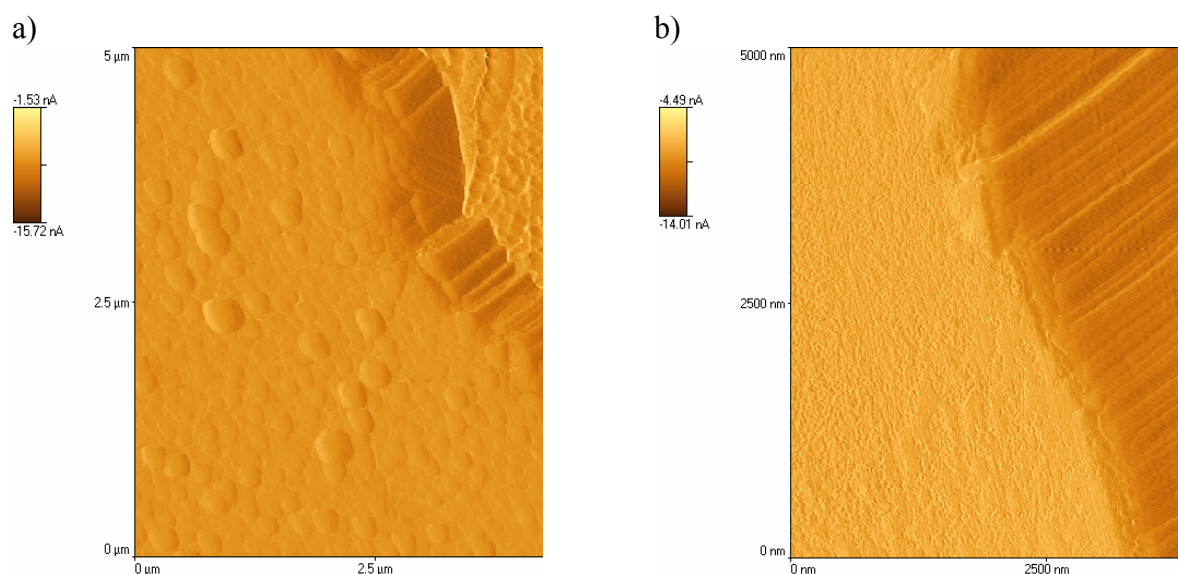
Postęp technologiczny spowodował rozwój wielu metod pozwalających na otrzymywanie cienkich warstw. Cienkie warstwy związków organicznych zarówno małowczątkowych jak i polimerowych nanoszone są na różne podłoża między innymi metodami chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) oraz fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD). W metodach CVD cienka warstwa powstaje poprzez zajście reakcji chemicznej pomiędzy reagentami. Połączenie naniesionej warstwy i podłoża w metodzie PVD ma charakter adhezyjny i zależy od czystości podłoża, dlatego też stosuje się chemiczne (zgrubne) i jonowe (dokładne) metody oczyszczania powierzchni [1].

Ciekawymi metodami otrzymywania cienkich warstw organicznych są również laboratoryjne metody takie jak metoda rozwirowania (spin coating), metoda strefowego odparowywania (zone casting) oraz zanurzania (dip coating) [1].

2. METODY OTRZYMYWANIA CIENKICH WARSTW POLIMEROWYCH

O podstawowych cechach wielu przedmiotów rozstrzygają własności warstwy wierzchniej materiału z jakiego są one wykonane. Warstwa wierzchnia jest poddawana działaniu różnych czynników zewnętrznych, spełniając przy tym odmienne funkcje [2].

Pierwotne określenia „cienka warstwa” były wyraźnie subiektywne, gdyż były wyrazem mało precyzyjnych wrażeń zmysłowych, na podstawie których za „cienką” uznawano warstwę, której grubości nie można oszacować „na oko”, lecz przy użyciu lupy lub mikroskopu [3]. Na rys. 1 przedstawiono przykładowe cienkie warstwy.



Rys. 1. Przykładowe cienkie warstwy dla porównania grubości: a) warstwa polimerowa; b) warstwa tytanowa

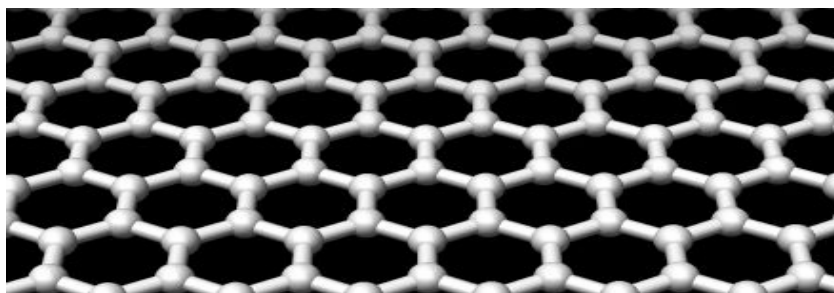
Inna, również niezbyt precyzyjna, definicja przyjmuje za warstwę cieką tę, która powstała w wyniku otrzymywania jej w próżni. Tak sformułowana definicja, oparta na jednym tylko procesie technologicznym, przy obecnie stosowanej różnorodności metod nanoszenia warstw, nie może być obiektywnym określeniem ich grubości. Następnym kryterium zaliczania struktur warstwowych do cienkich warstw była ich grubość. Początkowo jako cieką warstwę traktowano warstwę grubości $d < 0,01$ mm, w miarę zaś doskonalenia technik próżniowych – warstwy grubości poniżej 1000 nm [3].

Niektóre wielkości fizyczne, opisujące materiał „masywny”, nie zależą od grubości tego materiału przy pewnej wartości „d”. Zależność ta wyraźnie się uwydatnia dopiero poniżej tej grubości. Stało się to podstawą do kolejnej definicji, według której warstwą cieką jest warstwa takiej grubości, w której ze zmniejszaniem się grubości wyraźnie zmieniają się podstawowe własności charakteryzujące tę warstwę [3].

Z uwagi na to, iż warstwa grubości rzędu mikrometrów jest w zasadzie pod względem mechanicznym cienka, lecz może być „gruba” z punktu widzenia elektroniki czy też badań optycznych, w definiowaniu warstw cienkich należy zwracać uwagę na to, poniżej jakiej wartości „d” przestają obowiązywać prawa słuszne dla warstw grubych. Stąd też pochodzi definicja warstwy cienkiej jako warstwy takiej grubości „d”, poniżej której obserwowane są zjawiska fizyczne nierozpoznawalne w materiałach masywnych [3].

Parametr grubości w definicji cienkich warstw nie zawsze jest poprawnym kryterium ze względu na obecnie stosowane bardzo zróżnicowane techniki wytwarzania warstw. Dlatego też bardziej obiektywnym kryterium, decydującym o przynależności do struktur cienko- czy grubowarstwowych, jest odmienność procesów otrzymywania warstw, różnice w ich strukturze, we własnościach i parametrach procesów nanoszenia [3, 4].

Z tego wynika więc, że nie ma jednoznacznego określenia pojęcia cienkiej warstwy, a ma ono znaczenie umowne, zależnie od rodzaju materiału, czystości, otoczenia i innych parametrów [3]. Przykład cienkiej warstwy został przedstawiony na rysunku 2.



Rys. 2. Grafen: niezwykle cienka, o grubości jednego atomu, warstwa grafitu [4]

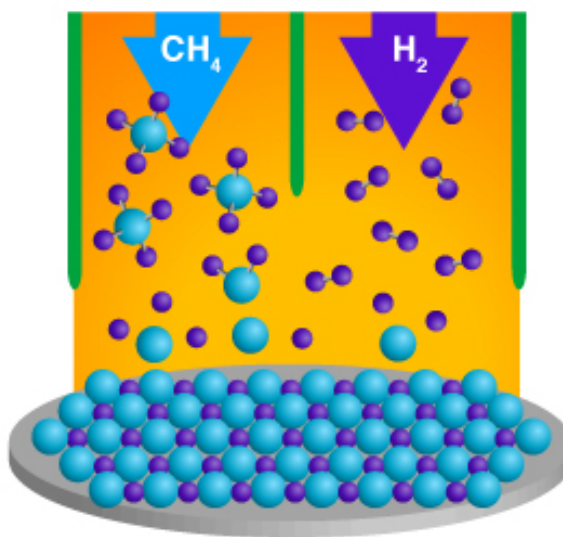
Postęp technologiczny spowodował rozwój wielu metod pozwalających na otrzymywanie cienkich warstw. Cienkie warstwy związków organicznych zarówno małocząsteczkowych jak i polimerowych nanoszone są na różne podłoża między innymi metodami chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), laboratoryjnymi metodami takimi jak metoda rozwirowania (spin coating), metoda strefowego odparowywania (zone casting), zanurzania (dip coating) [5, 6].

2.1. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) jest to jedna z metod obróbki cieplno – chemicznej materiałów. Służy do nanoszenia cienkich powłok na obrabiany materiał w celu zwiększenia/zmiany własności fizycznych, chemicznych lub mechanicznych powierzchni obrabianego materiału. Polega na wprowadzaniu do komory reakcyjnej najczęściej gazowych substratów, gdzie na gorącym podłożu zachodzą odpowiednie reakcje chemiczne. Tradycyjne metody CVD wymagają stosowania wysokich temperatur koniecznych do zajścia pożądaných reakcji (rzędu 900 – 1100 °C lub nawet większych), umożliwiającą tworzenie się warstw, co znacznie ogranicza zakres ich wykorzystania [7].

Dla otrzymania produktów reakcji stosuje się różne substraty gazowe jak i też ciekłe – zwane prekursorami – którymi mogą być wodorki, halogenki (głównie chlorki), karbonylki a także lotne związki metaloorganiczne, krzemooorganiczne itp. Prekursory w formie gazu lub pary doprowadza się do komory reaktora najczęściej za pomocą tzw. gazów nośnych obojętnych (np. argon, hel) lub gazów nośnych, które mogą brać udział w reakcjach chemicznych prowadzących do powstania warstw (np. azot, metan, wodór, amoniak) lub mieszaniny tych gazów [7].

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowy proces chemicznego osadzania z fazy gazowej.



Rys. 3. Przykład chemicznego osadzania z fazy gazowej [8]

W procesach CVD składniki atmosfery mogą być aktywowane [7, 8]:

- cieplnie,
 - plazmą.
- Procesy CVD nanoszenia powłok aktywowane cieplnie mogą być realizowane jako:
- chemiczne osadzanie z fazy gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym APCVD (atmospheric pressure CVD),
 - chemiczne osadzanie z fazy gazowej pod obniżonym ciśnieniem LPCVD (low pressure CVD).

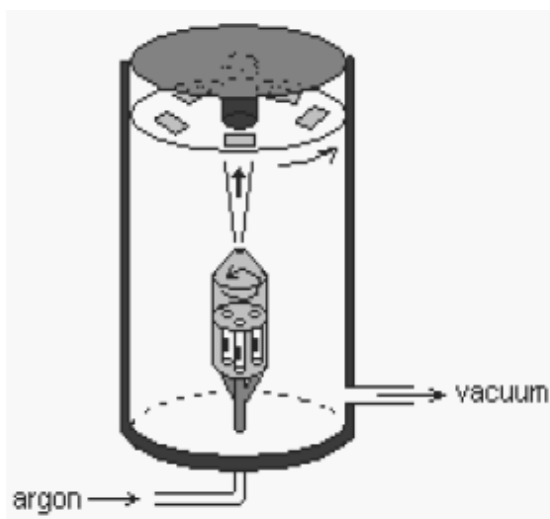
W ostatnich latach opracowano kilka odmian procesów CVD zwanych ogólnie metodami chemicznego osadzania z fazy gazowej w obecności wyładowania jarzeniowego PACVD (plasma assisted CVD) umożliwiającących znaczne obniżenie temperatury procesu [7].

W zależności od temperatury podłoża procesy CVD dzieli się na:

- wysokotemperaturowe CVD: $T = 850^{\circ}\text{C} \div 1200^{\circ}\text{C}$,
- średnitemperaturowe CVD: $T = 700^{\circ}\text{C} \div 900^{\circ}\text{C}$,
- niskotemperaturowe CVD: $T = 300^{\circ}\text{C} \div 600^{\circ}\text{C}$,
- plazmowe CVD: $T = 3000^{\circ}\text{C} \div 6000^{\circ}\text{C}$.

W przypadku związków organicznych metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej różni się nieco od tradycyjnych rozwiązań CVD dla warstw metalicznych. Warstwy organiczne powstają na drodze niskotemperaturowego chemicznego osadzania z fazy gazowej (LCVD) w odpowiedniej reakcji (np. niektóre warstwy polimerowe powstają w reakcji polikondensacji), gdzie gazem transportującym najczęściej jest argon.

Przykład takiego rozwiązania przedstawiono na rysunku 4 [9].



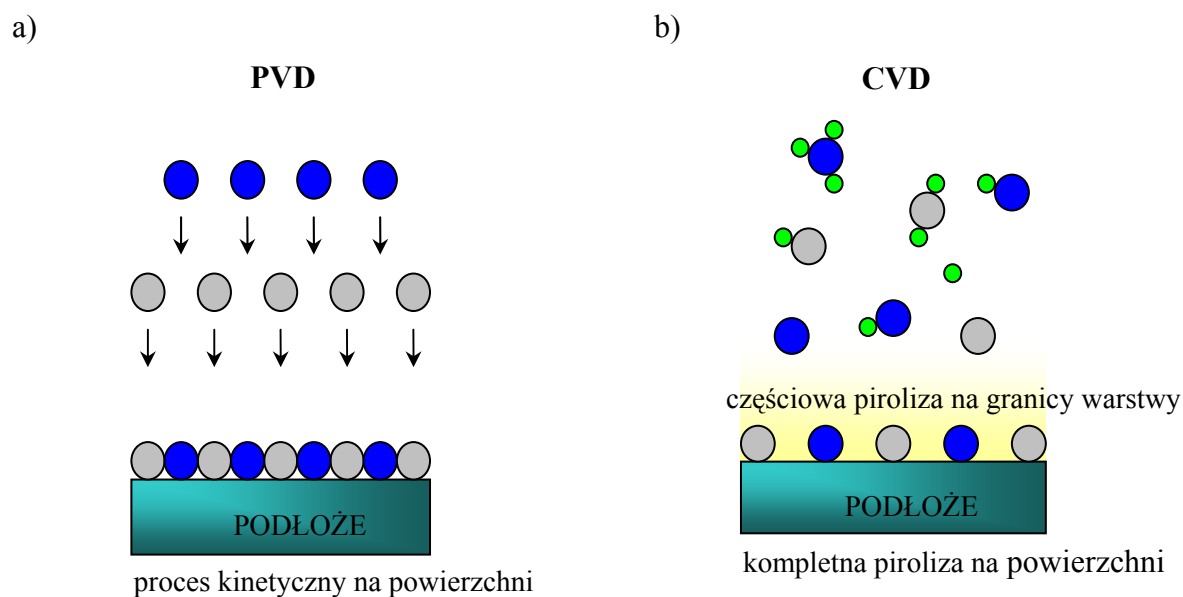
Rys. 4. Przykład rozwiązania LCVD dla materiałów polimerowych [9]

2.2. Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD)

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD) polega na krystalizacji par metali lub faz z plazmy na powierzchni docelowej. Połączenie naniesionej warstwy i podłoża ma charakter adhezyjny i zależy od czystości podłoża, dlatego też stosuje się chemiczne (zgrubne) i jonowe (dokładne) metody oczyszczania powierzchni. Przebieg procesu PVD nanoszenia warstw można przedstawić w trzech podstawowych etapach [7]:

- uzyskanie par materiału,
- transport par na powierzchnię docelową,
- kondensacja par na podłożu i wzrost powłoki.

Różnice w otrzymywaniu cienkich warstw metodą PVD i CVD przedstawiono na rysunku 5.

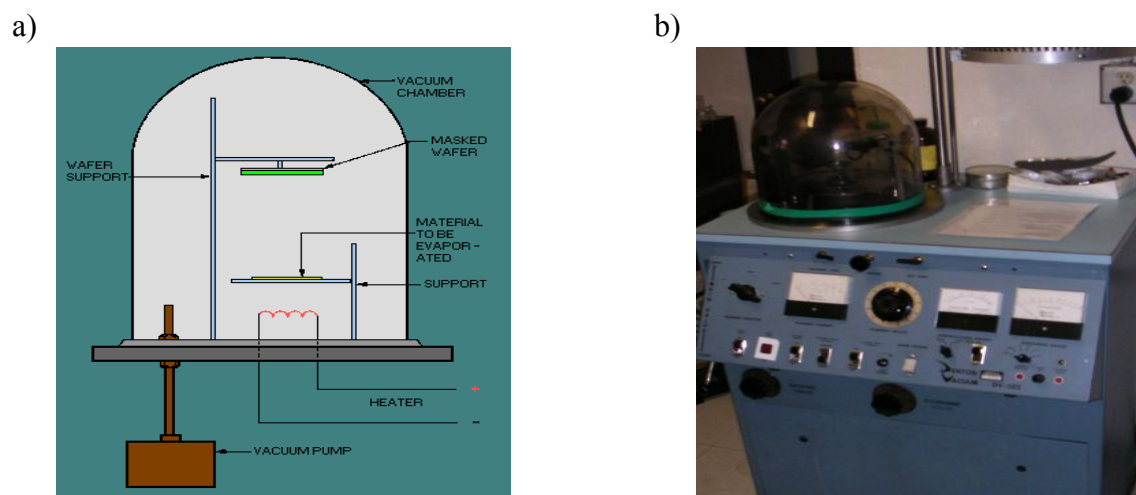


Rys. 5. Zasadnicze różnice w otrzymywaniu cienkich warstw metodą: a) PVD, b) CVD [10]

Do grupy fizycznych metod wytwarzania pokryć cienkowarstwowych należy naporowanie próżniowe. Metoda ta wymaga zastosowania odpowiedniej komory, z której przez odpompowanie uzyskuje się odpowiednio niską koncentrację cząsteczek powietrza.

Jest to aktualnie jedna z najbardziej rozpowszechnionych technologii wytwarzania cienkich warstw, a jej rozwój następował w ciągu ostatnich 50 lat. Naporowanie próżniowe cienkich warstw prowadzi się z reguły przy ciśnieniach rzędu 10^{-5} Tr ($\approx 10^{-3}$ Pa) lub niższych. Proces termicznego naporowania próżniowego prowadzi się w specjalnie wykonanych komorach próżniowych [11].

Na rysunku nr 6 przedstawiono napyłarkę, w której prowadzi się proces naporowania próżniowego.

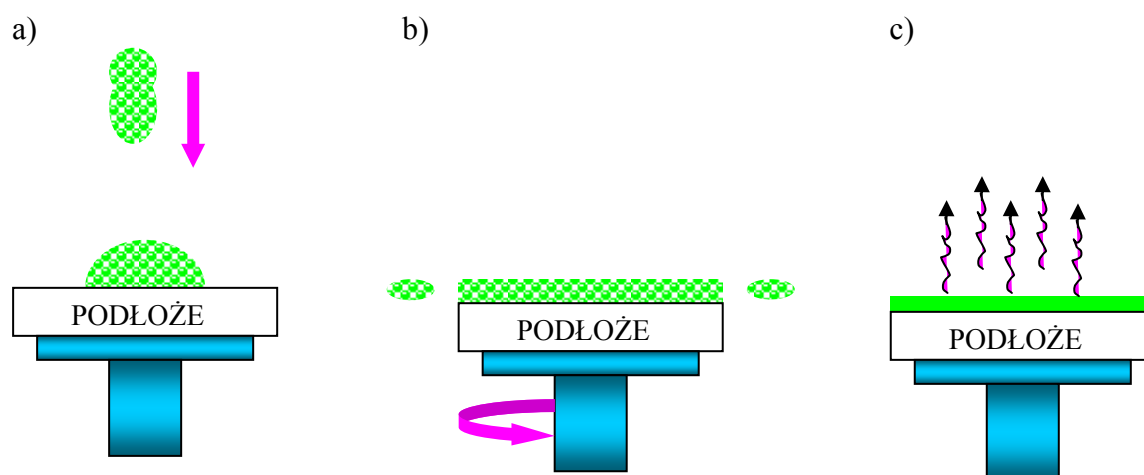


Rys. 6. Napyłarka używana w procesie naporowania próżniowego a) schemat; b) widok rzeczywisty [11]

2.3. Spin-coating

Technika spin – coating jest używana od początku XX wieku do nanoszenia cienkich warstw nieorganicznych jak i organicznych. Typowy proces polega na nałożeniu niewielkiej ilości płynnej żywicy na środek podłoża, a następnie wirowaniu podłoża z dużą prędkością (zwykle około 3000 obr/min). Za pomocą tej metody możliwe jest uzyskanie cienkich i jednolitych warstw na płaskim podłożu o dużej powierzchni (\varnothing 30 cm), co świadczy o jej unikalności [12].

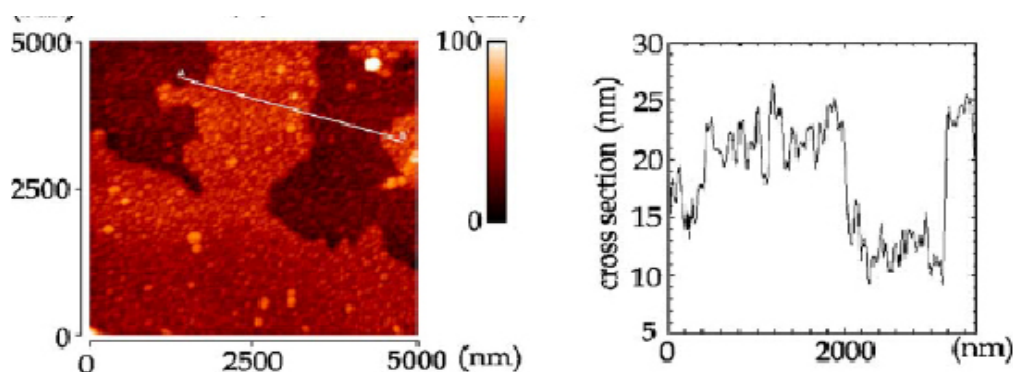
Schematyczne metodę spin – coating przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie metody spin – coating: a) aplikacja płynu; b) wirowanie; c) odparowanie rozpuszczalnika [13]

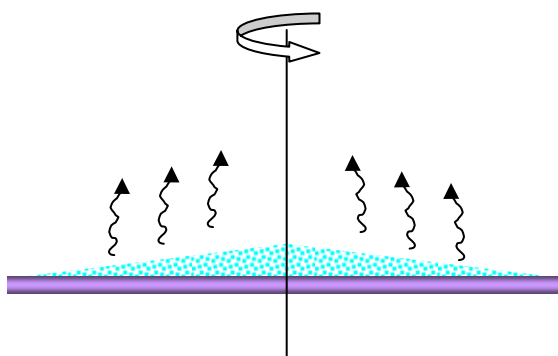
Znaczenie spin – coating przejawia się w szerokim zastosowaniu metody w nauce i przemyśle. Konieczne jest zatem uzyskanie szczegółowych danych dotyczących procesu, zarówno z doświadczonego jak i teoretycznego punktu widzenia [12, 14].

Przykład metody badawczej przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Zdjęcie z mikroskopu sił atomowych dwuwarstwowej próbki organicznej otrzymanej z użyciem techniki spin – coating [14]

Przyspieszenie dośrodkowe doprowadza do rozprzestrzeniania się żywicy i ostatecznie, wyłączając krawędzie podłoża, pozostawia ciekłą warstwę żywicy na powierzchni (rys. 9). Końcowa grubość warstwy i inne własności zależą od rodzaju żywicy (lepkości, szybkości suszenia, napięcia powierzchniowego itp.) oraz parametrów wybranych w procesie wirowania. Czynniki, takie jak prędkość obrotowa, przyspieszenie, zanieczyszczenia mają wpływ na własności otrzymanych warstw. Subtelne różnice w parametrach, które określają proces wirowania mogą spowodować drastyczne zmiany w osadzanych warstwach [12, 15].



Rys. 9. Schematyczny rozkład grubości warstwy osadzanego polimeru [16]

Osadzanie lepkiej cieczy na poziomej wirującej płycie prowadzi do utworzenia jednolitej cienkiej warstwy. Podczas osadzania płyta powinna znajdować się albo w stanie spoczynku albo obracać się z niewielką prędkością kątową, a następnie gwałtownie przyspieszyć do wysokich prędkości. Siła adhezji ciecz/podłoże i siły odśrodkowe działające na wirującą ciecz, w dużej mierze powodują rozplływ promieniowy, w którym większość z roztworu polimeru jest szybko wyrzucana z tarczy. Proces ten w połączeniu z późniejszym odparowaniem cieczy powoduje, że grubość pozostałej warstwy maleje. Dla zobrazowania, np. w roztworze polimeru, podczas procesu parowania zwiększa się stężenie polimeru (a więc lepkość) w cieczy, czyli cienka warstwa cieczy po odparowaniu rozpuszczalnika, tworzy praktycznie jednolitą stałą powłokę polimerową [12].

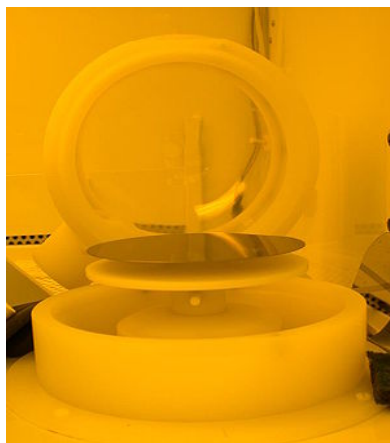
Urządzenie pozwalające na otrzymanie cienkiej, równomiernej warstwy za pomocą opisywanej metody to spin-coater. Jest ono bardzo popularne w mikrolitografii i przemyśle półprzewodnikowym [12].

Przykład takiego urządzenia przedstawia rysunek 10.

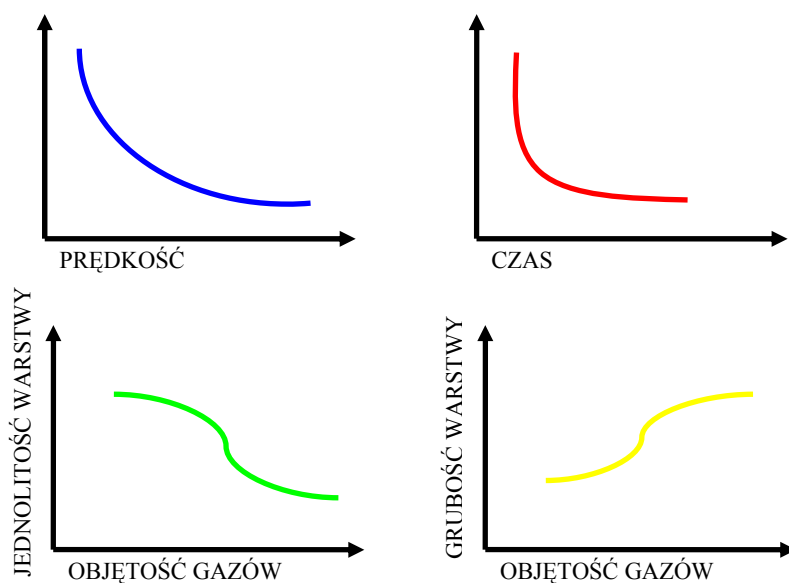
Mimo pozornej prostoty procesu, zrozumienie fizycznych aspektów spin – coating w stopniu wystarczającym do optymalizacji jego parametrów jest zagadnieniem trudnym. W procesie powlekania istotne jest bowiem współistnienie powodującej przepływ siły odśrodkowej z siłami przylegania, napięciem powierzchniowym, a przede wszystkim, zmieniającą się w czasie i przestrzeni lepkością, której bieżąca wartość zależy od stopnia odparowania rozpuszczalnika [12].

Optymalizacja procesu powlekania obejmuje dobór odpowiednich proporcji substancji do rozpuszczalnika (wpływający na gęstość i lepkość mieszaniny) a także dobór prędkości

kątowej wirowania i jej zmian w czasie. Współczesne spin – coatersy umożliwiają zaprogramowanie pełnej zależności prędkości wirowania od czasu (rys. 11). W zależności od rodzaju substancji powlekającej i rozpuszczalnika, możliwe jest uzyskanie warstw o grubości od kilkudziesięciu nm do kilkuset μm . Grubsze warstwy nanoszone są wieloetapowo po naniesieniu i utwardzeniu poprzednich [12, 16].



Rys. 10. Spin coater produkcji Laurell Technologies, używany do nanoszenia warstw światłoczułych [13]



Rys. 11. Ogólne tendencje dla różnych parametrów procesu [15]

W przypadku cienkich warstw różnica grubości warstwy to kilka procent w obrębie całej powierzchni próbki, jednak lokalne wahania grubości warstwy są znacznie mniejsze, co ma znaczenie w przypadku późniejszego pocięcia próbki na mniejsze elementy, lub wykorzystywania jedynie ograniczanego fragmentu jej pełnej powierzchni [14].

3. PODSUMOWANIE

Każda z powyższych metod jest inna i cechują ją różne parametry uzyskanej warstwy. Aby odpowiednio dobrać sposób otrzymania cienkiej warstwy należy zastanowić się najpierw jakie własności powinna ona spełniać, aby sprostała naszym oczekiwaniom. Warto zatem orientować się w korzyściach poszczególnych metod tak, aby dobrać tę najbardziej optymalną.

LITERATURA

1. M. Stawik, Przegląd technologii otrzymywania cienkich warstw organicznych do zastosowań w fotowoltaice i optoelektronice, Praca przejściowa, Gliwice, 2010.
2. M. Lenkiewicz, Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa, 2000.
3. S. Kulaszewicz, Cienkie przezroczyste elektroprzewodzące warstwy, Rozprawy Naukowe - Politechnika Białostocka, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok, 1994.
4. www.swiat-jaktodziala.blog.onet.pl
5. J. Olchowiak, Cienkie warstwy w strukturach baterii słonecznych, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2006.
6. www.fizyka.ukw.edu.pl
7. L.A. Dobrzański, Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydanie drugie, WN-T, Warszawa, 2006.
8. <http://itech.dickinson.edu/chemistry/wp-content/uploads/2008/04/pg02.jpg>
9. B. Hajduk, J. Weszka, J. Jurusik, Influence of LCVD technological parameters on properties of polyazomethine thin films, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 36/1 (2009) 41-48.
10. http://python.rice.edu/~arb/Courses/Images/360_02_handout9.jpg
11. T. Wiktorczyk, Technologia otrzymywania cienkich warstw metodą naparowania próżniowego, w: Laboratorium Fizyki Cienkich Warstw, Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004.
12. K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N.B. Larsen, Studies of spin-coated polymer films, Annual Reports Section C: Physical Chemistry (2005) 174-201.
13. http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm
14. G. Pompeo, M. Girasole, A. Cricenti F. Cattaruzza, A. Flamini, T. Prospero, J. Generosi, A. Congiu Castellano, AFM characterization of solid-supported lipid multilayers prepared by Spin-coating, Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes 1712/1 (2005) 29-36.
15. www.clean.cise.columbia.edu
16. R. Farrell, Spin-coating on nanoscale topography and phase separation of diblock copolymers, CRANN Industry representative 11, 2008.