

Nanoskalige Oberflächenstrukturierung mittels Atomlagenabscheidung

Nicolas Sobel und Christian Hess*

Atomlagenabscheidung · Nanoskala · Oberflächenchemie · Poröse Materialien · Strukturierung

Das Interesse an der kontrollierten Strukturierung von Oberflächen ergibt sich aus einer Vielzahl von Bereichen, welche die mikroelektronische Bauelementherstellung, optische Geräte, Biosensorik, (Elektro-, Photo-)Katalyse, Batterien, Solarzellen, Brennstoffzellen und Sorption einschließen. Ein einzigartiges Merkmal der Atomlagenabscheidung (ALD) besteht darin, dass konforme, gleichmäßige Beschichtungen auf beliebig geformten Materialien mit kontrollierten atomaren Schichtdicken erhalten werden können. In diesem Kurzaufsatz diskutieren wir das Potenzial der ALD zur nanoskaligen Strukturierung von Oberflächen und betonen dabei die vielseitigen Anwendungen im Hinblick auf die Strukturierung planarer und pulverförmiger Substrate. Berücksichtigt man die jüngsten Fortschritte bei der Anwendung der ALD auf poröse Substrate, ist nun sogar die nanoskalige Strukturierung von Materialien mit großer spezifischer Oberfläche realisierbar. Dies ermöglicht neuartige Anwendungen, beispielsweise auf den Gebieten der Katalyse und der regenerativen Energien.

1. Einleitung

Die Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition, ALD) ist ein Gasphasenverfahren zur Abscheidung konformer Dünnschichten mit einer Schichtdickenpräzision von einer Monolage.^[1-4] Wie in Abbildung 1 a dargestellt ist, werden in einer Reaktionskammer zwei oder mehrere Reaktanten (Vorstufen) einem ABAB-Schema folgend zeitlich getrennt zugeführt. Um sicherzustellen, dass die Reaktion selbst-limitierend abläuft und nach Erreichen einer vollständigen Monolage beendet wird, müssen die Reaktanten auf der Oberfläche chemisorbieren, dürfen jedoch nicht mit sich selbst, mit chemisorbierten Reaktionsprodukten oder mit Reaktionsnebenprodukten reagieren. Zur Entfernung von nicht umgesetzten Vorstufen oder Nebenprodukten aus der Gasphase sowie zur Desorption adsorbiert Reaktanten wird die Reaktionskammer evakuiert oder mit einem Inertgas

gespült. Das Schema in Abbildung 1 a entspricht einem idealisierten ALD-Zyklus, der eine Monolage abscheidet. Dickere Schichten können erhalten werden, indem dieser Zyklus mehrmals wiederholt wird. Im Unterschied zu vielen anderen Beschichtungsmethoden ist es mit einem ALD-Prozess möglich, Substrate mit großer Oberfläche oder hohen Aspektverhältnissen (z. B. für zylindrische Poren: Verhältnis von Porenänge zu Poredurchmesser) wie Pulver oder poröse Membranen homogen zu beschichten, ohne dass dabei Poren verschlossen werden (Abbildung 1 b).^[5] Es sollte erwähnt werden, dass bei einem realen ALD-Zyklus zur Abscheidung eines Metalloxids in der Regel keine vollständige Monolage des Oxis abgeschieden wird.^[1,6]

Der oben beschriebene Prozess bildet die Grundlage aller ALD-Methoden und wird als thermische ALD bezeichnet. Er wird hauptsächlich für die Abscheidung von Metalloxiden, aber auch für die Abscheidung von anderen Materialien wie Edelmetallen oder Nitriden angewendet.^[7] Daneben wurden andere Methoden wie plasmaunterstützte ALD (plasma enhanced ALD, PEALD) oder räumliche ALD (spatial ALD, SALD) entwickelt.^[1] PEALD nutzt ein Plasma zur Erzeugung von Vorstufenradikalen, wodurch unter anderem die Abscheidung von unedlen Metallen, nicht-metallischen Elementen, Nitriden und Carbiden ermöglicht wird.^[7] Um möglichst hohe Schichtwachstumsraten zu erzielen, verwendet man bei SALD räumlich getrennte Vorstufenzonen, zwischen denen das Substrat schnell hin und her bewegt wird. Die beiden Methoden sind für planare Substrate etabliert,

[*] Dr. N. Sobel, Prof. Dr. C. Hess

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,
Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt (Deutschland)
E-Mail: hess@pc.chemie.tu-darmstadt.de

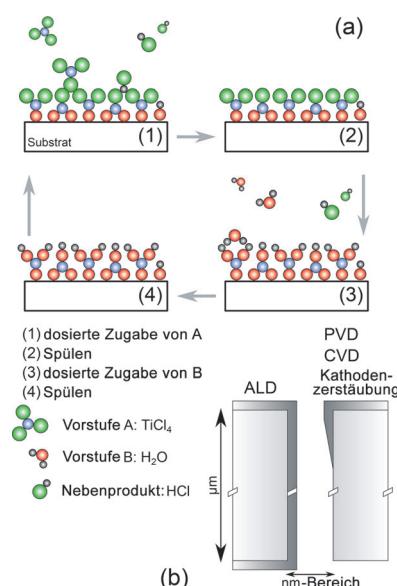


Abbildung 1. a) Beispiel eines idealen thermischen ALD-Prozesses für Metalloxide mit zwei Reaktanten ausgehend von einer hydroxylierten Oberfläche. b) Vergleich der Schichthomogenität auf einem Substrat mit hohem Aspektverhältnis bei Verwendung von ALD und etablierten Beschichtungsmethoden aus der Gasphase. Letztere können die Pore verschließen. PVD: physical vapor deposition (physikalische Gasphasenabscheidung), CVD: chemical vapor deposition (chemische Gasphasenabscheidung).

wurden jedoch für poröse Substrate bisher noch nicht umgesetzt.

Idealerweise wird durch den oben beschriebenen ALD-Prozess ein homogener Film, welcher die komplette Oberfläche bedeckt, abgeschieden. Solche Filme sind für viele verschiedene Anwendungsbereiche interessant. Industriell werden ALD-Prozesse zur Passivierung von Mikroelektronik in der Halbleiterfertigung und zur Passivierung von Schmuck eingesetzt.^[8] Aktuelle Forschungsthemen umfassen optische Elemente,^[9,10] dielektrische Schichten,^[11] die Reduktion von Porendurchmessern in Membranen,^[12] homogene Beschichtungen auf mesoporösen Pulvern,^[13,14] Katalyse^[15] und alternative Energieanwendungen.^[16]

Dieser Kurzaufsatz ist folgendermaßen organisiert: In Abschnitt 2 diskutieren wir das Potenzial der ALD für die nanoskalige Strukturierung planarer Substrate unter An-

wendung von flächenselektiver ALD. In Abschnitt 3 wird die Verwendung von ALD für die Nanostrukturierung von Pulvern illustriert, wobei der Schwerpunkt auf katalytischen Anwendungen liegt. In Abschnitt 4 wird kurz der aktuelle Stand der ALD-basierten Strukturierung von Substraten mit hohen Aspektverhältnissen und komplexen Geometrien zusammengefasst und auf Perspektiven für mögliche zukünftige Entwicklungen eingegangen.

2. Nanostrukturierung planarer Substrate

Bei der konventionellen Herstellung von Bauelementen wendet man für die Strukturierung sogenannte Top-down-Ansätze an, die größtenteils auf lithographischen Prozessen und Ätzprozessen beruhen und die Haupteinschränkung für Strukturverkleinerungen darstellen.^[3,4,17] Als so genannte Bottom-up-Technik ermöglicht es die ALD hingegen, Oberflächen durch flächenselektive Abscheidung (area-selective ALD, AS-ALD) zu strukturieren. Das Prinzip der AS-ALD wird in Abbildung 2 anhand einer chemisch strukturierten

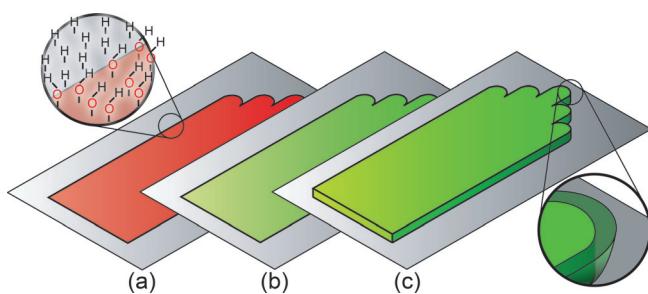


Abbildung 2. Konzept der flächenselektiven ALD. Ein Substrat, das chemisch unterschiedliche Regionen (OH- und H-terminiert) aufweist (a), reagiert während des ALD-Prozesses selektiv an der OH-terminierten Oberfläche (b). Dies führt zu einer strukturierten Dünnschicht (c). Der vergrößerte Ausschnitt zeigt, dass die realen gegenüber den idealen Kanten verbreitert sind. Die rote und grüne Fläche repräsentieren jeweils die ursprüngliche und modifizierte Substratoberfläche.

Oberfläche, die z.B. hydrophile (OH-terminiert) und hydrophobe (H-terminiert) Regionen aufweist, erläutert. Entsprechend Abbildung 1 chemisorbieren Reaktanten aus der Gasphase nur in einem hydrophilen Bereich der Oberfläche,



Christian Hess studierte Chemie in Würzburg, Cambridge und Göttingen. Seine Promotion in physikalischer Chemie am Fritz-Haber-Institut (FHI) in Berlin schloss er 2001 unter Anleitung von Prof. Ertl ab. Nach zweijährigem Postdoktorat als Feodor-Lynen-Fellow an der Texas A&M University bei Prof. Goodman und Prof. Lunsford sowie als Otto-Hahn-Fellow an der UC Berkeley und am LBNL bei Prof. Yang kehrte er als Leiter einer Emmy-Noether-Gruppe an das FHI zurück. Seit 2008 ist er Professor am Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt. Er befasst sich mit der Oberflächenchemie und Spektroskopie von Metalloxiden.



Nicolas Sobel erhielt seinen B.Sc. und M.Sc. in angewandter Physik an der Hochschule RheinMain. Schwerpunkte seines Studiums waren die Vakuumtechnik und Brennstoffzellentechnologie. Seit März 2012 forscht er an der TU Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Hess. Während seiner Promotion entwickelte er ein thermisches ALD-System zur Abscheidung von Metalloxiden auf hauptsächlich porösen Substraten, z. B. geätzten Ionenspurmembranen und mesoporösen Pulvern.

wodurch die chemische Strukturierung der Oberfläche auf die ALD-Schicht übertragen wird.

Für eine solche Strukturierung der Oberfläche wurden in der Vergangenheit verschiedene lithographische Prozesse angewendet, unter anderem die konventionelle Lithographie und das so genannte micro-contact printing (weiche Lithographie). Das letztgenannte Verfahren kann beispielsweise unter Verwendung von Polydimethylsiloxan (PDMS) als Stempel-, Guss- oder Maskenmaterial eingesetzt werden. In allen Fällen wird der ALD-Prozess in dem immobilisierten Bereich der Oberfläche verhindert und das Negativ, die freiliegende Oberfläche, beschichtet. Wie in Abbildung 3 darge-

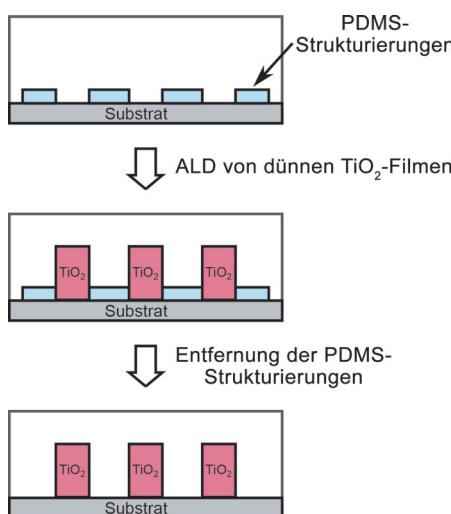


Abbildung 3. Verfahren zur Herstellung strukturierter TiO_2 -Dünnschichten auf einem PDMS-strukturierten Si-Substrat mittels ALD. Weitere Details sind im Text beschrieben. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [18].

stellt, haben Park et al. diesen Prozess unter Verwendung einer PDMS-Maske angewendet, um TiO_2 mittels ALD abzuscheiden.^[18] Nach der Entfernung der Maske und chemischem Ätzen wurden dadurch Titandioxid-Strukturen im Bereich von einigen hundert Nanometern bis Mikrometern erzeugt. Es ist davon auszugehen, dass dieser anhand von TiO_2 demonstrierte Ansatz auch für andere Schichtmaterialien anwendbar ist. Basierend auf solchen lithographischen Standardmethoden können typischerweise Strukturbreiten im Mikrometer-Bereich oder, wie in Abbildung 3 angedeutet, im Sub-Mikrometer-Bereich erreicht werden.

In der Folge sollen Beispiele von Strukturierungen im Nanometer-Bereich diskutiert werden. Biercuk et al. nutzten einen Elektronenstrahl-ALD-Prozess, bei dem auf Basis eines Polymethylmethacrylat-Films auf einem SiO_2/Si -Substrat mittels Elektronenstrahl-Lithographie (electron-beam lithography, EBL) strukturiert wurde.^[19] Die anschließende Abscheidung ergab Hafniumdioxid-Strukturen mit einer Breite von ca. 80 nm. Whitney et al. verwendeten Nanosphären-Lithographie (nanosphere lithography, NSL), um ein Si-Substrat mit dreieckigen Silber-Nanopartikeln (Seitenlänge: 90 nm) zu strukturieren.^[20] Durch den anschließenden ALD-Prozess wurden selektiv die Silber-Nanopartikel mit Al_2O_3

beschichtet, was daher einen vielversprechenden Ansatz zur Erzeugung beschichteter SERS-Substrate (SERS = surface enhanced Raman spectroscopy, oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie) mit erhöhter thermischer Stabilität und Biokompatibilität sein könnte. Mittels EBL strukturierte Octadecyltrichlorsilan(ODTS)-SAMs (SAM = self-assembled monolayer, selbstorganisierte Monolage) auf einem SiO_2/Si -Substrat wurden von Huang et al. genutzt, um isolierte TiO_2 -Linien mit einer Strukturbreite von weniger als 30 nm herzustellen.^[21] Prinz et al. verfolgten einen ähnlichen Ansatz zur Bildung von ZrO_2 - und PbS -Strukturen mit einer Auflösung von ca. 40 nm.^[22,23] Hierbei wurde die Strukturierung der ODTs-SAMs mithilfe eines lithographischen Ansatzes auf Basis oxidativer Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) durchgeführt. Um TiO_2 -Nanostrukturen auf Si-Oberflächen zu erzeugen, wurde ein Lithographie-Ansatz auf Basis spitzenbasierter Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) entwickelt.^[24,25] Die Strukturierung erfolgte dabei durch eine lokal stimulierte Oxidation der wasserstoffterminierten Oberfläche. Mittels ALD konnte TiO_2 anschließend selektiv auf den partiell oxidierten Oberflächen und mit einer lateralen Auflösung von 15 nm abgeschieden werden (Abbildung 4). Um hochwertige Pt-

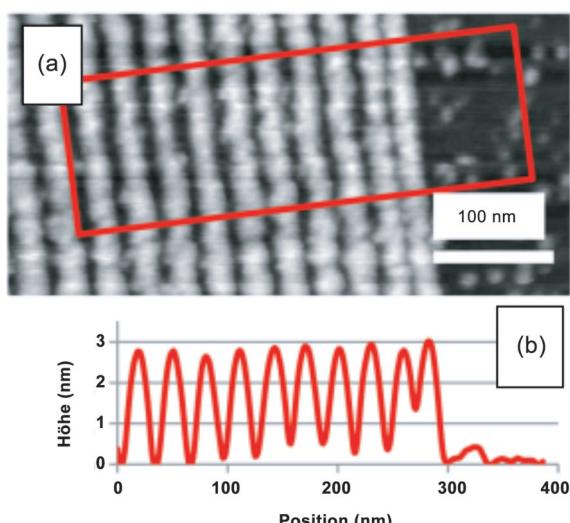


Abbildung 4. a) Rastertunnelmikroskopie (STM)-Aufnahme von TiO_2 -Nanostrukturen auf einem Si-Substrat, das mittels STM-Lithographie hergestellt wurde. b) Querschnitt des Rechtecks in (a). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [24].

Nanostrukturen zu erhalten, wurde ALD kürzlich mit der Elektronenstrahl-induzierten Abscheidung (electron-beam induced deposition, EBID) kombiniert.^[26] Im Unterschied zur Anwendung von EBL wird hierbei jedoch keine Maske zur Passivierung benötigt.

Alternativ können Strukturen im Nanometerbereich auch durch selektive Oberflächenpassivierung erzeugt werden, indem Objekte oder topologische Strukturen, wie kolloide Kristalle oder Nanosäulen, verwendet werden.^[27,28] So nutzten Bae et al. zur Abscheidung von TiO_2 -Nanoscheiben die Bildung chemischer Muster (94, 79 und 52 nm) während der

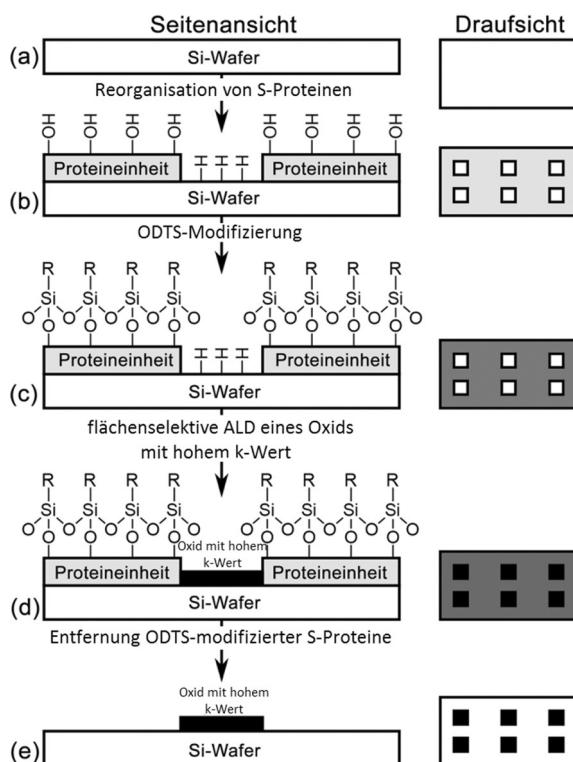


Abbildung 5. Seitenansicht und Draufsicht zur Illustration der Prozedur der Nanostrukturierung auf einem Si-Substrat unter Verwendung von S-Proteinen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [29].

Selbstorganisation von SiO_2 -Kugeln zu kolloiden Kristallen.^[27] Liu et al. reduzierten die Strukturgrößen weiter, indem sie S-Proteine, die man in der Zellhülle von Bakterien findet, als Templat verwendeten.^[29] Diese bildeten auf einem Si-Substrat ein zweidimensionales Muster mit geordneten Poren von nahezu identischer Größe (9 nm). Wie in Abbildung 5 dargestellt, wurde ODTS zur selektiven Reaktion mit dem Protein (jedoch nicht mit der freiliegenden Si-Oberfläche) genutzt, um anschließend Hafniumdioxid mittels ALD innerhalb der geordneten Poren mit einer Strukturgröße von ca. 9 nm abscheiden zu können. Da die freiliegende Si-Oberfläche wasserstoffterminiert war, zeigt diese Studie, dass die Abscheidung von Oxiden mit ALD keine hydroxylierten Oberflächen voraussetzt. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang auch die ALD-Abscheidung von Oxiden auf Metalloberflächen (Hafniumdioxid auf Kupfer).^[30] In einer kürzlich erschienenen Studie nutzten Alaboson et al. SAMs von 10,12-Pentacosadiinoysäure (PCDS) als Schablone zur ALD-Abscheidung von ZnO und Al_2O_3 auf Graphen,^[31] wobei eine Strukturauflösung von weniger als 10 nm erzielt wurde. Es sollte jedoch beachtet werden, dass die Struktur der PCDS-SAM in diesem Fall auf der Symmetrie des darunter liegenden Bienenwaben-Gitters von Graphit beruht und stark von den Oberflächeneigenschaften des Substrats abhängt.

3. Nanoskalige Strukturierung von Pulvern

Als eine sehr vielseitige Methode zur nanoskaligen Strukturierung von Oberflächen auf ALD-Basis wurde kürzlich die molekülbasierte Passivierung eingeführt, um definierte Kavitäten in dünnen Schichten zu erzeugen (Abbildung 6).^[32] Im ersten Schritt wird ein Opfertemplatmolekül

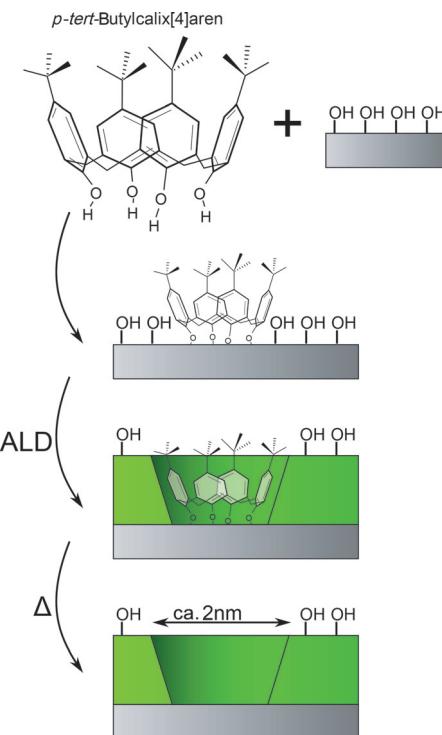


Abbildung 6. ALD-Prozess zur Herstellung von Siebstrukturen basierend auf Nanokavitäten. Die Details der Methode werden im Text beschrieben.

auf der Oberfläche verankert und anschließend durch einen ALD-Prozess umschichtet. Zur Bildung der Nanokavitäten wird das verankerte Molekül abschließend durch eine thermische oder Ozon-Behandlung von der Oberfläche entfernt. Die Abmessungen der Kavität werden durch die Größe und Geometrie des Templatmoleküls bestimmt. Bisher wurden *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren (CAL), Adamantancarbonsäure und *Di*-*tert*-butylcatechol verankert und mit Titan- und Aluminiumoxid umschichtet. Die resultierenden Kavitäten hatten Dimensionen von < 2 nm (Kavitätsvolumen < 10 nm³). Auch kleinere Moleküle von < 1 nm Größe können zur Verankerung in Betracht gezogen werden, wie *2*-*tert*-Butyl-3,3-dimethylbutanol. Die Dichte der Kavitäten kann über die Menge der ursprünglich verankerten Moleküle eingestellt werden. Im Falle der oben erwähnten Templatmoleküle wird die maximale Dichte dabei wahrscheinlich nicht durch die Dichte der Hydroxygruppen an der Substratoberfläche, sondern eher durch die Größe des Templatmoleküls selbst, z. B. als Folge sterischer Hinderungen, begrenzt. So wird beispielsweise die Dichte der Hydroxygruppen von kommerziellem Titandioxid P25 mit 4.6 OH nm⁻² angegeben. Für CAL folgt daraus

eine maximale Dichte von ungefähr 1 CAL nm⁻², wenn man davon ausgeht, dass alle Hydroxygruppen des Substrats durch CAL verbraucht werden, was ungefähr der Querschnittsfläche von CAL entspricht.

Es sollte betont werden, dass die Methode der molekül-basierten Passivierung eine Vielzahl von Anwendungen eröffnet, die im Unterschied zu lithographischen Methoden nicht auf planare Oberflächen beschränkt sind. Zudem können das Oxid des Substrates und das Schichtmaterial unabhängig voneinander und der Anwendung entsprechend gewählt werden. In der Originalarbeit von Canlas et al. wurden Al₂O₃-Siebstrukturen auf einem TiO₂-Substrat hergestellt, um die Selektivität von reaktantenselektiven photokatalytischen Oxidationen oder von Transferhydrierungen zu erhöhen.^[32] Aufgrund der Flexibilität der Methode ermöglicht es dieser Ansatz, eine breite Klasse von Materialien um den Aspekt der Größen- und Formselektivität zu erweitern. Ein Beispiel hierfür ist die Selektion zwischen ähnlichen nanometergroßen Molekülen, die für die Trennung durch Zeolithporen zu groß und für die Trennung durch mesoporöse Materialien zu klein sind.

Wie schon im vorherigen Abschnitt angedeutet, ist die ALD ein nützliches Hilfsmittel für die kontrollierte Strukturierung von Materialien für Energieanwendungen, z. B. (Photo)-Katalysatoren, Solarzellen oder Batterien. Als Beispiel werden in der Folge ALD-Anwendungen in der Katalyse detaillierter besprochen. Für die anderen Anwendungsbereiche verweisen wir auf aktuelle Übersichtsartikel.^[33,34] Es ist bekannt, dass die Nanostrukturierung von Oberflächen eine wichtige Rolle in der Katalysatorsynthese spielt.^[35] Das Potenzial der ALD hinsichtlich der Entwicklung leistungsfähigerer Katalysatoren soll anhand der Synthese trägerfixierter Metallnanopartikel verdeutlicht werden. Diese finden in vielen kommerziellen Anwendungen, z. B. der Erdöl-Raffination, der Fischer-Tropsch-Synthese, der Wassergas-Shift-Reaktion oder der Autoabgasnachbehandlung, Verwendung. Strategien auf ALD-Basis ermöglichen insbesondere eine Stabilisierung der katalytisch aktiven Zentren, indem sie das Agglomerieren von Metallnanopartikeln verhindern.^[36-39] Hierfür können die Nanopartikel mit oxidischen Schutzschichten (z. B. Al₂O₃) mit atomarer Schichtdickenkontrolle versehen werden. Um die Zugänglichkeit der Metallnanopartikel zu gewährleisten, muss die Schutzschicht porös sein (Abbildung 7). Die Porosität der Schutzschicht kann mithilfe einer Hochtemperaturbehandlung, organischer Porogene oder eines selektiven Wachstums erzeugt werden.^[36,38] Liang et al. demonstrierten z. B. die Abscheidung poröser Al₂O₃-Schichten auf Pt-Nanopartikeln, indem zunächst alternierende ALD-Zyklen mit Trimethylaluminium (TMA) und Ethylenglycol angewendet und die organischen Moleküle anschließend durch Kalzinieren entfernt wurden.^[39] In diesem Zusammenhang zeigten SiO₂-fixierte Pt-Nanopartikel, die mittels ALD hergestellt wurden und eine auf ähnliche Weise synthetisierte Al₂O₃-Schicht mit definierter Porosität aufwiesen, eine eindeutige Größenselektivität bei der Flüssigphasen-Hydrierung von *n*-Hexen/*cis*-Cycloocten.^[40] Beim „selektiven Wachstum“ werden die Metallnanopartikel vor dem ALD-Prozess durch organische Moleküle maskiert. Durch nachfolgendes Oxidieren entfernt man die organi-

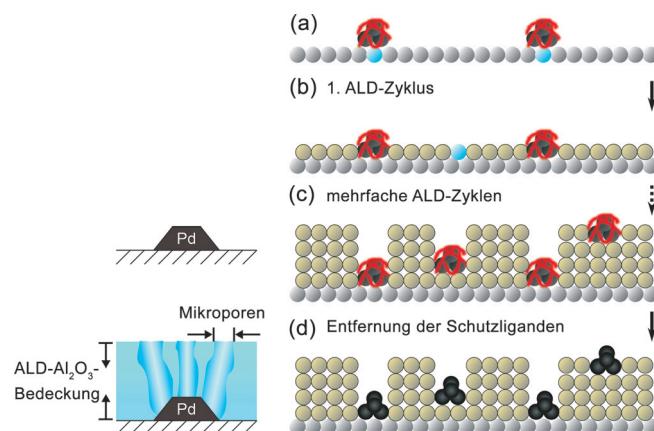


Abbildung 7. Links: Schematische Darstellung einer porösen, oxidischen Schutzschicht eines metallischen Nanopartikels. Rechts: Strategie zur Stabilisierung von Nanopartikeln unter Verwendung eines ABC-ALD-Prozesses: a) Substratoberfläche mit Nukleationszentren, die einer flüchtigen Metallvorstufe A mit Passivierung (rote Linien) ausgesetzt wird. b) Die Reaktanten B und C werden zur Abscheidung einer neuen Substratoberfläche verwendet. c) Die Anwendung mehrerer ABC-Zyklen führt zur Bildung neuer Substratoberflächen und Metallnanopartikel. d) Zur Nanopartikelaktivierung wird die Passivierung entfernt. Wiedergabe aus Lit. [37,38].

schen Moleküle, während die oxidische Schutzschicht erhalten bleibt.^[36] Es ist vorstellbar, dass eine weitergehende Optimierung der Anwendung organischer Porogene oder des „selektiven Wachstums“ ermöglicht, die Größe und Form der Poren noch weiter zu kontrollieren und die Funktion zukünftiger Katalysatoren dadurch um den Aspekt der Formselektivität zu erweitern.

Außerdem zum Aufbau einer Schutzschicht und bei der Synthese von Nanopartikeln wird ALD auch zur Herstellung von stabilisierten, einheitlichen Metallpartikeln eingesetzt. Diese Strategie der Nanopartikelsynthese ist auf der rechten Seite von Abbildung 7 dargestellt. Dazu wird eine Substratoberfläche mit Nukleationszentren zunächst einer flüchtigen Metallvorstufe ausgesetzt, um Metallnanopartikel zu bilden, die, wie durch die roten Linien angedeutet, passiviert sind (a). In den nachfolgenden Schritten werden die Nanopartikel durch mehrere ALD-Zyklen stabilisiert (b und c). Zur Aktivierung der Nanopartikel wird die Oberflächenpassivierung abschließend entfernt (d). Lu et al. verwendeten diese Vorgehensweise zur kontrollierten Synthese von Aluminium-oxid- und Titanoxid-fixierten Pd-Partikeln und erhielten Pd-Nanopartikel mit einer schmalen Größenverteilung (ca. 1 nm) über einen weiten Beladungsbereich (0.7-6.6 % Pd auf Al₂O₃).^[41]

In jüngerer Zeit wurden ALD-Strategien zur Abscheidung trägerfixierter Bimetallnanopartikel entwickelt, die unter anderem für (elektro)katalytische Anwendungen von Interesse sind. Dabei wird die ALD dafür verwendet, ein zweites Metall selektiv auf einem metallischen Nanopartikel, nicht jedoch auf dem Katalysatorträger, abzuscheiden und auf kontrollierte Weise so genannte Kern-Schale- und legierte Nanopartikel (PdPt, PtPd, RuPt und RuPd) zu erhalten.^[41-44]

4. Substrate mit komplexer Form und hohen Aspektverhältnissen

Viele Materialeigenschaften und -anwendungen hängen von der geometrischen Gestalt oder Struktur ab. Beispiele hierfür sind poröse Substrate, die zusätzlich zu ihrer großen spezifischen Oberfläche auch eine spezifische Porengrößenverteilung aufweisen, die Flüssigkeiten und Gase in ihrer Ausdehnung begrenzt oder einzigartige Wechselwirkungen mit elektromagnetischen Wellen ermöglicht. Allerdings erfüllen viele verfügbare poröse Systeme nicht die gewünschten Anforderungen hinsichtlich chemischer Beständigkeit oder Temperaturstabilität. In diesem Zusammenhang bieten Beschichtungen eine einfache Möglichkeit, die Oberfläche zu modifizieren und somit deren Eigenschaften zu verändern. Im Unterschied zu nasschemischen Beschichtungen oder kontinuierlichen Gasphasenmethoden wie der CVD ermöglicht es die ALD, die Geometrie des Substrats zu erhalten. Trotz ihrer Selbstlimitierung ist die Anwendung von ALD-Prozessen zur homogenen Beschichtung von Substraten mit hohen Aspektverhältnissen jedoch immer noch eine anspruchsvolle Aufgabe und wurde bisher nur im Labormaßstab durchgeführt.

Künstliche und natürliche Polymerfasern haben ein breites Anwendungsfeld, z. B. für Textilien, Filtermembranen und medizinische Geräte.^[45,46] Im Unterschied zu nasschemischen oder CVD-Beschichtungen ermöglicht die ALD die homogene Abscheidung von Schichten, z. B. auf Cellulose,^[47] auf mittels Elektrospinnen hergestellten Poly(vinylpyrrolidon)Fasermatten^[48] oder auf quellinduzierten mesoporösen Blockcopolymeren, die Faserbewegungen ohne Rissbildung zulassen.^[49] Im letztgenannten Fall wurden nach dem Kalzinieren dünne Röhren und Röhrennetzwerke aus Metalloxid erhalten, die mittels Transmissionselektronenmikroskopie (transmission electron microscopy, TEM) beobachtet werden konnten (Abbildung 8). Für medizinische Anwendungen von

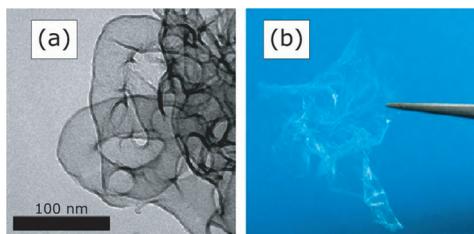


Abbildung 8. a) TEM-Bild und b) Photoaufnahme von beschichtetem quellinduziertem Blockcopolymer nach zehn Al_2O_3 -ALD-Zyklen und nachfolgender Kalzinierung. Das TEM-Bild zeigt deutlich die Verbindungsstellen des Röhrennetzwerkes. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [49].

implantierbaren Materialien ist außer der technischen Materialverbesserung auch die Biokompatibilität von entscheidender Bedeutung. Hyde et al. beschichteten hierfür gewebte Baumwollfasern mit TiNO_x -Schichten, um die Adhäsion menschlicher Zellen zu erhöhen.^[50] Dieses Beispiel zeigt, dass sich die ALD prinzipiell auch zur Herstellung biokompatibler Beschichtungen eignet.

Poröse Membranen haben eine große Bandbreite an Anwendungen bei Trennverfahren sowie der Energieumwandlung und -speicherung. Membranen mit wohlgeordneten Poren können als Template für Nanoröhren und -drähte fungieren, die im Hinblick auf Anwendungen in der Sensorik und Mikrotechnologie von großem Interesse sind. Trennprozesse für Partikel und Moleküle beruhen größtenteils auf der Verwendung homogener und wohldefinierter Poren durchmesser auf der Mikro- bzw. Nanometerskala. In diesem Zusammenhang wurde unter anderem die ALD-Abscheidung auf porösem anodischem Aluminiumoxid (anodic aluminium oxide, AAO) und verschiedenen organischen Membranen untersucht. Die Herstellung von AAO-Membranen ist ein einfacher Prozess, bei dem man eine wohlgeordnete hexagonale Porenstruktur bei gleichzeitig hoher chemischer und thermischer, jedoch geringer mechanischer Stabilität erhält. Romero et al. nutzten die ALD zur homogenen Abscheidung eines 5 nm dicken SiO_2 -Films in 60 μm langen Poren mit einem Durchmesser von 35 nm.^[12] Für den ALD-Prozess wurden 3-Aminopropyltriethoxysilan, H_2O und O_3 als Reaktanten verwendet. Nach der Beschichtung wiesen die Membranen eine Änderung in ihren ionischen Transporteigenschaften auf. In ähnlicher Weise zeigen auch Membranen aus ionen-spurgeätztem Polycarbonat (track-etched polycarbonate, TEPC) ein großes Potenzial für den selektiven Transport ionischer oder biologischer Spezies durch Nanoporen sowie die Entwicklung neuartiger Sensoren. So beschichteten z. B. Li et al. 6 μm dicke TEPC-Membranen mit einem mittleren Poren durchmesser von 30 nm mit Al_2O_3 , indem Trimethylaluminium (TMA) und H_2O als Vorstufen verwendet wurden.^[51] Vor kurzem wendeten wir einen neuartigen ALD-Prozess zur Abscheidung von SiO_2 auf TEPC-Membranen mit einer Dicke von 30 μm und Poren durchmessern von 20–80 nm an.^[52] Für die Abscheidung wurden die Vorstufen SiCl_4 und H_2O in einem Tieftemperaturprozess bei 50°C eingesetzt, wobei beide Reaktionen durch Pyridin katalysiert wurden. Im Unterschied zu AAO-Membranen sind TEPC-Membranen auch nach der Beschichtung mechanisch flexibel. Unsere Studien zeigen, dass die Benetzungsfähigkeit der Membranen durch die SiO_2 -Beschichtung erhöht wird. Nach dem Auflösen der organischen Membran konnten im TEM flexible SiO_2 -Nanoröhren mit einer typischen Länge von 30 μm und einem Aspektverhältnis von bis zu 3000 beobachtet werden (Abbildung 9, links). Die rechte Seite von Abbildung 9 zeigt TEM-Bilder einzelner Nanoröhren mit unterschiedlichen SiO_2 -Wandstärken. Die Röhren weisen eine konstante Wandstärke über die gesamte Länge auf, was die exzellente Homogenität des ALD-Prozesses bei der Abscheidung von SiO_2 demonstriert.

Viele katalytische Anwendungen basieren auf porösen Pulvern mit einer großen spezifischen Oberfläche.^[53] Das Potenzial der ALD zur kontrollierten Modifikation poröser Katalysatoren unter Beibehaltung der Struktur und Zugänglichkeit der Poren wurde schon demonstriert. Als Beispiel soll die Beschichtung von Zeolithen, die in vielen kommerziellen Prozessen als Adsorbens oder Katalysator verwendet werden, dienen. Die Verwendung als saurer Katalysator beruht auf der Implantierung dreiwertiger Spezies (z. B. Al^{3+}) in das Si^{4+} -Gitter, um die Anzahl der aktiven Brønsted-Zentren zu er-

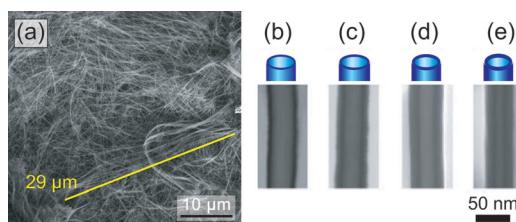


Abbildung 9. a) TEM-Bild der SiO_2 -Nanoröhren nach der Abscheidung einer 10 nm dicken SiO_2 -Schicht und der anschließenden Auflösung der organischen TEPC-Membran. b-e) Raster-TEM-in-SEM-Abbildungen von SiO_2 -Nanoröhren nach der Beschichtung einer 5.3 (b), 10 (c), 14.6 (d) und 17.8 nm (e) dicken ALD-Schicht und dem Auflösen der Membranen.^[52]

höhen. Durch Al_2O_3 -ALD-Abscheidung generierten Pulithanathu Sree et al. in ultrastabilem Zeolith (Ultrastable Y, US-Y) neue Säurezentren und erhöhten auf diese Weise die katalytische Aktivität.^[54] N_2 -Sorptionsmessungen zeigten, dass die spezifische Oberfläche innerhalb von zehn ALD-Zyklen von 636 auf 533 m^2g^{-1} abnahm. Gleichzeitig stieg die Zahl der sauren Brønsted-Zentren von 488 auf 570 mmol kg^{-1} an, wobei die Konzentration an sauren Lewis-Zentren nahezu konstant blieb. Die Erhaltung der ursprünglichen Porenstruktur wurde durch die Adsorptions- und Desorptionsisothermen, welche die gleiche Form wie nichtmodifiziertes US-Y aufwiesen, untermauert. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass eine homogene Abscheidung auf Substrate mit hohen Aspektverhältnissen noch immer eine anspruchsvolle Aufgabe ist. Eine wichtige Rolle spielt in diesem Zusammenhang die Prozesszeit, da die Gaspenetration der Poren in den meisten ALD-Prozessen durch Knudsen-Diffusion limitiert wird.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Kurzaufsatz präsentiert den aktuellen Stand der Atomlagenabscheidung (ALD) im Hinblick auf die nanoskalige Strukturierung von Oberflächen. Es werden die vielseitigen Anwendungen der Methode zur Nanostrukturierung planarer und poröser Substrate aufgezeigt. Ein Großteil der Arbeiten zu planaren Substraten adressiert die Musterung (patterning) von Oberflächen, was den wichtigen Anwendungen in der Mikroelektronik geschuldet ist. Als Folge der sich fortsetzenden Miniaturisierung ist zu erwarten, dass auf diesem Gebiet das Interesse an Bottom-up-Ansätzen unter Verwendung der ALD weiter steigen wird. Die Anwendung der ALD zur Nanostrukturierung optischer Bauteile, z. B. auf Basis plasmonischer oder photischer Nanostrukturen, ist ein Bereich intensiver Entwicklung, in dem neue Anwendungen zu erwarten sind. Im Zusammenhang mit Pulvermaterialien wurde in den letzten Jahren, abgesehen von der Erschließung neuer Anwendungsgebiete in der Chemie, eine Reihe neuer ALD-Prozesse für die nanoskalige Strukturierung von Oberflächen entwickelt. Diese schließen molekulare Template für die Bildung von Nanokavitäten sowie Schutzbeschichtungen und ALD-basierte Synthesen zur Stabilisierung von Metallpartikeln mit ein. Man kann davon ausgehen,

dass die steigende Vielseitigkeit der Einsatzmöglichkeiten von ALD-Prozessen für die nanoskalige Strukturierung wichtige Konsequenzen für die Entwicklung leistungsfähiger Materialien z. B. für (Elektro-, Photo-)Katalysatoren, Batterien, Solar- und Brennstoffzellen haben wird. Betrachtet man den Fortschritt von ALD-Anwendungen im Bereich der porösen Substrate, ist zu erwarten, dass ALD-Prozesse auf Materialien mit großen spezifischen Oberflächen, z. B. mesoporösen Oxiden, zukünftig routinemäßig angewendet werden. Dies wird die Tür zu neuen Materialklassen öffnen, die eine hohe Dichte aktiver Zentren mit der Möglichkeit der Formselektivität vereinen und daher für eine Vielzahl von Anwendungen in der Chemie, wie Sorption, Trennungen, Sensorik und Katalyse, von großem Interesse sind.

Während die Zahl der Anwendungen der ALD auf poröse Substrate in den letzten zehn Jahren signifikant angestiegen ist, stellt das geringe Durchsatzvolumen, das aktuell mit den klassischen ALD-Prozessen einhergeht, ein Hindernis für die (groß)technische Umsetzung dar. Polymerfasern, besonders Cellulose, sind ein interessantes und günstiges Substrat zur Entwicklung hohler Röhrennetzwerke, und erste Ansätze zur Hochskalierung basieren auf Rolle-zu-Rolle-Anwendungen. Auch wohlgeordnete Poren in Polymer(membran)en sind für viele Anwendungen von großem Interesse. Für die technische Anwendung werden jedoch günstige Membranen benötigt, was die vergleichsweise teuren ionenspurgeätzten Membranen leider ausschließt.

Im Hinblick auf die technischen Einsatzmöglichkeiten für nanostrukturierte (poröse) Pulver besteht ein wichtiger nächster Schritt in der Weiterentwicklung von ALD-Experimenten im Labormaßstab hin zur Beschichtung von mehreren 10 g Substratmaterial. Da im Moment fast ausschließlich ALD-Anlagen für planare Substrate angeboten werden, könnte ein solcher Schritt die Entwicklung kommerzieller Beschichtungsanlagen, die auf die Beschichtung von Pulvern ausgelegt sind, beschleunigen.

Danksagung

Wir danken Anne Spende, Eugenia Toimil-Molares und Christina Trautmann für die fruchtbaren Diskussionen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-FOR1583) für die finanzielle Unterstützung.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15014–15021
Angew. Chem. **2015**, *127*, 15226–15233

- [1] S. M. George, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111–131.
- [2] Charles B. Musgrave, in *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials* (Hrsg.: N. Pinna, M. Knez), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 10–20.
- [3] M. Knez, K. Nielsch, L. Niinisto, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3425–3438.
- [4] A. J. M. Mackus, A. A. Bol, W. M. M. Kessels, *Nanoscale* **2014**, *6*, 10941–10960.
- [5] J. W. Elam, in *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials* (Hrsg.: N. Pinna, M. Knez), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 227–249.

- [6] So werden beispielsweise im Falle der Al_2O_3 -Abscheidung bei niedrigen Temperaturen durch einen einzigen ALD-Zyklus ca. 30 % der Metallkationen in der Monolage bedeckt.
- [7] M. Leskelä, in *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials* (Hrsg.: N. Pinna, M. Knez), Wiley-VCH, Weinheim, 2012, S. 401–421.
- [8] M. Ritala, J. Niinistö, *ECS Trans.* **2009**, 25, 641–652.
- [9] M. Jędrzejewska-Szczerbska, P. Wierzba, A. Abou Chaaya, M. Bechelany, P. Miele, R. Viter, A. Mazikowski, K. Karpienko, M. Wrobel, *Sens. Actuators A* **2015**, 221, 88–94.
- [10] A. Purniawan, G. Pandraud, T. S. Y. Moh, A. Marthen, K. A. Vakalopoulos, P. J. French, P. M. Sarro, *Sens. Actuators A* **2012**, 188, 127–132.
- [11] D. W. Johnson, J. H. Yum, T. W. Hudnall, R. M. Mushinski, C. W. Bielawski, J. C. Roberts, W. E. Wang, S. K. Banerjee, H. R. Harris, *J. Electron. Mater.* **2014**, 43, 151–154.
- [12] V. Romero, V. Vega, J. Garcia, R. Zierold, K. Nielsch, V. M. Prida, B. Hernando, J. Benavente, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 3556–3564.
- [13] Y. J. Pagán-Torres, J. M. R. Gallo, D. Wang, H. N. Pham, J. A. Libera, C. L. Marshall, J. W. Elam, A. K. Datye, J. A. Dumesic, *ACS Catal.* **2011**, 1, 1234–1245.
- [14] S. P. Sree, J. Dendooven, J. Jammaer, K. Masschaele, D. Detavernier, J. D'Haen, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, C. Detavernier, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 2775–2780.
- [15] J. E. Herrera, J. H. Kwak, J. Z. Hu, Y. Wang, C. H. F. Peden, J. Macht, E. Iglesia, *J. Catal.* **2006**, 239, 200–211.
- [16] X. Y. Chen, E. Pomerantseva, K. Gregorczyk, R. Ghodssi, G. Rubloff, *RSC Adv.* **2013**, 3, 4294–4302.
- [17] H.-B.-R. Lee, S. F. Bent, in *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials* (Hrsg.: N. Pinna, M. Knez), Wiley-VCH, Weinheim, 2012, S. 193–225.
- [18] K. S. Park, E. K. Seo, Y. R. Do, K. Kim, M. M. Sung, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 858–865.
- [19] M. J. Biercuk, D. J. Monsma, C. M. Marcus, J. S. Becker, R. G. Gordon, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 2405–2407.
- [20] A. V. Whitney, J. W. Elam, S. Zou, A. V. Zinovev, P. C. Stair, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20522–20528.
- [21] J. Huang, M. Lee, J. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2012**, 30, 01A128.
- [22] W. Lee, F. B. Prinz, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, G125.
- [23] W. Lee, N. P. Dasgupta, O. Trejo, J.-R. Lee, J. Hwang, T. Usui, F. B. Prinz, *Langmuir* **2010**, 26, 6845–6852.
- [24] S. McDonnell, R. C. Longo, O. Seitz, J. B. Ballard, G. Mordi, D. Dick, J. H. G. Owen, J. N. Randall, J. Kim, Y. J. Chabal, K. Cho, R. M. Wallace, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 20250–20259.
- [25] R. C. Longo, S. McDonnell, D. Dick, R. M. Wallace, Y. J. Chabal, J. H. G. Owen, J. B. Ballard, J. N. Randall, K. Cho, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2014**, 32, 03D112.
- [26] A. J. M. Mackus, N. F. W. Thissen, J. J. L. Mulders, P. H. F. Trompenaars, M. A. Verheijen, A. A. Bol, W. M. M. Kessels, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 10788–10796.
- [27] C. Bae, H. J. Shin, J. Moon, M. M. Sung, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1085–1088.
- [28] R. H. A. Has, E. Sahramo, J. Malm, J. Raula, M. Karppinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11252–11253.
- [29] J. Liu, Y. Mao, E. Lan, D. R. Banatao, G. J. Forse, J. Lu, H.-O. Blom, T. O. Yeates, B. Dunn, J. P. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16908–16913.
- [30] Q. Tao, G. Jursich, C. Takoudis, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 192105.
- [31] J. M. P. Alaboson, C.-H. Sham, S. Kewalramani, J. D. Emery, J. E. Johns, A. Deshpande, T. Chien, M. J. Bedzyk, J. W. Elam, M. J. Pellin, M. C. Hersam, *Nano Lett.* **2013**, 13, 5763–5770.
- [32] C. P. Canlas, J. Lu, N. A. Ray, N. A. Grossi-Giordano, S. Lee, J. W. Elam, R. E. Winans, R. P. van Duyne, P. C. Stair, J. M. Notestein, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 1030–1036.
- [33] W. Niu, X. Li, S. K. Karuturi, D. W. Fam, H. Fan, S. Shrestha, L. H. Wong, A. I. Y. Tok, *Nanotechnology* **2015**, 26, 064001.
- [34] X. Meng, X. Q. Yang, X. Sun, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 3589–3615.
- [35] *Nanostructured Catalysts: Selective Oxidations* (Hrsg.: C. Hess, R. Schlögl), RSC, Cambridge, 2011.
- [36] J. Lu, J. W. Elam, P. C. Stair, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 46, 1806–1815.
- [37] J. Lu, P. C. Stair, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2547–2551; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2601–2605.
- [38] J. Lu, B. Fu, M. C. Kung, G. Xiao, J. W. Elam, H. H. Kung, P. C. Stair, *Science* **2012**, 335, 1205–1208.
- [39] X. H. Liang, J. H. Li, M. Yu, C. N. McMurray, J. L. Falconer, A. W. Weimar, *ACS Catal.* **2011**, 1, 1162–1165.
- [40] Z. Shang, R. L. Patel, B. W. Evanko, X. Liang, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10067–10069.
- [41] J. Lu, K.-B. Low, Y. Lei, J. A. Libera, A. Nicholls, P. C. Stair, J. W. Elam, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 1–9.
- [42] M. J. Weber, A. J. M. Mackus, M. A. Verheijen, C. van der Marel, W. M. M. Kessels, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 2973–2977.
- [43] Y. Lei, B. Liu, J. Lu, R. J. Lobo-Lapidus, T. Wu, H. Feng, X. Xia, A. U. Mane, J. A. Libera, J. P. Greeley, J. T. Miller, J. W. Elam, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 3525–3533.
- [44] K. Cao, Q. Zhu, B. Shan, R. Chen, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 1–7.
- [45] G. N. Parsons, in *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials* (Hrsg.: N. Pinna, M. Knez), Wiley-VCH, Weinheim, 2012, S. 271–300.
- [46] M. Knez, in *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials* (Hrsg.: N. Pinna, M. Knez), Wiley-VCH, Weinheim, 2012, S. 301–325.
- [47] M. Kemell, V. Pore, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Vap. Deposition* **2006**, 12, 419–422.
- [48] G.-M. Kim, S.-M. Lee, M. Knez, P. Simon, *Thin Solid Films* **2014**, 562, 291–298.
- [49] F. Li, X. Yao, Z. Wang, W. Xing, W. Jin, J. Huang, Y. Wang, *Nano Lett.* **2012**, 12, 5033–5038.
- [50] G. K. Hyde, S. D. McCullen, S. Jeon, S. M. Stewart, H. Jeon, E. G. Lobo, G. N. Parsons, *Biomed. Mater.* **2009**, 4, 025001.
- [51] F. Li, L. Li, X. Liao, Y. Wang, *J. Membr. Sci.* **2011**, 385–386, 1–9.
- [52] N. Sobel, C. Hess, M. Lukas, A. Spende, B. Stühn, M. E. Toimil-Molares, C. Trautmann, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, 6, 472–479.
- [53] C. Hess in *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications*, Bd. 7 (Hrsg.: J. Reedijk, K. Poepelmeier), Elsevier, Amsterdam 2013, S. 231–245.
- [54] S. Pulinthanathu Sree, J. Dendooven, T. I. Korányi, G. Vanbutsele, K. Houthooft, D. Detavernier, C. Detavernier, J. A. Martens, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, 1, 218–221.

Eingegangen am 22. April 2015
Online veröffentlicht am 5. November 2015