



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 16 379 B4 2006.06.01**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 16 379.4**
(22) Anmeldetag: **10.04.2003**
(43) Offenlegungstag: **04.11.2004**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **01.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 8/42 (2006.01)**
C08L 101/12 (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01)
C08F 14/26 (2006.01)
C08G 79/00 (2006.01)
C23C 14/00 (2006.01)

Innerhalb von drei 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. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24118
Kiel, DE**

(74) Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 24105 Kiel

(72) Erfinder:
**Biswas, Abhjit, Dr., 24143 Kiel, DE; Faupel, Franz,
Prof. Dr., 24226 Heikendorf, DE; Zaporojtchenko,
Vladimir, Dr., 24103 Kiel, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 33 26 376 A1
JP 62-0 61 986 A
**Vysokomol. Soed., Ser. A., 2001, Bd. 43, H. 11,
S. 1993-2000,**
Nanostructured Materials, 2002, S. 97-113;
Nano Letters, 2003, Bd. 3, H. 1, S. 69-73;
Surface Science, 2003, S. 532-535, 300-305;

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Metall-Polymer-Nanokompositen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Metall-Polymer-Nanokompositen gekennzeichnet durch Verdampfen wenigstens eines Metalls und wenigstens eines Polymers im Vakuum (Gasdruck < 10⁻⁴ hPa) und simultane Kondensation des Metall- und des Polymerdampf auf einem Substrat, wobei das Substrat während der Dauer der Kondensation auf Temperaturen im wesentlichen oberhalb 100°C gehalten wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metall-Polymer-Nanokompositen.

[0002] Metall-Polymer-Nanokomposite bestehen aus nanoskaligen, voneinander separierten Metallclustern in einer elektrisch isolierenden Polymermatrix. Der im Prinzip stufenlos einstellbare Anteil des Metallvolumens am Gesamtvolumen des Nanokomposits (Füllungsgrad, „volume filling“) gestattet in weiten Grenzen die Kontrolle der elektromagnetischen Eigenschaften der Metall-Polymer-Nanokomposite.

[0003] Von besonderem Interesse sind u. a. ferromagnetische Metalle als Clustermaterial. Insbesondere aus Clustern mit wenigen Nanometern Durchmesser, in denen jeweils nur die Ausbildung einer einzigen magnetischen Domäne möglich ist, lassen sich Nanokomposite als gut bearbeitbare Werkstoffe erzeugen, die ferromagnetisch sind und dabei nur äußerst geringe Wirbelstromverluste zulassen. Anwendungen solcher Nanokomposite liegen in der Hochfrequenztechnik, etwa bei der Fertigung von Induktoren für Frequenzen im GHz-Bereich, z.B. für Mobiltelefone. Weiteres Anwendungspotenzial liegt in der Herstellung magnetischer Datenspeicher mit sehr hoher Speicherdichte und Haltbarkeit, weil Nanokomposit durch die geeignete Wahl des Matrixpolymers chemisch stabilisiert und die ferromagnetischen Partikel vor Umwelteinflüssen durch die Matrix geschützt werden können.

[0004] Ein im technischen Sinne ideales Nanokomposit für magnetische Zielsetzungen enthält in drei Dimensionen homogen verteilte, grob sphärische Metallpartikel mit einer möglichst eng um einen Sollwert variierenden Durchmesser-Verteilung. Wichtigste Eigenschaft des Komposits ist in diesem Fall, dass die Metallcluster nicht elektrisch leitend miteinander kontaktiert sind. Vor allem darf kein makroskopischer Stromfluss möglich sein, der per Definition an der Perkolationschwelle auftreten könnte. Das gleichzeitige Abzielen auf homogene Nanokomposite mit hohem Füllungsgrad steht dieser Anforderung insofern entgegen, weil die Wahrscheinlichkeit für einen Perkolationskontakt mit der Metallbeladung wächst. Bislang sind Füllungsgrade bis ungefähr 20 % erreichbar ohne dass das Komposit nennenswerte Leitfähigkeit zeigt.

[0005] Weitere Anwendungen für Metall-Polymer-Nanokomposit liegen in der optischen Industrie. So lassen sich etwa Filter oder Linsen mit weitgehend beliebig wählbarem und genau abstimmbarem Brechungsindex erzeugen. Die Einstellung der Brechzahl erfolgt schon während des Herstellungsprozesses u. a. durch die Wahl der Materialien und Mengenverhältnisse und wird ggf. durch thermische Nachbehandlung noch feinjustiert. Da es hier auf die

Leitfähigkeit des Komposits weniger ankommt, werden in der Praxis auch Füllungsgrade bis etwa 50 % realisiert. Dabei kann es z.B. für Fokussierungszwecke vorteilhaft sein, die Metallcluster vorwiegend in Ebenen anzuordnen, so dass das Komposit einen Brechzahlgradienten vorwiegend entlang der Richtung senkrecht zu den Ebenen aufweist (Einführung einer optischen Achse). Auch der gezielte Materialwechsel zwischen verschiedenen Clusterebenen ist eine vorteilhafte Option.

[0006] Nasschemische Verfahren, bei denen die Nanokomposite z.B. aus Polymersuspensionen und Metallsalzlösungen o. ä. durch Entfernen der Lösungsmittel gewonnen werden, sind schon allein wegen des Verbleibs der Lösungsmittel nachteilig. Zudem ist die Kontrolle der Clustergrößenverteilung in engen Grenzen schwierig, und schichtartige Anordnungen wie oben beschrieben lassen sich so kaum erzielen.

Stand der Technik

[0007] Eine Möglichkeit, Metall-Polymer-Nanokomposite ohne Lösungsmittel und mit verbesserten Kontrollmöglichkeiten herzustellen, ist die Abscheidung von Metall- und Polymerdampf aus der Gasphase auf ein Substrat. Unter Vakuumbedingungen (Atmosphärendruck $< 10^{-4}$ hPa und ggf. Schutzgas) werden eines oder mehrere Metalle (z.B. in Form von Drähten) und eines oder mehrere Polymere (z.B. Granulate) thermisch verdampft, und die Dämpfe kondensieren gleichzeitig auf einem Substrat. Durch das gleichzeitige Verdampfen der Monomere und Metalle können Polyimidfilme abgeschieden werden (K. Behnke, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, F. Faupel, „Herstellung von Edelmetallcluster/Polymer-Kompositfilmen durch ein Gasphasen-Abscheidungsverfahren“, in Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, K. Schulte und K. U. Kainer (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 1999, S.549). Zur Begriffsklärung sei hier gesagt, dass es sich beim „Verdampfen“ des Polymers tatsächlich um seine chemische Zersetzung handelt, bei der kovalente Bindungen gebrochen werden. So entstehen niedermolekulare Fragmente, die über ungepaarte Valenzelektronen verfügen und die zunächst in die Gasphase übergehen. Ein solches Gas aus Fragmentradikalen soll unter dem Begriff „Polymerdampf“ verstanden werden. Gleichsam ist auch der Begriff „Kondensation“ des Polymerdampfs nicht im üblichen physikalischen Sinne aufzufassen, sondern vielmehr als eine Repolymerisation auf dem Substrat, bei der eine amorphe Polymermatrix entsteht. Die allgemeinen Grundlagen der Abscheidung von Polymeren aus einer Gasphase sind Stand der Technik (z.B. nachzulesen in W. N. Gill, S. Rogojevic, T. Lu, Low Dielectric Constant Materials for IC Applications, Editors: P. S. Ho, J. Leu, W. W. Lee, Springer Series in Advanced Microelectronics, Springer, Heidelberg, 2003, S. 95).

[0008] In dem Artikel von A. Biswas, Z. Marton, J. Kanzow, J. Kruse, V. Zaporojtchenko und F. Faupel „Controlled Generation of Ni Nanoparticles in the Capping Layers of Teflon AF by Vapor-Phase Tandem Evaporation“ (Nanoletters, 3, 2003, S. 69–73) wird ein Verfahren beschrieben, bei dem konkret unter Hochvakuum Nickel und Teflon AF verdampft und auf einem kohlenstoffbeschichteten Cu-Gitter abgeschieden werden. Neben der gleichzeitigen Kondensation auf dem Substrat werden alternativ Metall- und Polymerdampf auch abwechselnd bereitgestellt („tandem evaporation“), so dass es zur sequenziellen Kondensation und damit zu einer Schichtung im erzeugten Kompositfilm kommt. Metallreiche Lagen wechseln sich hiernach mit reinen Polymerlagen ab. Nach Abschluss der Kondensationsphase wird der Kompositfilm unter Vakuum für 3 bis 4 Stunden bei 220 bis 230°C geheizt, damit die Nickelatome ausreichende Mobilität zur Clusterbildung erhalten. Hierfür sorgt die im Vergleich zum Polymer hohe Kohäsionsenergie des Metalls. Biswas et al. erhalten Clustergrößen von 10–15 nm und einen Füllungsgrad um 1 % bei Simultanverdampfung. Die Tandemverdampfung führt auf grundsätzlich kleinere Cluster, wobei der Füllungsgrad zugleich auf $10 \pm 5 \%$ bis $20 \pm 5 \%$ ansteigt. Der Unterschied wird erklärt mit dem sehr geringen Haftvermögen der Nickelatome auf dem wachsenden Polymer verglichen mit dem auf einer metallischen Schicht beim Tandemverfahren.

[0009] Ganz allgemein ist heute das Tempern („annealing“) nach der Herstellung des Metall-Polymer-Nanokomposits zur Optimierung der Clustergrößenverteilung und zur Homogenisierung der Partikelverteilung in der Matrix oftmals noch notwendig zur Anpassung des Materials an die gewünschten Anwendungen. Dies betrifft insbesondere magnetische Nanokomposite, die manchmal während des Temperns zusätzlich einem externen magnetischen Feld ausgesetzt werden, um magnetische Ausrichtungen zu erzwingen. Doch besonders bei großindustriellen Prozessen, etwa bei der Massenfertigung von Bauteilen, wird eine solche Nachbehandlung zu einer bedeutenden Kostenbelastung durch ihren Energie- und vor allem durch ihren Zeitbedarf.

[0010] Es ist zwar bereits durch die DE 33 26 376 ein Verfahren zum Erzeugen von Glimmpolymerisationschichten beschrieben, bei dem aus einem vorbeistreichenden Gasstrom Glimmentladung eine Polymerschicht aus dem Substrat abgeschieden wird. Dabei jedoch sollen chemisch stabile Schichten, insbesondere in Dünnschichttechnologie realisiert werden. Als Substrat wird insbesondere Halbleitermaterial verwandt, das als Düsenträger für einen Tintenstrahldrucker dienen kann, der mit Monomeren, die von sich aus nicht zur Polymerisation neigen, beschichtet werden soll.

[0011] Aufgabe der Erfindung ist das Erzeugen einer Metall-Polymer-Nanokompositschicht auf einem Träger, wobei die Metallatome in homogener Verteilung gut mit dem Polymer haften. Die Aufgabe der Erfindung wird durch den Hauptanspruch gelöst, wobei das in der Technik allgemein verbreitete Vorurteil, dass sich Metaldämpfe auf um so kälteren Substraten besser ablageren, überwunden wird.

[0012] Die Aufgabe wird gelöst durch Verdampfen wenigstens eines Metalls und wenigstens eines Polymeres im Vakuum (Gasdruck $< 10^{-4}$ hPa) und simultane Kondensation von Metall- und Polymerdampf auf einem Substrat, wobei das Substrat während der Dauer der Kondensation auf Temperaturen im Wesentlichen oberhalb 100°C gehalten wird. Die Unteransprüche geben vorteilhafte Ausgestaltungen an.

[0013] Die Erfindung bildet den vom Stand der Technik vorgezeichneten Weg der simultanen Verdampfung und Kondensation von Metall und Polymer in unerwarteter Weise fort.

[0014] Der geringen Haftung von Metallatomen auf einem Polymersubstrat, die für die niedrigen Füllungsgrade hauptverantwortlich ist, wird nach dem Stand der Technik durch eine Kühlung des Substrats begegnet. Es ist bekannt, dass das Auftreffen der Metallatome zu einer erheblichen Erwärmung des Substrats (ca. 70 °C, „hot landing“) führt, die man mittels Kühlvorrichtungen kompensiert, um die Rückkehrwahrscheinlichkeit des Metalls in die Gasphase zu verringern.

[0015] Wenn aber gleichzeitig mit Metallatomen auch radikale Polymerfragmente auf das Substrat gelangen, kann eine erhöhte Substrattemperatur (> 100 °C) dafür sorgen, dass diese Fragmente höhere Mobilität auf der Substratoberfläche besitzen und nicht sofort und/oder nicht vollständig repolymerisieren. Dadurch werden auf der Polymeroberfläche zusätzliche Nukleationszentren für die eintreffenden Metallatome bereitgestellt, an denen diese haften bleiben.

[0016] Darüber hinaus bilden sich bereits während des Kondensationsvorgangs sphärische Metallcluster mit relativ einheitlichem Durchmesser, was eine Nachbehandlung überflüssig macht.

[0017] Auch soweit bislang das Tempern in einem externen Feld zweckmäßig war, ist das Applizieren eines Feldes während des Kondensationsprozesses ohne weiteres mit vergleichbaren Ergebnissen möglich.

[0018] Beispielsweise konnte mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Silber-Teflon-Nanokomposit (80 nm dick) mit einem Füllungsgrad von ca. 10 % und Clustergrößen zwischen 5 und 7 nm für 80 % der Cluster realisiert werden. Mit Blick auf ferromagnetische Anwendungen wurde zudem eine Legierung, $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$, verdampft und in einer Teflonmatrix deponiert. Das erzeugte Komposit (100 nm dick) zeigte einen Füllungsgrad von ca. 15 % sowie Clustergrößen zwischen 6 und 8 nm für 75 % der Cluster. Die Zusammensetzung der Cluster wurde später mit Röntgenspektroskopie zu $\text{Fe}_{59,42}\text{Ni}_{29,28}\text{Co}_{11,30}$ abgeschätzt, was seine Ursache in den verschiedenen Dampfdrücken der drei Atomsorten haben dürfte.

[0019] Bei den genannten Beispielen wurden Verdampfungsraten für Metall und Polymer sowie die Substrattemperatur regeltechnisch konstant gehalten. In vielen Fällen sind jedoch andere Zeitverläufe dieser Größen vorteilhaft, z.B. zum Herstellen einer Schichtstruktur mit dem Tandemverfahren, d.h. mit abwechselnder Verdampfung von Metall und Polymer. Auch das gleichzeitige Verdampfen mehrerer elementarer Metalle mit jeweils eigenem Zeitverhalten der Verdampfungsrate ist eine vorteilhafte Variante, wenn es z.B. darum geht, Legierungscluster präziser Zusammensetzung in situ zu erzeugen. Zur Berücksichtigung unterschiedlicher Haftvermögen verschiedener Metalle auf dem beheizten Substrat erscheint es außerdem hilfreich, eine Temperaturanpassung des Substrats während der Kondensationsphase vorzunehmen. Insgesamt eröffnen zeitlich variable Verdampfungsraten und Substrattemperatur einen ggf. hochdimensionalen Parameterraum, in dem es lokale Optima aufzufinden gilt.

[0020] Grundsätzlich kommen fast alle Metalle als Clustermaterialien in Nanokompositen in Frage. Bevorzugt werden oft reine Elementmetalle verwendet, insbesondere Edelmetalle, schon wegen ihrer chemischen Stabilität zur Vermeidung von Alterung. Für magnetische Anwendungen ist es vorteilhaft, wenn mindestens eines der verdampften Metalle ein ferromagnetisches Elementmetall ist, also Eisen, Kobalt oder Nickel. Es können aber ebenso Legierungen eingesetzt werden, vorzugsweise solche, die wenigstens eines der zuvor genannten Elemente enthalten. Besonders zu bevorzugen sind in diesem Zusammenhang ternäre Legierungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}$ aufgrund ihrer hervorragenden magnetischen Eigenschaften.

[0021] Die Polymermatrix selbst kann aus einer Vielzahl von Polymeren bestehen, die sich zur Abscheidung aus der Gasphase eignen. Zu bevorzugen sind hier fluorhaltige Polymere, deren chemische Stabilität sich auf die Nanokomposite überträgt, insbesondere Tetrafluorethylene wie Teflon® oder Teflon

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metall-Polymer-Nanokompositen gekennzeichnet durch Verdampfen wenigstens eines Metalls und wenigstens eines Polymers im Vakuum (Gasdruck $< 10^{-4}$ hPa) und simultane Kondensation des Metall- und des Polymerdampf auf einem Substrat, wobei das Substrat während der Dauer der Kondensation auf Temperaturen im wesentlichen oberhalb 100°C gehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Substrats während der Kondensation des Metall- und des Polymerdampf einem vorgegebenen zeitlichen Verlauf folgend geregelt wird.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfungsrate des wenigstens einen Metalls einem vorgegebenen zeitlichen Verlauf folgend geregelt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Metall ein Elementmetall, insbesondere eines der ferromagnetischen Elemente Eisen, Kobalt oder Nickel oder ein Edelmetall, ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Metall eine Legierung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung wenigstens eines der Elemente Eisen, Kobalt oder Nickel enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung eine ternäre Legierung der Zusammensetzung $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}$ ist.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, die Verdampfungsrate des wenigstens einen Polymers einem vorgegebenen zeitlichen Verlauf folgend geregelt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Polymer gebundene Fluoratome enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein Tetrafluorethylen ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 3 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der vorgegebene zeitliche Verlauf durch das Konstanthalten eines bestimmten Wertes für die Dauer der Kondensa-

tion von Metall- und Polymerdampf definiert ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen