

CVD levert speciale materialen met bijzondere eigenschappen

Met hun jodideproces legden de Nederlandse onderzoekers Van Arkel, De Boer en Fast al in de jaren twintig de basis voor het hedendaagse Chemische Vorming uit Damp (CVD)-proces. Het proces wordt gebruikt om dekragen aan te brengen, complete produkten te maken of om poeders te bereiden. Door de juiste condities te kiezen, is het met de CVD-techniek mogelijk materialen te maken met eigenschappen die van te voren zijn gedefinieerd. Hoge materiaaleisen stellen CVD voor nieuwe uitdagingen.

Joop Schoonman en Paul van der Put

Voor de bereiding van materialen onder milde condities, wordt vaak gebruik gemaakt van fysische of chemische gasfasedepositietechnieken, waarbij het materiaal ontstaat in de gasfase. Een belangrijke gasfasedepositietechniek is Chemische Vorming uit Damp (Chemical Vapour Deposition, CVD). Met behulp van deze techniek, die sinds zo'n dertig jaar sterk in de belangstelling staat, is het mogelijk nieuwe en verbeterde materialen onder vaak zeer milde omstandigheden te bereiden.

Al zo'n honderd jaar gelden werden de voorlopers van de CVD-techniek ontwikkeld. Hiertoe behoren bijvoorbeeld de produktie van gasroet door het 'branden' van aardgas, de afzetting van een laagje koolstof op de kwetsbare kooldraden van gloeilampen, in de beginperiode van de gloeilampenindustrie, en de afzetting van hoogsmeltende metalen als molybdeen, niobium, tantaal, titanium en zirconium uit hun vluchtige halogeenvbindingen [1,2].

Daarna ontwikkelde Langmuir een methode om zeer zuiver wolfram in een afgesloten glazen kolf te bereiden door een kou-

Prof. dr. J. Schoonman is hoogleraar toegepaste anorganische chemie en drs. P.J. van der Put is universitair hoofddocent. Beiden zijn werkzaam aan de TU Delft bij de groep 'Toegepaste Anorganische Chemie'.

VAN ARKEL SYMPOSIUM

Prof. dr. A.E. van Arkel (1883-1976) werd in 1934 benoemd tot hoogleraar Anorganische en Fysische Chemie aan de Universiteit van Leiden. Met deze benoeming kwam een veelzijdig man van het Natuurkundig Laboratorium van de NV Philips te Eindhoven naar de Leidse Universiteit.

Van Arkel promoveerde in 1920 bij H.R. Kruyt op het proefschrift 'Uitmokkingssnelheid van het Seleen Sol'. Vervolgens kwam hij na een kort assistentschap in de farmacologie in 1921 op het Natuurkundig Laboratorium. Onderzoek aan de rekristallisatie van wolfram pakte hij zeer fundamenteel aan door zeer zuiver wolfram uit de gasfase te maken. Deze methode leidde tot de bereiding van vele zuivere, buigbare metalen.

Tegelijkertijd ontwikkelde hij nieuwe inzichten waarbij het mogelijk werd semikwantitatief verband te leggen tussen fysische en chemische eigenschappen, gebaseerd op een eenvoudig ionogeen model. Samen met zijn jongere collega J.H. de Boer, publiceerde hij in 1930 het boek 'Chemische binding als electrostatisch verschijnsel', waarin de auteurs aantonen hoe allerlei verschijnselen in de anorganische chemie inderdaad op verbluffend eenvoudige wijze te begrijpen zijn. Al spoedig verscheen een Duitse (1931) en een Franse (1936) vertaling. Een Engelse uitgave kwam na de tweede wereldoorlog tot stand. Het middelbaar onderwijs blies hij nieuw leven in met het 'Leerboek der scheikunde gegrond op atoom model en periodiek systeem'. Dit boek dat hij samen met H.G.S. Snijder schreef, verscheen in 1936. Met zijn komst naar Leiden veranderde ook het universitaire onderwijs in de chemie drastisch. Hij voerde onder meer het vak röntgenanalyse in. Professor van Arkel was een gedreven docent, die zijn leerlingen vaak op zijn studeerkamer uitnodigde waarbij het gesprek soms tot diep in de nacht duurde.

In 1961 verscheen een zeer uitgebreide versie van 'Moleculen en Kristallen', die voornamelijk handelt over oxiden en de kation-kation binding veel aandacht krijgt. Een overzicht van verbindingen waarin de anion-anion binding een belangrijke rol speelt, heeft hij slechts in concept kunnen voortbrengen. Maatschappelijk was hij ook zeer actief. In 1940 nam hij onmiddellijk deel aan het verzet tegen de bezetter, werd daardoor al spoedig ontslagen en moest op verschillende plaatsen onderduiken. Later was hij o.m. rector van de Leidse Universiteit en adviseur van internationale bedrijven.

dr. D.J.W. IJdo ●

Symposium

Op 19 november a.s. houdt de universiteit van Leiden een symposium ter gelegenheid van de honderdste geboortedag van Anton van Arkel. Het thema is 'moleculen en kristallen'. Tijdens het symposium spreken Prof. dr. G. Blasse (ladingsoverdracht in vaste stoffen), Dr. D.M. de Leeuw (non-stoichiometrie en supergeleiding), Prof. dr. E.J. Baerends (chemische binding toen en nu) en Prof. dr. J. Schoonman (Van jodideproces tot CVD). In het Chemisch Magazine alvast een voorproefje met de lezing van Schoonman onder de titel 'CVD levert speciale materialen met bijzondere eigenschappen'.

de wolfram stroomdraad met chloorgas te laten reageren [3]. Hierbij ontstaat het vluchtige wolframhexachloride, dat vervolgens aan een hete wolfram stroomdraad ontleeft onder vorming van wolfram en chloor. Het chloor reageert weer met de koude wolframdraad en verzorgt zo het transport van wolfram via de gasfase. Vervolgens ontdekte *Koref* dat de diameter van een éénkristallijne wolframdraad sterk toenam door die te verhitten in WCl_6 damp in aanwezigheid van waterstof, terwijl bovendien onder bepaalde omstandigheden ductiele afzettingen werden verkregen.

Van Arkel combineerde in zijn Philips tijd beide technieken voor de bereiding van éénkristallijne staafjes van wolfram voor röntgendiffractie-onderzoek [5]. Van Arkel en De Boer samen legden uiteindelijk de basis voor *het CVD-proces in een gesloten systeem* met hun bereiding van zuivere metalen uit vluchtige jodiden [6, 7]. In de literatuur staat dit proces bekend als *het Van Arkel-proces* en *het De Boer-proces*, maar doorgaans wordt het aangeduid met *het Jodideproces*. De huidige halogeenlamp is het logische gevolg van dit raffinageproces en werkt volgens hetzelfde principe.

De charmes van het jodideproces. Met behulp van het jodideproces kunnen metalen op eenvoudige wijze in compacte toestand, als staafjes, worden verkregen. Het metaalpoeder wordt met een kleine hoeveelheid jodium in een vat van pyrexglas gebracht, waarin twee wolfraamelektrodes zijn gesmolten. Tussen deze elektrodes is een zeer

dunne zirconiumdraad gespannen, die elektrisch kan worden verhit tot een temperatuur van 1200°C . Nadat het vat dichtgesmolten is, wordt het verhit tot 500°C . Bij deze temperatuur reageert het metaal met het jodium tot het vluchtige metaaljodide, dat aan de gloeiende draad weer in metaal en jodium ontleeft. Het vrijkomende jodium reageert vervolgens opnieuw met het metaalpoeder, maar het vrijgekomen metaal blijft op de draad achter en de draad groeit aan tot een staafje.

Omdat jodium steeds wordt hergebruikt is er weinig van deze stof nodig. Slechts vijftien gram jodium is voldoende voor de bereiding van tweehonderd gram niobium, vierhonderd gram tantaal, of duizend gram chroom. Jodium verdient de voorkeur boven fluor, broom of chloor omdat het reageert met de meeste elementen tot jodiden die in tegenstelling tot fluoriden, bromiden of chloriden, een matige stabiliteit bezitten in de gasfase en gemakkelijk ontleden bij hoge temperatuur. Bovendien reageert jodium niet direct met de meeste oxiden. Het jodideproces leidt tot de bereiding van ductiele, makkelijk te bewerken, vaak éénkristallijne zeer zuivere metalen, omdat zuurstof, stikstof en koolstof uit het poeder niet worden getransporteerd. Het zijn deze verontreinigingen die het ductiele karakter van metalen sterk negatief beïnvloeden.

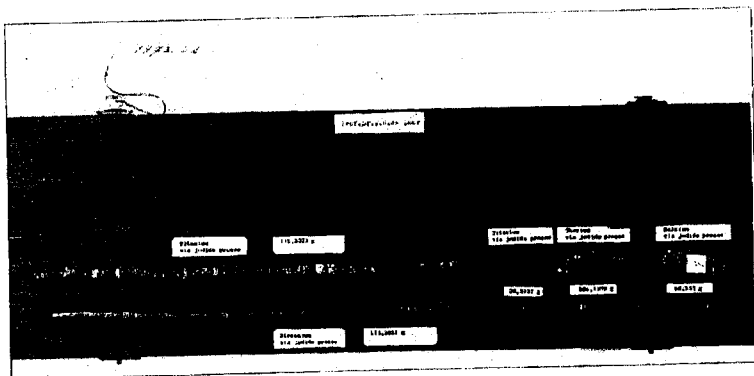
Gedurende 15 jaar hebben de Verenigde Staten zeer zuiver 'jodide-zirconium' geïmporteerd. Men gebruikte het daar in radio- en zendbuizen, omdat het materiaal grote hoeveelheden gas kan oplossen en daardoor het vacuüm verbetert. De bezetting van ons land maakte in 1940 een einde aan deze export. Het Amerikaanse bedrijf Foote Mineral Company begon toen met de productie van zuiver zirconium.

CVD maak materiaalveredeling mogelijk. Het jodideproces gaf de aanzet tot de ontwikkeling van CVD-processen. Dat gebeurde vooral in en na de Tweede Wereldoorlog, toen de vraag naar zeer speciale materialen met bijzondere eigenschappen groot was. CVD is vooral bekend geworden door het gebruik ervan bij de synthese van halfgeleideronderdelen voor elektronische schakelingen. In feite heeft de CVD-techniek de basis gevormd voor wat wel aangeduid wordt als het siliciumtijdperk.

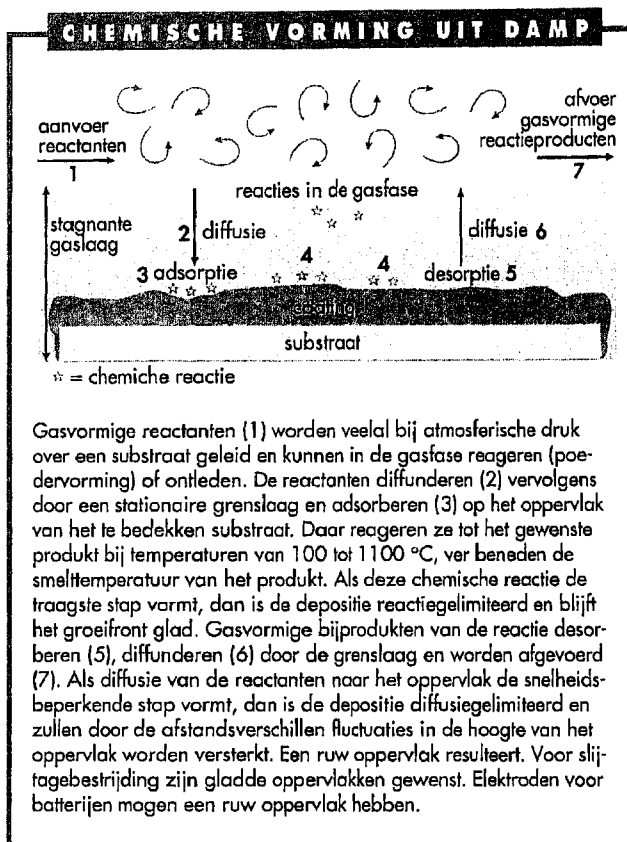
De CVD-techniek heeft zich in rap tempo ontwikkeld en wordt heden ten dage op grote schaal toegepast om keramische deklagen aan te brengen, om twee-dimensionale halfgeleidersuperstructuren op nanoschaal te maken, om ultrafijne poederdeeltjes te bereiden en om bijzondere producten, zoals een veer van borium, te fabriceren.

Het gebruik van gasvormige reactanten

JODIDE METALEN



Staafjes, in ductiele vorm, van de metalen titanium, zirconium, hafnium en thorium, bereid volgens het jodideproces. In 1974 heeft de weduwe van de in 1971 overleden Professor Dr. J.H. de Boer, mevrouw E.A. de Boer-Malcolm Swanson, de hierboven afgebeelde staafjes geschonken aan het Teylers Museum te Haarlem. De grote zuiverheid van de 'jodide-metalen' is van ongekend belang geweest voor de elektronische en de nucleaire industrie en voor de lucht- en ruimtevaart. Zuiver zirconium en hafnium werden bijvoorbeeld door vice-admiraal H.G. Rickover gebruikt in de nucleaire onderzeeër 'Nautilus'. (foto: Teylers museum, Haarlem)



maakt een uitzonderlijke mate van produkt-beheersing mogelijk. De samenstelling, de microstructuur en de eigenschappen van het produkt van de CVD reactie zijn nauwkeurig te sturen en daarom wordt CVD steeds meer gebruikt bij materiaalveredeling. Het resulteert in een laminaire composiet, een produkt waarin aantrekkelijke eigenschappen van twee materialen zijn gecombineerd in één materiaal. Metalen zijn vaak taai en sterk maar ook zacht en chemisch kwetsbaar. Keramiek is corrosievast en slijtvast maar nog steeds bros. Een keramische deklaag op een metalen ondergrond combineert de gunstige eigenschappen van beide categorieën materialen.

Verskillende varianten van de CVD-techniek.

In het CVD-proces zijn de wijze van activeren, de aard van de reactantgassen, het type reactor of type reactie te variëren. Het leidt tot vele vormen van CVD-technieken. Veel varianten zijn gericht op verlaging van de depositietemperatuur, zodat een breed scala van substraten geschikt wordt voor bedekking.

De grote flexibiliteit in de procescondities heeft tot opmerkelijke nieuwe processen en produkten geleid:

●Chemical Vapour Infiltration (CVI),

Poreus keramiek is sterk in opkomst en wordt bijvoorbeeld gebruikt voor kerami-

sche lage-NO_x branderplaten en keramische membranen. Ter verbetering van de mechanische eigenschappen van poreuze keramische vormstukken en voor de bereiding van dichte composieten is CVI ontwikkeld. Depositie van een dunne laag vindt nu plaats in de poriën onder condities, waarbij de oppervlaktereactie snelheidsbepalend is. Hiermee is een goede indringing van de reactanten in de poreuze structuur gegarandeerd. Het gevolg is wel dat de depositiesnelheden laag zijn. Het aanbrengen van druk en temperatuurgradiënten over het poreuze substraat lijkt het proces te verbeteren. Volledige dichtgroei van de poriën leidt tot nieuwe composietstructuren.

●Particle Precipitation aided CVD (PP-CVD),

Zeer kleine aerosoldeeltjes voor keramische processen zijn in de industriële praktijk vrijwel alleen te maken uit de gasfase. Een geringe deeltjesgrootte bevordert het sinteren van covalente technische keramiek. Met laser-CVD zijn nanoschaal deeltjes te bereiden. Door combinatie van deeltjesvorming in de gasfase en deklaagvorming op een gekoeld substraat ontwikkelde de groep 'Toegepaste Anorganische Chemie' van de TU Delft een ultra snelle vorm van CVD, de PP-CVD. Hiermee kunnen deklagen worden samengesteld met een variabele porositeit, die eenvoudig is in te stellen door de depositieprocescondities te variëren. Door te spelen met poeder- en gasfasedepositie in verschillende verhoudingen is zelfs in een enkele processtap een ingewikkeld dicht nanocomposiet te vormen. In dit proces wordt in feite een thermoforetisch effect gecombineerd met CVI.

Met PP-CVD is het mogelijk gebleken poreuze of dichte lagen aan te brengen op poreuze substraten. Daardoor is deze techniek in principe geschikt om in een enkele processtap, door variatie van de condities, hogetemperatuur keramische brandstofcellen te deponeren. Het door Westinghouse ontwikkelde tijdrovende en dure EVD proces voor brandstofcelcomponenten is dan niet meer nodig.

●Fluidized Bed CVD (FB-CVD)

Voor de bereiding van nieuwe katalysator-dragers en voor de verbetering van de hechtingseigenschappen van keramische poeders voor de bereiding van metaalmatrixcomposieten werd een CVD proces in een wervelbed reactor ontwikkeld. Door deeltjes van voldoende grote afmetingen te fluidiseren in een CVD reactor zijn ze te voorzien van een homogene keramische coating. Ook de omzetting van grafiet in siliciumcarbide met behoud van porositeit is gerealiseerd. Hiermee komen nieuwe mogelijkheden in de katalyse binnen bereik.

Literatuur

1. J.W. Aylsworth, U.S. Patent 553,296, January 21, 1896.
 2. A. De Laityguine, U.S. Patent 575,002, January 12, 1897.
 3. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 37 (1915) 1139.
 4. F. Koref, Z. Elektrochem. 28 (1922) 511.
 5. A.E. van Arkel, Physica, 3 (1923) 76.
 6. A.E. van Arkel en J.H. de Boer, U.S. Patent, 1,671,213, May 29, 1928.
 7. A.E. van Arkel en J.H. de Boer, Z. anorg. allgem. Chem. 148 (1925) 345.
- Algemene literatuur
8. P.J.M. van der Straten en G. Verspui, Chemical Vapour Deposition of wear-resistant coatings on tool steel. Philips Techn. Rev. 40 (1982) 204-210.
 9. P. J van der Put, Meer doen met minder: Chemische Vorming uit Damp. Chemisch Magazine, februari 1988, 131-134.
 10. K.E. Spear en J.O. Carlsson, Chemical Vapour Deposition in the 21st Century. Interface 2 (1993) 3947.

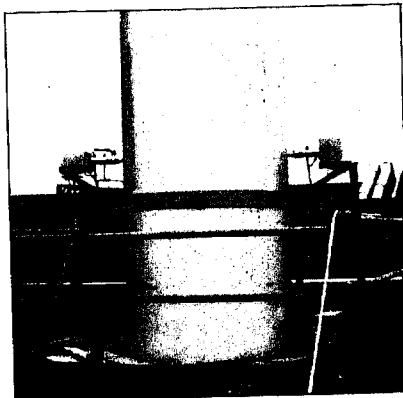
CVD heeft nog heel wat in petto. Nieuwe materialen met CVD? Recent werd in het Chemisch Magazine (september 1993) al over synthetisch diamant gerapporteerd. Diamant is vanwege een aantal bijzondere eigenschappen op weg om één van de belangrijke keramische materialen te worden. In zijn hardheid is diamant recent ingehaald door β - C_3N_4 . Dit hexagonale koolstofnitride is volgens berekeningen van fysici van de Universiteit van Californië te Berkeley harder dan diamant. Onderzoekers van de Northwestern Universiteit in Illinois bleken in staat een uiterst dunne film van dit materiaal te maken met reactief sputteren. Hier ligt een grote uitdaging voor CVD.

Wat zijn nu de vooruitzichten voor CVD? Het antwoord is eenvoudig. Het oppervlak bepaalt de eigenschappen van een materiaal en daardoor zal het belang van CVD als oppervlaktetechniek alleen nog maar toenemen. CVD is meer doen met minder. ●

ER IS NU EEN BETERE!

De onderhoudsvrije INSITU analyser
werkend volgens het DOAS principe.

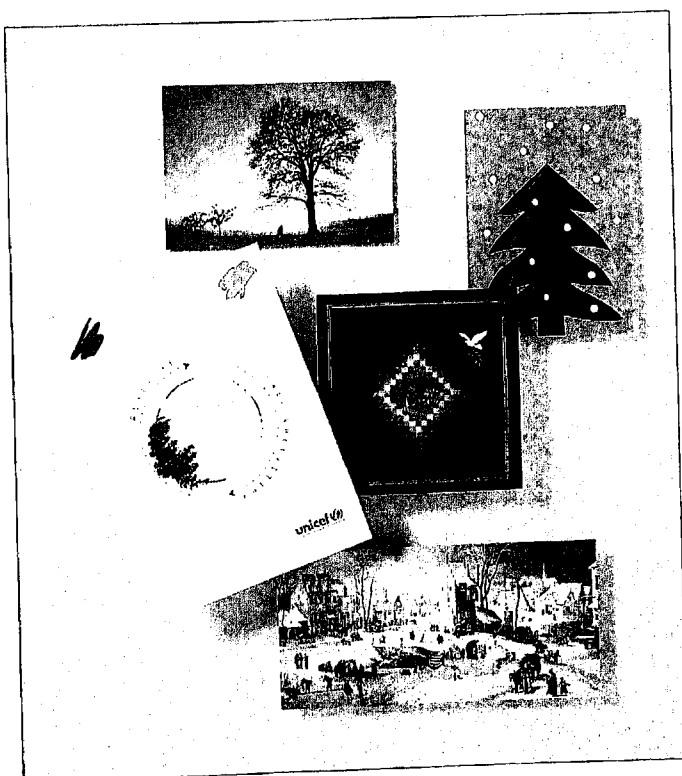
- *Dwars door het kanaal meting
- *Voor 35 gas componenten geschikt
- *Nauwkeurig
- *Betrouwbaar
- *Onderhoudsvrij
- *Multi-component
- *Snelle responstijd
- *Op afstand te controleren
- *Grote gevoeligheid



Environment Control B.V.
Postbus 8, Zuidbuurtseweg 42
2380 AA Zoeterwoude-Dorp
Telefoon 01715-9308*



Uw wenskaarten worden dit jaar extra gewaardeerd



Stuur dit jaar UNICEF wenskaarten en geschenken naar uw relaties. De UNICEF Business Collection biedt een ruime keuze aan ontwerpen en heeft ook voor uw bedrijf een passende kaart.

Een wenskaart of een geschenk-artikel van UNICEF zal door uw relaties zeer gewaardeerd worden. U maakt er bovendien vele kinderen blij mee, want de volledige netto opbrengst gaat naar de hulpprogramma's van UNICEF.

unicef 

Bel daarom vandaag nog

070-3339300

voor de gratis catalogus

'UNICEF Business Collection 1993'.