

Die Bedeutung der Dünnschichttechnologie lässt sich vor allem am Erfolg einer ihrer Produktklassen illustrieren: den laseroptischen Datenträgern Audio-CD und CD-ROM. Dem Markterfolg ging eine stürmische technische Entwicklung voraus, in der die Ingenieurwissenschaft ein neues Verhältnis zu Werkstoffen entwickelte: Gewünschte Materialeigenschaften, bisher in erster Linie als ein Ergebnis chemischer Prozesse betrachtet, liessen sich nun mit Hilfe der Physik über die Mikrostruktur des Materials realisieren.

Charakterrollen

Werkstoffeigenschaften durch Materialstruktur Von Volker Buck und Horst Ehrich

Immer häufiger fordert die sich rasant wandelnde Technologie nicht nur Werkstoffe mit spezifischen Eigenschaften, sondern auch mit spezifischen Eigenschaftskombinationen. So kann die Oberfläche eines Werkstückes gezielt modifiziert werden: Man versieht sie mit einer sehr dünnen Materialschicht. Häufig sind schon Schichtdicken im Mikrometer- (μm -)Bereich oder sogar darunter ausreichend, um einem Grundwerkstoff ein völlig neues Oberflächenverhalten zu verleihen.

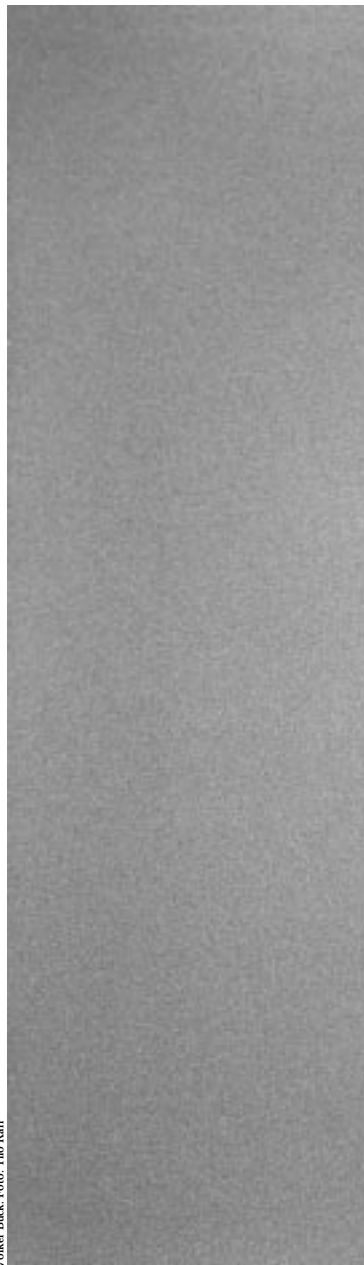
Solche Techniken werden unter dem Begriff *Dünnschichttechnologie* zusammengefasst. Das historisch bekannteste Beispiel ist die Herstellung eines Spiegels: Auf das Grundmaterial aus Glas oder Kunststoff wird eine dünne Metallschicht von etwa $0,1 \mu\text{m}$ aufgetragen, die der Oberfläche völlig neue optische Eigenschaften verleiht. Die Herstellung ist zudem einfach – gegenüber der Her-

stellung eines Spiegels aus massivem Metall. Aber nicht nur Spiegel, sondern auch Entspiegelungen sind inzwischen von praktischem Interesse.

Entdeckt wurden diese Materialeigenschaften 1934 in Göttingen, wo ein Doktorand bei der Untersuchung optischer Eigenschaften spezieller Schichten feststellte, dass die Transparenz des beschichteten Substrats besser war als die des unbeschichteten [1]. Es wird kolportiert, er habe die Messung mehrfach wiederholt, bevor er das zunächst unverständliche Ergebnis seinem Doktorvater R. W. Pohl – einem der großen Pioniere der Festkörperphysik – berichtet hat. Die Deutung dieses Effekts als Interferenz führte jedoch schließlich zu einem Durchbruch in der Optik: Viellinsige Objektive etwa wären ohne Entspiegelung nicht realisierbar.

Produkte der Dünnschichttechnologie begegnen uns täglich, ohne

Volker Buck, Foto: Tib. Kurt



dass die meisten von uns dies auch erkennen. Wie umfassend inzwischen die Dünnschichttechnologie in unseren Alltag eingezogen ist, zeigt eine Reihe von ausgewählten Produktbeispielen in Abbildung (1). Der Grund für den Erfolg der Dünnschichttechnologie ist einleuchtend: Bei jedem Produkt ergeben sich aus der Funktion heraus in der Regel mehrere – bisweilen komplementär erscheinende – Anforderungen an die verwendeten Materialien. Werkzeuge sollen beispielsweise sowohl hart als auch zäh sein – es gibt aber keinen Werkstoff der als solcher diese Bedingung erfüllt. Bei genauerer Betrachtung der Anforderungen kann sich jedoch beispielsweise ergeben, dass nur das Volumen zäh und nur die Oberfläche hart sein müssen. Dieses ist offensichtlich durch Beschichtung eines zähen Grundwerkstoffs mit einer harten Deckschicht zu erreichen. Solche unterschiedlichen Anforderungen an Volumen- und Oberflächeneigenschaften findet man häufig, es ist dann Aufgabe der Dünnschichttechnologie, einem vorgegebenen Volumenmaterial durch eine Oberflächenschicht bessere oder sogar neue Eigenschaften zu verleihen. Die in Abbildung (1) gezeigten Produkte vermitteln einen Eindruck über den umfassenden Einsatzbereich der Dünnschichttechnologie. Dieser erfasst praktisch

alle Industriezweige von der Optik über die Datenträger- und Verpackungindustrie bis zum Maschinenbau.

In der industriellen Praxis sind die von chemischen Prozessen ausgehenden Beschichtungsverfahren am stärksten verbreitet. Am bekanntesten sind das Lackieren oder die galvanische Beschichtungstechnik, bei der die Oberflächenbeschichtung in galvanischen Bädern mittels einer elektrochemischen Reaktion aufgebracht wird. Eine bekannte Anwendung der Galvanotechnik ist die Verchromung von Werkstücken aus Stahl, um eine Korrosion dieses Metalls zu verhindern und diesem gleichzeitig ein dekoratives Aussehen zu verleihen. Sowohl bezüglich der Grund- wie der Schichtmaterialien sind dieser Technik jedoch enge Grenzen gesetzt.

In den letzten Jahren haben sich zur Aufbringung dünner Schichten auf Oberflächen zunehmend die sogenannten PVD- (*Physical Vapor Deposition*) und CVD-Verfahren (*Chemical Vapor Deposition*) durchgesetzt. Dies sind Verfahren, bei denen die Oberflächenbeschichtung durch Kondensation von Materialdämpfen auf Oberflächen erfolgt. Trotz ihres relativ großen apparativen Aufwandes beginnen diese Techniken, etablierte Verfahren wie die Galvanotechnik zu verdrängen. Die Gründe hierfür liegen einmal in

der Vielfältigkeit der bei PVD-Prozessen kombinierbaren Grund- und Oberflächenmaterialien, der praktisch keine Grenzen gesetzt sind. Zum anderen sind insbesondere die PVD-Prozesse umweltverträglich, erfordern also im Gegensatz zur Galvanotechnik keine nachgeschalteten Entsorgungsprozesse. Gerade letztere haben die Galvanotechnik so verteuert, dass auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ein Ersatz der Galvanotechnik durch PVD- bzw. CVD-Verfahren interessant wurde.

Die PVD- und CVD-Verfahren sind im Begriff, die gesamte Oberflächentechnik zu revolutionieren. Ständig werden neue Verfahren entwickelt oder bestehende im Hinblick auf neue Anwendungsbereiche weiter ausgebaut. Ein Ende dieser rapiden technischen Entwicklung ist nicht in Sicht.

Ein äußerst interessanter Aspekt dieser Verfahren besteht darin, neue Materialien mit bisher unbekanntenen Eigenschaften zu erzeugen. Als Beschichtungsmaterial können diese Materialien den Werkstücken völlig neue Eigenschaften verleihen. Darüber hinaus ist es aber auch möglich, diese neuen Werkstoffe als eigenständiges Material zu nutzen. Insbesondere auch unter diesem Gesichtspunkt ist die Dünnschichttechnologie heute ein fester Bestandteil des großen und vielschichtigen Bereichs *Materialwissenschaften*.

Die moderne Beschichtungstechnik kann daher als Schlüsseltechnologie bezeichnet werden, deren Beherrschung für die Konkurrenzfähigkeit eines Industrielandes von ausschlaggebender Bedeutung ist.

PVD-Verfahren: Aufdampfen

Das klassische PVD-Verfahren ist die Aufdampftechnik, deren Wirkungsweise schematisch in Abbildung (2) dargestellt ist: Das zu beschichtende Werkstück (Substrat, c) und das aufzubringende Schichtmaterial (b) befinden sich in einer Vakuumkammer, in der ein Vakuum von typischerweise kleiner als 10^{-4} mbar (dies ist ein Zehnmillionstel des Atmosphärendrucks) aufrechterhalten wird. Das Schichtmaterial befindet sich in einem beheizbaren Tiegel aus hochschmelzendem Material (a). Dieser Tiegel wird auf eine so hohe Temperatur gebracht, dass das darin befindliche Schichtmaterial (b) verdampft, hierzu sind oft Temperaturen von weit über $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ notwendig. Dieser Teil der Anordnung wird als Verdampfungsquelle bezeichnet.

Das verdampfende Material breitet sich im Vakuumbehälter aus und kondensiert auf der Oberfläche des zu beschichtenden Werkstücks (c). Das Vakuum ermöglicht dabei eine ungestörte Ausbreitung des Dampfes zum Substrat und verhindert

gleichzeitig eine chemische Reaktion des Dampfes und der Materialschmelze mit der Luft.

Abbildung (2) verdeutlicht jedoch auch einen generellen Nachteil vieler PVD-Verfahren: Wegen der geradlinigen Ausbreitung des Dampfes von der Dampfquelle zum Substrat wird nur die der Quelle zugewandte Oberfläche beschichtet.

Nicht senkrecht zur Quelle angeordnete Oberflächen werden entsprechend ihrer Neigung dünner beschichtet. Zur Gewährleistung einer allseitigen gleichmäßigen Beschichtung müssen beliebig geformte Körper während des Beschichtungs Vorgangs rotierend bewegt werden. Sehr schwierig oder sogar unmöglich ist die Beschichtung bestimmter Geometrien wie etwa von Durchbohrungen.

Diese klassische Aufdampftechnik hat den weiteren Nachteil, dass die Energie der auf der Substratoberfläche kondensierenden Dampfteilchen gering ist und nur in engen Grenzen beeinflusst werden kann. Die Energie wird durch die Oberflächentemperatur der Materialschmelze, durch (energierverzehrende) Zusammenstöße der Dampfteilchen mit dem Restgas im Vakuum sowie durch die Substrattemperatur bestimmt. Die geringe Energie der kondensierenden Teilchen ist dafür verantwortlich, dass so hergestellte Schichten häufig schlecht haften und eine poröse Struktur aufweisen.

Die Energie der kondensierenden Teilchen lässt sich drastisch erhöhen, wenn die Kondensation der Teilchen nicht aus der Dampfphase sondern aus dem Plasmazustand erfolgt. Die hohe Energie der die Beschichtung formenden Teilchen wirkt sich dabei vorteilhaft auf die Schichteigenschaften aus.

Plasmagestützte PVD-Verfahren

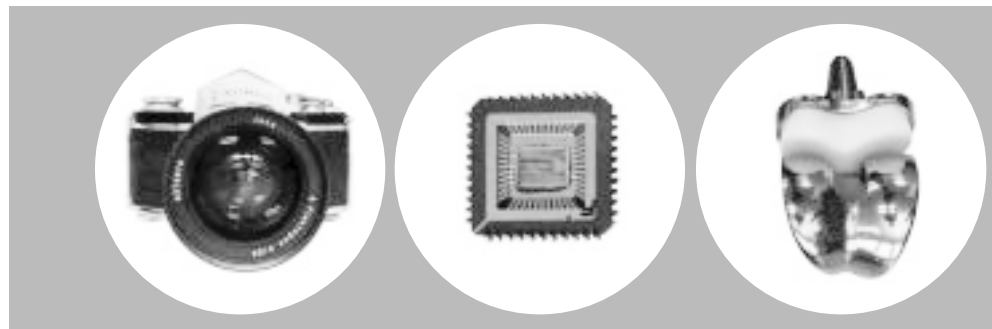
Als *Plasma* bezeichnet man Materie in einem extrem hoch erhitzten Zustand, wobei genügend viele Atome des Gases in Elektronen und Ionen aufgespalten sind, damit es elektrisch leitfähig wird.

Die Erforschung der Eigenschaften dieses Zustandes der Materie hat sich die Plasmaphysik zum Ziel gesetzt. Plasmen werden heute für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, diese Aktivitäten werden unter dem Begriff *Plasmatechnologie* zusammengefasst.

Ein wesentlicher Anwendungsbereich ist dabei die *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie*. Für die Erforschung der Schichtbildungsmechanismen bei der Kondensation von Teilchen aus dem Plasmazustand sind plasmaphysikalische Vorgänge ebenso von Bedeutung wie Vorgänge an Oberflächen und die Struktur von Festkörpern. Das komplexe Zusammenspiel dieser Vorgänge bei der Schichtbildung berührt damit meh-



(1) Dünnschichtprodukte (v.l.n.r.): Datenträger (CD, MO-Cartridge, Festplatten), Verspiegelungen und Entspiegelungen (Glühlampe, Scheinwerferbrillen, Wärmeschutzverglasungen), Halbleitersbauelemente (Chips, LCD-Displays, Sensoren, Kondensatoren), biokompatible Schichten für medizi-



reflektoren, Sonnenschutzverglasungen), Verschleißschuttschichten (Bohrer, Fräser), Entspiegelungen und Sonnenschutzfilter (Fotoobjektive, nische Anwendungen (Gelenkprothesen, Gefäßstützen für Arterien).

rere physikalische Disziplinen, was eine Kooperation von Experten auf den Einzelgebieten notwendig macht. An der Universität Essen bestehen in dieser Hinsicht ideale Kooperationsmöglichkeiten: In der *AG Dünnschichttechnologie* arbeiten Wissenschaftler aus der Plasmaphysik, der Oberflächenphysik und der Festkörperphysik; darüber hinaus besteht eine wissenschaftliche Kooperation mit dem Essener Institut für Laser- und Plasmaphysik, in dem Forschergruppen aus der Plasmaphysik und der Oberflächenphysik eng zusammenarbeiten.

Allgemein ist bekannt, dass sich – gegenüber der reinen Aufdampftechnik – aus dem Plasmazustand aufgebraute Beschichtungen durch folgende Vorteile auszeichnen [2]:

- verbesserte Haftung der Schichten auf dem Substrat,
- kompakte, nicht poröse Schichtstruktur,
- reaktive Beschichtungen durch chemische Plasmaprozesse.

Im zuletzt genannten Fall wird die hohe chemische Reaktionsfähigkeit von Plasmen ausgenutzt, indem das verdampfte Material mit einem chemisch reaktiven Gas gemischt

wird. Dann entstehen Beschichtungen aus einer chemischen Verbindung zwischen verdampftem Material und dem reaktiven Prozessgas.

Es existiert eine große Anzahl von plasmagestützten PVD-Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen [3]. Im Prinzip besteht die Aufgabe einer Verfahrensentwicklung darin, den Materialdampf in den Plasmazustand zu überführen. Zu den gängigsten plasmagestützten PVD-Verfahren zählen

- Ionenplattieren,
- Kathodenzerstäubung (*Sputtern*)
- Lichtbogenverdampfung

Abbildung (3) zeigt schematisch die Wirkungsweise einer *Ionenplattieranlage*. In einer Vakuumkammer befindet sich ein Substrat, das als negativer Pol (Kathode, c) einer Gasentladung geschaltet ist. Die (nicht dargestellte) Wandung der Vakuumkammer ist die positive Elektrode (Anode). Das in einem Tiegel (a) verdampfte Material (b) wird durch diese Entladung in den Plasmazustand

überführt. Zur Aufrechterhaltung des Plasmas (g) muss ständig ein geringer Gasdruck (Brenngas) in der Vakuumkammer aufrechterhalten werden, typischerweise 10^{-3} bis 10^{-1} mbar. In diesem Plasma „tanken“ die Materialteilchen (b) Energie, bevor sie auf dem Substrat (c) kondensieren. Dieser „Tankvorgang“ ist besonders effektiv, wenn möglichst viele Teilchen ionisiert werden, da im Plasma ionisierte Atome (d) in der Regel eine positive Ladung besitzen und diese Ionen dann auf das negativ geladene Substrat hin beschleunigt werden.

Der Methode der *Kathodenzerstäubung (Sputtern)*, siehe Abbildung 4) liegt ein anderes Prinzip zugrunde: Hierbei kann an der Kathode angelagertes Material durch das Ionenbombardement einer Gasentladung zerstäubt werden, wenn die auftreffenden Ionen genügend Energie mitbringen, um aus der Kathode Atome herauszuschlagen. Voraussetzung hierfür ist, dass die Ionen durch eine genügend hohe Spannung beschleunigt werden. Daher arbeitet ein *Sputterprozess* stets mit Entladungen, die eine hohe Brennspannung aufweisen. Die an der Kathode zerstäubten Atome können für Beschichtungszwecke genutzt werden. Wesentliche Vorteile dieser Methode sind, dass

- keine hocherhitzte Schmelze für die Materialdampferzeugung notwendig ist und
- Materialdampf- und Plasmaerzeugung gleichzeitig in einer Entladung erfolgen.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Energie der schichtbildenden Teilchen durch Stöße mit dem Brenngas (*Thermalisierung*) eher kleiner wird als beim Aufdampfen. Sie lässt sich jedoch verhindern, wenn man den Druck um eine Größenordnung reduziert. Um dann noch ein Plasma aufrechterhalten zu können, werden Magnete hinter der Kathode angeordnet (*Magnetron-Sputtern*).

Wie beim Sputtern entsteht auch beim Lichtbogenverdampfen gleichzeitig mit der Materialverdampfung

ein Plasma. Im Gegensatz zum Sputtern werden Lichtbögen mit niedrigen Brennspannungen und hohen Stromstärken betrieben. Hierdurch erfolgt die Materialdampferzeugung nicht durch Zerstäubung, sondern durch Erhitzung des Elektrodenmaterials.

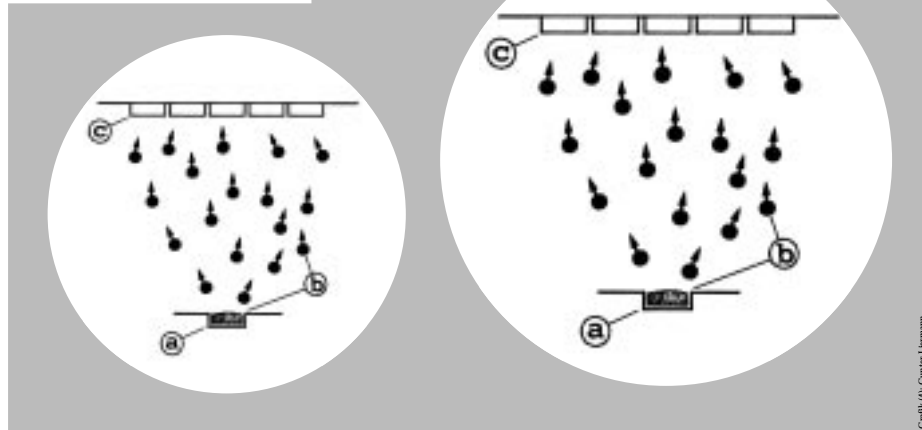
In der auf Lichtbogenverdampfung beruhenden Dünnschichttechnologie (*Arc-Technologie*) unterscheidet man grob zwischen Lichtbögen mit verdampfender Kathode und verdampfender Anode. Im allgemeinen sind bei Lichtbogenverfahren sowohl die Verdampfungsgeschwindigkeit als auch der Anteil der Ionen im Dampf (*Ionisationsgrad*) recht hoch, wodurch bei diesen Verfahren die günstigen Eigenschaften des Plasmas besonders effizient genutzt werden können.

Abbildung (5) zeigt einen Lichtbogenverdampfer mit verdampfender Anode. In einer Vakuumkammer ist ein wassergekühlter Tiegel als Anode eines Lichtbogens (a) ange-

ordnet. Als Kathode dient eine elektrisch geheizte Glühwendel (g). Das zum Betrieb des Lichtbogens notwendige Brenngas (e) wird entsprechend den Pfeilen ständig zugeführt und abgepumpt. Die Kathode ist mit dem eigentlichen Beschichtungsraum durch eine kleine Öffnung verbunden. Die an dieser Öffnung durch den Gasfluss erzeugte Druckdifferenz zwischen Kathoden- und Aufdampfraum führt zur Ausbildung eines Plasmastrahls (f), der auf die Tiegelanode gelenkt wird und dort die Materialverdampfung herbeiführt. Der Materialdampf (b) wird in diesem Plasmastrahl ionisiert.

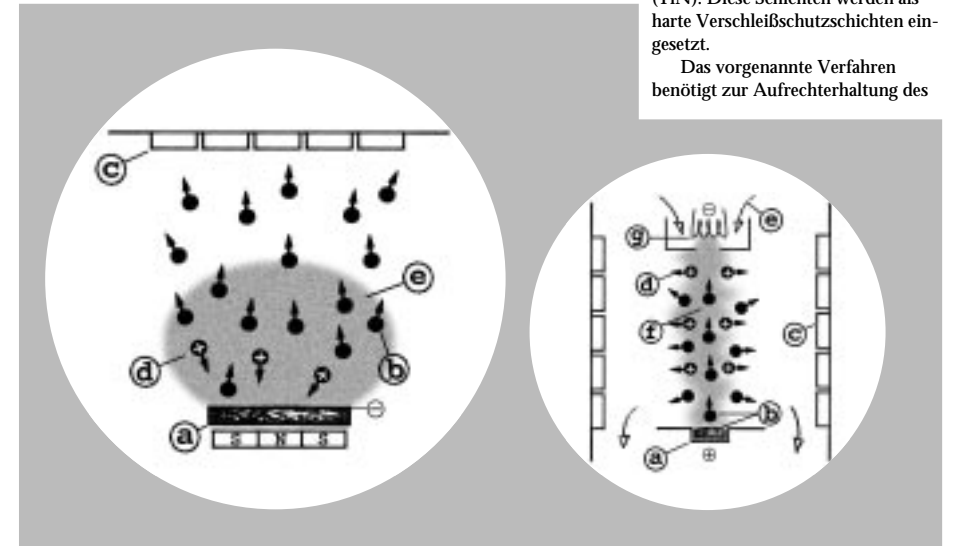
Dieser Lichtbogenverdampfer wurde von der Balzers AG entwickelt und wird überwiegend zur reaktiven Erzeugung von Hartstoffschichten eingesetzt. Werden beispielsweise ein Argon-Stickstoff-Gemisch als Brenngas und Titan als Verdampfungsmaterial verwendet, so bildet sich auf den Substratoberflächen eine Titanitridschicht (TiN). Diese Schichten werden als harte Verschleißschutzschichten eingesetzt.

Das vorgenannte Verfahren benötigt zur Aufrechterhaltung des



(2) Schematische Darstellung eines Vakuumaufdampfprozesses: Tiegel aus hochschmelzendem Material (a), verdampfendes Beschichtungsmaterial (b), Substrate (zu beschichtender Werkstoff, c). Die Vorrichtung befindet sich in einer nicht dargestellten Vakuumkammer.

(3) Ionenplattieranlage: Tiegel aus hochschmelzendem Material (a), verdampfendes Beschichtungsmaterial (b), Substrate, Kathode (c), im Plasma (g) erzeugte Ionen (d), Elektronen (e) und angeregte, lichtemittierende Atome (f). Die Vakuumkammer ist nicht dargestellt.

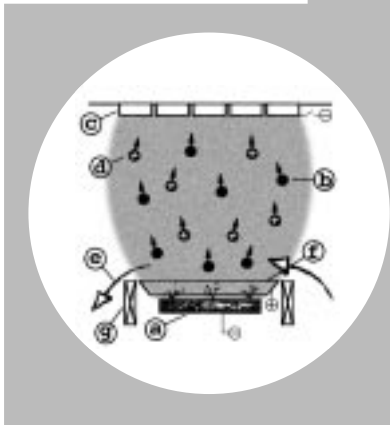


(4) Kathodenzerstäubung (*Sputtern*) ohne Vakuumkammer. Die Kathode (a) ist gleichzeitig das Verdampfungsmaterial (b). Ein Magnet hinter der Kathode (Nordpol: N, Südpol: S) erlaubt einen Betrieb bei niedrigen Drücken. Das Bombardement mit ionisierten Teilchen (d) aus dem Plasma (e) zerstäubt (sputtert) das Kathodenmaterial, die Atome beschichten das Substrat (c).

(5) Balzers Lichtbogenbeschichtungsanlage: Anodentiegel (a) mit Verdampfungsmaterial (b), Substrate (c), Ionen (d), Gasfluss (e), Plasmastrahl (f), Glühkathode (g).

Prozesses ein Brenngas, das vorteilhaft für reaktive Beschichtungen genutzt werden kann. Für viele Anwendungen ist die Anwesenheit eines Brenngases jedoch nachteilig, da dieses in die Schicht eingebaut wird und so zu unerwünschten Eigenschaften wie etwa „Versprödung“ führen kann. Daneben bewirkt ein Brenngas stets eine zusätzliche Temperaturbelastung der Substrate. Dies kann in vielen Anwendungen – wie bei der Beschichtung von wärmeempfindlichen Kunststoffen – nicht toleriert werden.

Beschichtungsverfahren, welche die eben genannten Nachteile vermeiden, basieren auf der Anwendung sogenannter Vakuumlichtbögen. Dieser Entladungstyp benötigt im Gegensatz zum allgemein bekannten Lichtbogen kein Brenngas zur Aufrechterhaltung der Entladung. Vielmehr wird in Vakuumlichtbögen das Brenngas vollständig durch Materialdampf ersetzt, der während des Betriebs an den Elektroden erzeugt wird. Dieser Materialdampf macht aber nicht nur das Brenngas überflüssig, sondern kann auch gleichzeitig für Beschichtungszwecke genutzt werden.



(6) Lichtbogenbeschichtungsanlage mit Kaltkathode: Die Kathodenscheibe (a) ist gleichzeitig das Verdampfungsmaterial (b), Substrate (c), Ionen (d), Gasfluss (e) Anodenblech (f), Magnetfeldspulen zur Fixierung der Kathodenfleck auf der Kathodenscheibe (g).

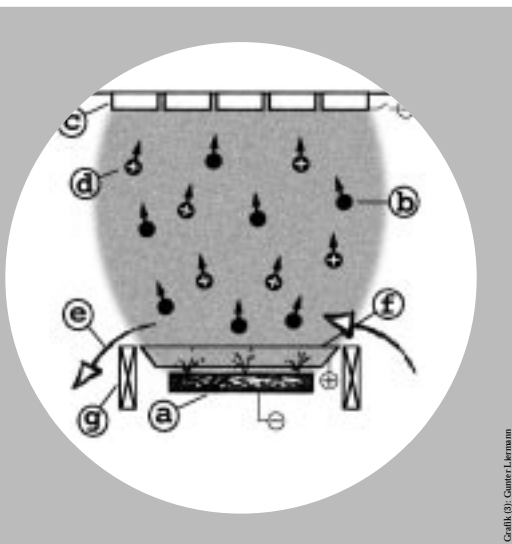
Abbildung (6) zeigt das Prinzip einer Lichtbogenbeschichtungsanlage mit kathodischem Vakuumlichtbogen, also mit einem Vakuumlichtbogen mit verdampfender Kathode. Als Dampfquelle dient eine gekühlte Kathode (a), die von einem ringförmigen Anodenblech (f) umgeben ist. Die sich während der Entladung auf der Kathodenoberfläche bildenden sogenannten Kathodenflecken – dies sind schnell bewegliche, hell leuchtende Stromkonzentrationen auf der Kathodenoberfläche – führen zu starken lokalen Überhitzungen und zu einer stürmischen Verdampfung des Kathodenmaterials. Mit Hilfe von Magnetfeldspulen (g) wird der Bewegungsbereich der Kathodenfleck auf der Kathodenoberfläche kontrolliert und begrenzt.

Das in den Kathodenflecken entstehende hochionisierte Metall-dampfplasma beschichtet die Substrate (c). Wird an diese (elektrisch leitfähigen) Substrate noch eine negative Spannung angelegt (*Bias-*

Spannung), so werden die (positiven) Ionen (d) zum Substrat hin beschleunigt. Diese Bias-Spannung kann bei allen plasmagestützten Verfahren zur Verbesserung der Schichteigenschaften eingesetzt werden.

Ein großer Nachteil des kathodischen Vakuumlichtbogens ist die Entstehung von geschmolzenen Tröpfchen in den Kathodenflecken. Diese Tröpfchen mit typischerweise 0,1 bis 10 µm Durchmesser – auch *Droplets* genannt – werden während des stürmischen Verdampfungsprozesses aus den Kathodenflecken herausgeschleudert und in die Schichten eingebaut.¹ In der Entwicklungsarbeit der letzten Jahre wurden große Anstrengungen unternommen, das Auftreten der Droplets zu verhindern – in der Literatur sind inzwischen viele Lösungswege zu finden [4], die aber bisher nur in wenigen Fällen zur Anwendung kamen.

Den eben beschriebenen Nachteil des Einbaus von Droplets in die Beschichtung vermeidet jedoch der



(7) Anodischer Vakuumbogen ohne Vakuumkammer und Substrate: Anodentiegel (a) mit Verdampfungsmaterial (b), Kathode mit Kathodenflecken (c), Plasmawolke (d), ionisiertes Verdampfungsmaterial, Materialdampf (e), Schutzschirm (f), Substrat (g).

anodischen Vakuumlichtbogen [5]. Das Prinzip dieses Lichtbogens wurde im Jahre 1985 in unserer Arbeitsgruppe entdeckt und wird seitdem für den Einsatz in vielen speziellen Aufgabenbereichen weiterentwickelt.

Die Wirkungsweise des anodischen Vakuumlichtbogens geht aus Abbildung (7) hervor. Die in einem (nicht dargestellten) Vakuumgefäß angeordneten Elektroden bestehen aus einer massiven, gut gekühlten Kathode (c) und einer Anode, die als Tiegel (a) ausgebildet ist. In diesem Tiegel befindet sich das zu verdampfende Material (b). Auf der von einem Schutzschirm (f) umgebenen Kathode entstehen während des Lichtbogenbetriebs die schon oben erwähnten Kathodenflecken. Von diesen Kathodenflecken geht ein Plasmastrom (d) aus, bestehend aus energiereichen Ionen des Kathodenmaterials (⊕) und Elektronen (⊖). Im Gegensatz zum oben erwähnten kathodischen Vakuumbo-

gen wird dieser Plasmastrom nicht zur Beschichtung verwendet, sondern trifft auf die Anode (a). Unter der Einwirkung des Plasmastroms wird die Anode so stark aufgeheizt, dass das Material im hochschmelzenden Anodentiegel verdampft. Von der Anode selbst werden keine Droplets emittiert. Die sich dabei über dem Anodentiegel ausbildende Materialdampf (b, e) tritt ebenfalls mit dem von der Kathode abströmenden Plasma (d) in Wechselwirkung und wird dabei in den Plasmazustand überführt.

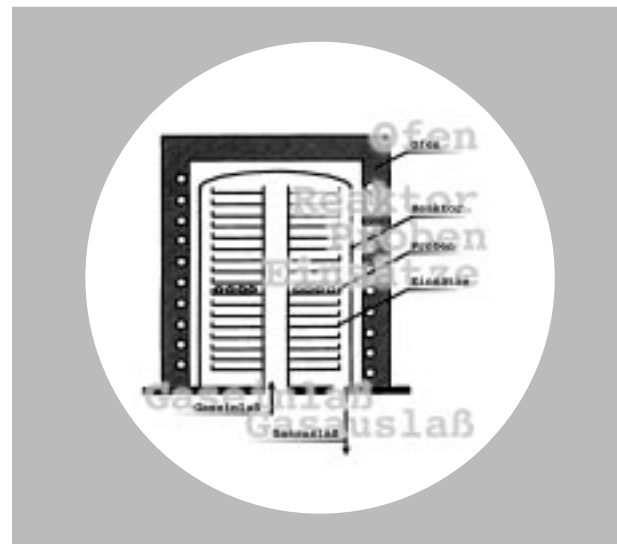
Dieses Plasma dient einmal, neben dem kathodischen Plasmastrom, als Brenngas zur Aufrechterhaltung der Lichtbogenentladung. Zum anderen strömt aus der Plasmawolke (e) hochionisiertes Materialdampf in das umgebende Vakuum und kondensiert auf geeignet angeordneten Substratoberflächen (g). Der die Kathode umgebende Schutzschirm (f) verhindert, dass Droplets aus der Kathode auf das

Substrat gelangen. Direkt zur Anode gelangende Droplets werden dort vollständig verdampft. Für einen Langzeitbetrieb kann das verbrauchte Verdampfungsmaterial der Anode wieder zugeführt werden, etwa in Form eines ständig nachgeführten Drahtes.

Plasmagestützte CVD-Verfahren (PACVD)

Es ist schon lange bekannt, dass Metalle aus geeigneten gasförmigen Verbindungen an heißen Drähten abgeschieden werden können; dies wurde bereits von Ludwig Mond² im Jahre 1890 für Nickel oder von Irving Langmuir³ im Jahre 1915 für Wolfram beschrieben. Auch Schichten aus Titan, Zirkonium, Hafnium und Thorium wurden von Anton E. van Arkel und J. H. de Boer 1924 im Philips Laboratorium so hergestellt. Diese Prozesse haben bei der Entwicklung von Glühlampen eine große Rolle gespielt, insbesondere führte die Möglichkeit, aus gasförmigen Metalljodiden bei hoher Temperatur das Metall als Festkörper wieder abscheiden zu können zur Entwicklung der Halogenlampe. A. van Arkel ist darüber hinaus auch die Abscheidung von Zirkonitrid, Titanitrid und Titanacrid gelungen.

Eine andere Anwendung dieser Substanzen ergab sich aufgrund ihrer enormen Härte. Schon 1927 galt das von der Firma Krupp entwickelte Hartmetall WIDIA (*wie Diamant*) als ein Durchbruch bei der Herstellung von Werkzeugmaterial. Ende der 60er Jahre konnte der Essener Konzern seine führende Position in diesem Bereich weiter ausbauen: Erstmals wurden Hartmetallwerkzeuge kommerziell mit Titanacrid (1969) und Titanitrid (1971) beschichtet. Die Lebensdauer (*Standzeit*) von Schneidwerkzeugen – wie Bohrern, Fräsern usw. – ließ sich durch diese Beschichtung drastisch erhöhen. Inzwischen wurde die Herstellungstechnik von anderen Werkzeugherstellern übernommen und



(8) Prinzip eines CVD-Reaktors. Die zu beschichtenden Werkstücke (Proben) werden auf etwa 1.000 °C erhitzt und einem Reaktionsgasgemisch, das durch den Reaktor geleitet wird, ausgesetzt. Infolge chemischer Prozesse entsteht auf den heißen Oberflächen der Werkstücke die gewünschte Beschichtung.

bildet heute einen eigenständigen Wirtschaftszweig. Ein anderes Beispiel – aus der Halbleitertechnologie – ist die Abscheidung von Isolierschichten in den Kondensatoren von Halbleiterspeichern (DRAM).

CVD-Beschichtungsanlagen sind relativ einfach aufgebaut (Abb. 8). Die Substrate befinden sich in einer geheizten Kammer, in die die Reaktionsprodukte in gasförmiger Verbindung eingeleitet werden. An den heißen Oberflächen der Substrate finden chemische Zersetzungen und Reaktionen der Reaktivgase statt, so dass sich auf der Substratoberfläche die gewünschte Beschichtung ausbildet. CVD-Prozesse erlauben eine homogene Beschichtung auch geometrisch komplizierter Formen, da sich das Material überall auf dem heißen Substrat abscheidet, wenn nur der Nachtransport des im Gas gebundenen Beschichtungsmaterials durch Strömung oder Diffusion gewährleistet ist. Darüber hinaus ist diese Form der Beschichtung auch kostengünstig, da große Beschichtungsvolumina zur Verfügung stehen und damit große Chargen möglich sind. Allerdings kann dieses Verfahren nur eingesetzt werden, wenn der Grundwerkstoff gegen die eingesetzten Chemikalien resistent und bei den hohen Abscheidetemperaturen beständig ist.

Will man diese Nachteile vermeiden, so muss man die zur chemischen Aktivierung von Volumen- bzw. Oberflächenreaktionen notwendige Energie nicht auf thermischer Basis zuführen, sondern elektrisch, indem man das Gasgemisch in den Plasmazustand überführt. Diese Methode ist die *Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition* (PACVD). Ein sehr aktuelles Beispiel für die Anwendung von PACVD-Verfahren ist die Herstellung von Diamantschichten, des härtesten Materials überhaupt, für Werkzeugbeschichtungen.

Noch im Laborstadium ist die *Laser Assisted Chemical Vapor Deposition* (LACVD). Die Möglichkei-

ten dieser Methode lassen sich anhand der Herstellung einer freitragenden Metallstruktur (einem „Eiffelturm“, Abb. 9) demonstrieren [6]. Dieses Verfahren ermöglicht die lokale Abscheidung von Materialien, wobei ein fein fokussierter Laserstrahl eine spezifische chemische Verbindung lokal zersetzt, so dass mittels dieses Laserschreibverfahrens kleinste Strukturen direkt erzeugt werden können. Zukünftige Anwendungen dieser Technik sind etwa Reparaturen an hochwertigen integrierten Schaltkreisen – das Verfahren ermöglicht es, unterbrochene Leiterbahnen neu „zu schreiben“.

Die ursprünglich klare Trennung zwischen physikalischen PVD- und chemischen CVD-Verfahren wird bei diesen modernen Methoden praktisch aufgehoben, da gleichzeitig physikalische und chemische Prozesse stattfinden.

Schichtwachstum

Zur Herstellung kleiner Strukturen wie dünnen Schichten und Nanopartikeln gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Man lässt diese Strukturen aus dem Zusammenbau einzelner Atome gezielt wachsen oder man verkleinert einen Körper solange, bis die gewünschte Struktur entsteht (zum Prinzip des Bottom-up oder Top-down vgl. auch Beitrag von Günter Schmid in diesem Heft). Auch bei der Herstellung von dünnen Schichten stehen die beiden Möglichkeiten zur Verfügung. Ein Beispiel hierfür ist der gezielte Abtrag zunächst homogener dünner Schichten zur Erzeugung von Mikrostrukturen – ein Verfahren, ohne das die Mikroelektronik undenkbar wäre.

Wie bereits ausgeführt, besteht die vorherrschende Methode zur Erzeugung dünner Schichten darin, diese durch einen Wachstumsprozess aus einzelnen Atomen aufzubauen. Dabei werden die Eigenschaften der fertigen Schicht durch die physikalisch-chemischen Parameter diese

Aufbauprozesses entscheidend geprägt. Es ist das erklärte Ziel der gegenwärtigen Grundlagenforschung, die Mechanismen von Schichtwachstumsprozessen aufzuklären – letztlich, um den Wachstumsprozess von Schichten so steuern zu können, dass sie die jeweils gewünschten Eigenschaften erhalten. Ein wirkliches Verständnis der Schichtbildungsmechanismen böte die Möglichkeit, von der bisherigen Trial-and-error-Praxis zur bewußten Konstruktion von Schichten mit definierten Eigenschaften zu kommen. Gelänge dies, wäre es auch möglich, einen Herstellungsprozess für gewünschte Schichteigenschaften „maßzuschneidern“.

Die Schichtbildung auf der Substratoberfläche unter Einwirkung der auftretenden Teilchenströme erfolgt generell in folgenden Schritten:

- Belegung der Oberfläche mit einzelnen Atomen,
- Bewegung dieser Atome auf der Oberfläche an bevorzugte Plätze,
- Zusammenschluss von Atomen zu Atomgruppen (*Keimen*) an diesen Plätzen,
- Wachsen dieser Keime,
- Zusammenwachsen dieser Keime zu einer geschlossenen Schicht,
- Wachstum der geschlossenen Schicht.

Dieses Schichtwachstum veranschaulicht Abbildung (10), als Beispiel für Schichtbildung ist hier das sogenannte *Volmer-Weber-Wachstum* dargestellt, bei dem die Schichtbildung über das Zusammenwachsen von Inseln erfolgt. Eine zweite Möglichkeit des Schichtwachstums ist das *Lagenwachstum*, bei dem die Schicht parallel zur Substratoberfläche in Atomlagen wächst, also schon in einem frühen Stadium keine Inseln mehr bildet. Welches Wachstumsverhalten sich einstellt, hängt von der „Benetzbarkeit“ des Substrats ab: Wenn die Atome des Schichtmaterials untereinander stärkere Anziehungskräfte aufweisen als die Kräfte zwischen Substratatom und Schichtatomen, neigen die kondensierenden Atome zu *Inselbildung*, im

umgekehrten Fall entsteht *Lagenwachstum*. Im allgemeinen fördern plasmagestützte Verfahren die Ausbildung einer geschlossenen Schicht in einem frühen Stadium des Schichtwachstums, verhindern also die Bildung erhabener Inseln, die erst spät zusammenwachsen. Hierdurch wird die Ausbildung einer rauen Oberfläche vermieden.

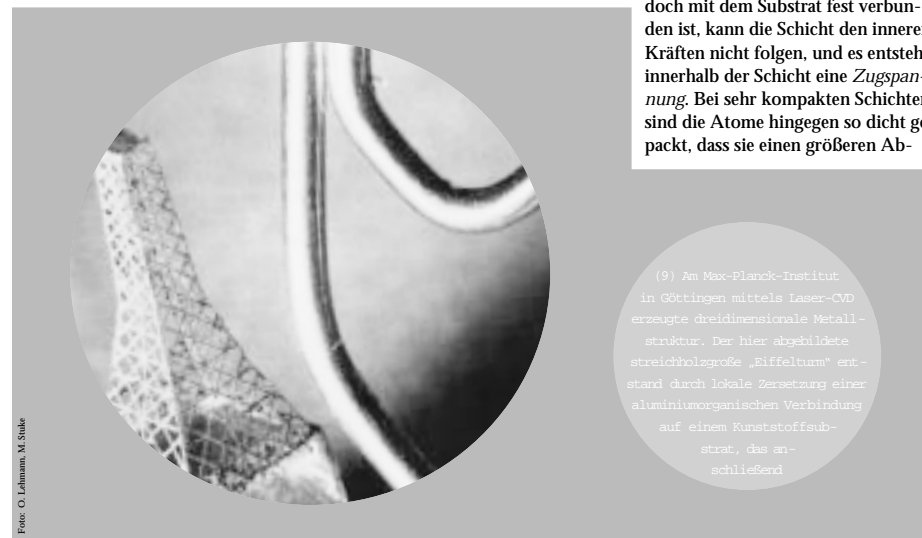
Als Beispiele für den Einfluss der Teilchenstromparameter auf die Schichtstruktur zeigt Abbildung (11) die Ergebnisse einer von K.-H. Müller durchgeführten Computer-

simulation [7]. Die drei Grafiken zeigen die Unterschiede zwischen einer Schichtbildung mit niederenergetischen Teilchen (reine Aufdampftechnik), (a) für energiereiche Teilchenströme (b) und für den Fall, dass die energiereicheren Teilchen nicht senkrecht wie in (a) und (b), sondern unter einem schrägen Winkel auf die Substratoberfläche treffen (c). In den ersten beiden Fällen wird der Sachverhalt bestätigt, dass energiearme Teilchenströme zu einer porösen, energiereichere Teilchenströme zu einer kompakten Schichtstruktur führen. Beim schrä-

gen Auftreffen der Teilchen (c) sorgen sogenannte Abschattungseffekte zu einer ebensolchen Säulenstruktur, da die schräg auftreffenden Teilchen, sobald sich erhabene Keime gebildet haben, nicht mehr in den Schatten dieser Keime gelangen können und daher hinter diesen Keimen Lücken entstehen.

Für Anwendungen in der magnetischen Speichertechnik sind vor allem Schichten der zuletzt beschriebenen Struktur interessant, da jede einzelne Säule unterschiedlich magnetisiert werden kann und die

In den letzten Jahren haben die Bemühungen zugenommen, die Vielzahl der experimentellen Ergebnisse zu ordnen und zu einem Gesamtbild zusammenzufassen. Eine sehr plausible Vorstellung hat H. Windischmann 1992 formuliert [8], Abbildung (12) erläutert sie. Diese Vorstellung geht davon aus, dass Mikrostruktur und innere Schichtspannung voneinander abhängen: Poröse Schichten haben das Bestreben, diese innere Porosität zu beseitigen, die Schicht hat das Bestreben sich zusammenzuziehen. Da sie jedoch mit dem Substrat fest verbunden ist, kann die Schicht den inneren Kräften nicht folgen, und es entsteht innerhalb der Schicht eine *Zugspannung*. Bei sehr kompakten Schichten sind die Atome hingegen so dicht gepackt, dass sie einen größeren Ab-



(9) Am Max-Planck-Institut in Göttingen mittels Laser-CVD erzeugte dreidimensionale Metallstruktur. Der hier abgebildete streichholzgroße „Eiffelturm“ entstand durch lokale Zersetzung einer aluminiumorganischen Verbindung auf einem Kunststoffsubstrat, das anschließend

simulation [7]. Die drei Grafiken zeigen die Unterschiede zwischen einer Schichtbildung mit niederenergetischen Teilchen (reine Aufdampftechnik), (a) für energiereiche Teilchenströme (b) und für den Fall, dass die energiereicheren Teilchen nicht senkrecht wie in (a) und (b), sondern unter einem schrägen Winkel auf die Substratoberfläche treffen (c). In den ersten beiden Fällen wird der Sachverhalt bestätigt, dass energiearme Teilchenströme zu einer porösen, energiereichere Teilchenströme zu einer kompakten Schichtstruktur führen. Beim schrä-

Lücken eine gegenseitige Beeinflussung der magnetisierten Säulen verhindern. Solche säulenartigen Mikrostrukturen ermöglichen eine hohe Dichte magnetisch gespeicherter Informationen. Andererseits entsteht mit diesen Mikrostrukturen eine Oberfläche, die äußerst korrosionsanfällig ist – ein Korrosionsangriff erfolgt vor allem über Lücken in der Oberfläche. Schon an diesen spezifischen Eigenschaften ist erkennbar, wie variabel mittels der PVD-Technik Schichtanforderungen realisiert und dem Verwendungszweck angepasst werden können.

stand voneinander anstreben. Diese Schichten zeigen eine sogenannte *Druckspannung* und haben somit das Bestreben, sich auszudehnen. Auch dies wird durch den festen Verbund mit dem Substrat verhindert. Man kann nun alle bekannten Beobachtungen zusammenfassen, wenn man die innere Spannung einer Schicht in Abhängigkeit von dem sogenannten (physikalisch abstrakten) *normierten Impuls* der ankommenden Teilchen aufträgt. Dieser Impuls ist ein Maß für die Stärke des Bombardements der einströmenden Teilchen auf die wachsende Schicht und erfasst in

geeigneter Weise deren wichtigste physikalische Größen.

In Abbildung (12) erkennt man drei Bereiche, die infolge der Herstellungsbedingungen die Mikrostruktur eines Materials bestimmen:

- Einen Bereich mit kleinem Impuls. In diesem Bereich entstehen poröse Schichten mit Zugspannung, wie dies etwa von der Aufdampftechnik her bekannt ist.

- Im Bereich mit mittlerem Impuls tritt ein plötzlicher Übergang von Zug- auf Druckspannung auf. Dies bedeutet, dass bei wachsendem Impuls plötzlich kompakte, nicht poröse Schichten entstehen können.

- Im Bereich des hohen Impulses nimmt die Druckspannung wieder ab. Dies ist Folge eines heftigen Bombardements, das auch Bereiche der tieferliegenden fertigen Schicht beeinflusst. Dies bewirkt, dass die Atome sich dort in eine weniger druckspannungsreiche Anordnung umordnen können.

Ein Material gleicher chemischer Zusammensetzung kann in diesen drei Bereichen *herstellungsbedingt völlig unterschiedliche Eigenschaften aufweisen*. Viele optische, mechani-

sche und auch chemische Eigenschaften hängen damit *allein von der Mikrostruktur des Materials* ab. Damit dürfte deutlich geworden sein, dass plasmagestützte Verfahren durch die Variation der Parameter der schichtbildenden Teilchenströme die Möglichkeit eröffnen, neue Werkstoffe mit bisher unbekanntem Eigenschaften zu erzeugen. Es geht also hierbei nicht um neue chemische Verbindungen, die neuen Eigenschaften des Werkstoffs werden allein durch die physikalischen Parameter des Materials bestimmt. Einmal entwickelt, sind diese Materialien im Prinzip auch in größeren Dicken und Mengen als eigenständiger Werkstoff herstellbar. Vorreiter solcher Entwicklungen war aber in vielen Fällen die Dünnschichttechnologie, da diese zunächst einmal die Herstellbarkeit solcher Materialien in kleinsten Mengen zu realisieren sucht.

Modellbildung des Beschichtungsprozesses

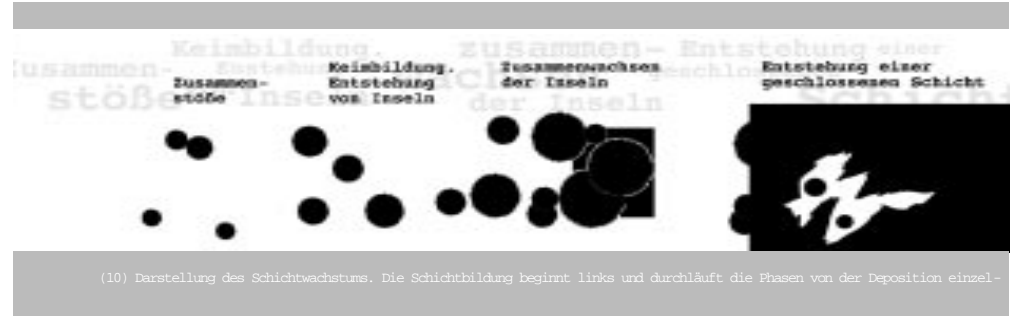
Entscheidendes Kriterium zur Beurteilung der Schichtqualität bleibt aber letztlich die für die spezifische



Grafik (4): Gunter Liermann

Anwendung erforderliche Funktionseigenschaft. Um diese zu erreichen, wird bei industriellen Anwendungen zumeist nur über *trial and error* versucht, diese makroskopischen Eigenschaften miteinander zu korrelieren.

Auf diese Weise sind auch die heute industriell in der Dünnschichttechnologie eingesetzten Verfahren im weitesten Sinne „empirisch“ entwickelt worden. Entsprechend fehlt in weiten Bereichen ein grundlegendes physikalisches Verständnis der komplexen Abläufe bei der Schichtenstehung. Zur Opti-



(10) Darstellung des Schichtwachstums. Die Schichtbildung beginnt links und durchläuft die Phasen von der Deposition einzel-

mierung der gebräuchlichen Verfahren ist es unbedingt erforderlich, ein physikalisches Verständnis von den Schichtbildungsmechanismen zu gewinnen. Hier liegt ein großer Aufgabenbereich für die universitäre Grundlagenforschung, an der sich auch unsere *Arbeitsgruppe Dünnschichttechnologie* an der Universität Essen beteiligt.

Die Vielfalt der zu berücksichtigenden Parameter wird anhand von Abbildung (13) deutlich, in der die einzelnen Einflussgrößen in einem Flussdiagramm geordnet dargestellt sind [9]. Auf atomarer Skala be-

trachtet ergeben sich die Eigenschaften einer Schicht aus den Eigenschaften der Substratoberfläche einerseits und den Flüssen der darauf kondensierenden Teilchen andererseits. Das Problem ist, dass die im Diagramm aufgeführten mikroskopischen Parameter in der Regel nicht bekannt sind, sondern nur makroskopisch zugängliche Eigenschaften. Dies sind etwa das Substratmaterial und dessen Oberflächenvorbehandlung sowie Prozessparameter wie Strom, Spannung des Plasmagenerators oder Verdampfers. Für die Optimierung der Verfahren ist jedoch ein tieferes Verständnis der ablaufenden physikalischen Prozesse unerlässlich. Die Aufgabe besteht darin, den Beitrag jeder der in Abbildung (13) aufgeführten Einflussgrößen zum Beschichtungsergebnis aufzuklären.

Zur Herstellung von Beschichtungen mit vorbestimmten Eigenschaften ist es somit von entscheidender Bedeutung, die physikalischen Parameter der auf die Substratoberfläche treffenden Teilchenströme zu kennen und zu kontrollieren. Im einzelnen müssen zur Charakterisierung eines Beschichtungsprozesses zumindest folgende Parameter bekannt sein:

- die Beschichtungsrate, die Anzahl der insgesamt ankommenden neutralen und ionisierten Atome pro cm^2 und Sekunde (*Gesamtteilchenfluss*)
- das Verhältnis zwischen Ionenfluss und Gesamtteilchenfluss

- die Energie der ankommenden Teilchen und
 - die Schichtdicke nach Beendigung des Beschichtungsprozesses
- Neben diesen Parametern, die durch den Beschichtungsprozess bestimmt werden, sind noch Eigenschaften des Substrats zu berücksichtigen wie
- Substratmaterial,
 - Zustand der Substratoberfläche und
 - Substrattemperatur.

Bereits diese vereinfachte Aufstellung macht deutlich, dass eine Vielzahl von Parametern zu beachten ist, die in ihrem Zusammenspiel ein äußerst komplexes, schwierig zu beherrschendes System bilden. Zudem treten oft sogenannte *versteckte Parameter* auf, dies sind nicht bekannte Einflussgrößen, deren Relevanz oft erst nach langwierigen Versuchsreihen erkannt wird – etwa spezifische Verunreinigungen des Prozessgases.

Es ist die Aufgabe einer physikalischen Modellbildung, das Zusammenspiel aller Parameter richtig zu ordnen und zu beschreiben. Da gerade in der letzten Zeit sowohl in der Plasmaanalytik als auch in der Oberflächen- bzw. Schichtanalytik große Fortschritte erzielt wurden, stehen heute eine Reihe von Messmethoden zur Verfügung, die eine solche Vorgehensweise als aussichtsreich erscheinen lassen. In Essen arbeiten daher die örtlichen Forschungsgruppen für Oberflächenphysik und Plasmaphysik eng mit der *AG Dünnschichttechnologie* zusammen.



(11) Ausbildung von Schichtstrukturen bei reinem Aufdampfen (a), plasmagestützter Beschichtung (b) und plasmagestützter Beschichtung unter schrägem

Analyse der Teilchenflüsse

Es ist wichtig, möglichst viele Parameter direkt während der Schichtbildung (*in situ*) zu erfassen, um Zusammenhänge zwischen den Herstellungsparametern und den Schichteigenschaften zu erkennen. Eine Schwierigkeit dieser In-situ-Diagnostik ist, dass die Diagnostik-elemente ebenfalls beschichtet werden. Im Labor kann diese Schwierigkeit leicht durch häufiges Ersetzen oder Reinigen dieser Elemente umgangen werden. Diese Methode ist allerdings in einem industriellen, auf Wirtschaftlichkeit ausgerichteten Prozess nicht anwendbar, da dies

- häufige Stillstandzeiten der Anlage,
- hochqualifiziertes und damit teures Personal und
- eine teure Ausrüstung einschließlich Folgekosten erfordert.

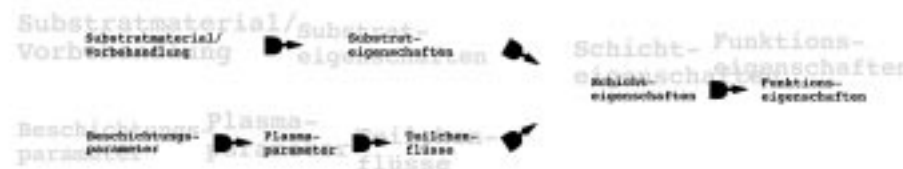
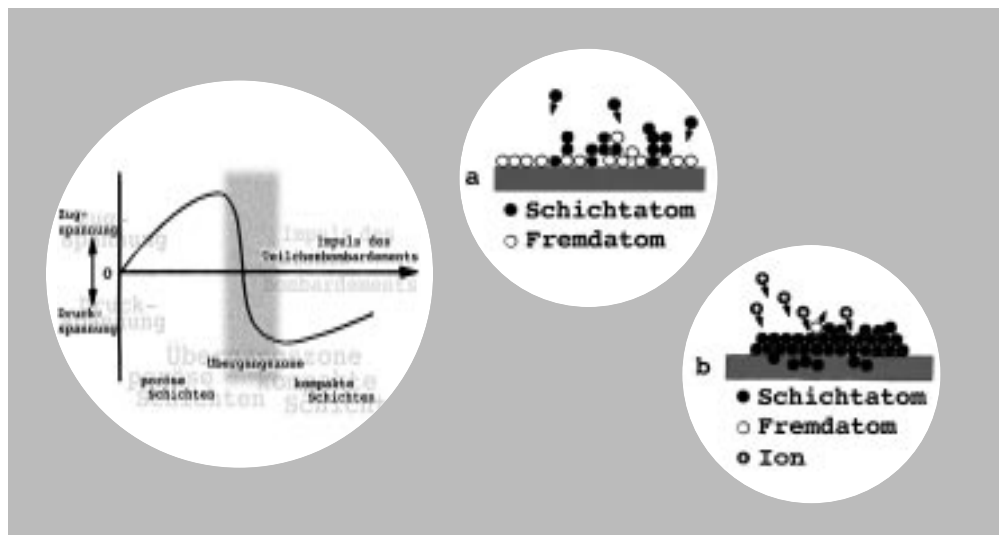
Wie schon erwähnt werden industrielle Prozesse zumeist nur über ohnehin bekannte „äußere“ Parameter wie Spannungen, Ströme und Restgas- oder Prozessgasdruck gesteuert und kontrolliert. Es fehlt noch an robusten, industriell einsetzbaren In-situ-Prozesskontrollen; dies

gilt insbesondere für die Diagnostik der auf das Substrat treffenden Teilchenströme.

Den günstigen Einfluss einer plasmagestützten Abscheidung bei der Schichtbildung in atomaren Größenverhältnissen zeigt Abbildung (14). Zu erkennen sind die Vorgänge beim Schichtwachstum für den Fall des reinen Dampfes (a) und für den Fall, dass eine plasmagestützte Beschichtung vorliegt (b).

Im erstgenannten Fall sind die auf die Substratoberfläche treffenden energiearmen Atome nicht in der Lage, auf der Oberfläche adsorbierte Fremdatome herauszuschlagen und sich auf der Oberfläche zu bewegen, um den jeweils „besten“ Platz zu erreichen. Die Folge ist ein lockeres, poröses Schichtwachstum unter Einbau von Fremdatomen aus dem Restgas. Außerdem verhindert die geringe Energie der ankommenden Atome eine feste Verankerung der Schicht auf dem Substrat. Im Fall (b) hingegen kann der energiereiche Teilchenstrom alle Fremdatome während der Schichtbildung beseitigen und die Schicht fest mit dem Substrat verbinden. Die von den Beschichtungsa-

tomen mitgebrachte Energie führt zu einer großen Beweglichkeit der obersten Atomlage auf der wachsenden Schicht. Hierdurch werden diese Atome an Stellen mit möglichst großer Bindung zur bereits gewachsenen Schicht gebracht, dies sind in der Regel Positionen mit möglichst vielen Nachbarn. Die Folge ist eine kompakte, fest haftende Schicht. Obwohl dieses Bild nur grob vereinfachend die wirklichen Verhältnisse beschreibt, kann es bereits viele Eigenschaften von Beschichtungen erklären. Abbildung (15) zeigt als Beispiel einen vergrößerten Ausschnitt aus der Oberflächen einer 2 µm dicken Aluminiumbeschichtung auf Glas. Die Schicht (a) wurde mittels reiner Aufdampftechnik hergestellt, Schicht (b) mittels plasmagestützter Beschichtungstechnik unter Verwendung eines anodischen Vakuumlichtbogens. Im Fall (a) ist deutlich eine raue Oberfläche zu erkennen, die erkennbare Struktur deutet auf einen wenig kompakten Schichtaufbau hin. Im Fall (b) hingegen bildet sich eine kompakte Schichtstruktur mit ebener Oberfläche. Beide Schichten unterscheiden sich drastisch in den



optischen Eigenschaften: Während die Oberfläche (a) nur noch diffus reflektiert und bei Betrachtung milchig erscheint ist die Oberfläche (b) ein Spiegel mit guter optischer Qualität. Dieses Beispiel demonstriert, dass bei gleicher chemischer Zusammensetzung der Beschichtung völlig unterschiedliche Eigenschaften erzeugt werden können, wenn die Mikrostruktur des Schichtmaterials infolge unterschiedlicher Herstellungsbedingungen verändert wird.

Charakterisierung von Oberflächen und Schichten

Die Schichtanalytik ist eng mit der Oberflächenphysik verbunden, da

die Oberfläche letztlich nur eine dünne Schicht von der Ausdehnung einer Atomlage ist. Die Charakterisierung von Schichten und Oberflächen ist wegen des apparativen Aufwandes und der erforderlichen Spezialkenntnisse ein eigenständiges Gebiet, in dem eine fast unüberschaubare Vielfalt von Verfahren existiert. Eine ausführliche Abhandlung der heute für die Schichtcharakterisierung verfügbaren Analysemethoden ist im Rahmen dieses Beitrags zwar nicht möglich, die nachfolgende kurze Zusammenstellung sollte aber doch einen Eindruck über die Komplexität dieses Gebietes vermitteln können.

Für die Untersuchung von Oberflächen eignen sich besonders *mikroskopische Methoden*; mit der Rastertunnelmikroskopie stehen Auflösungen bis in den atomaren Bereich hinein zur Verfügung (vgl. hierzu den Beitrag von Rolf Möller in dieser Ausgabe). In der Dünnschichttechnologie ist insbesondere die Gestalt (*Morphologie*) der Oberfläche von Bedeutung, da sie Funktionseigenschaften für technische Anwendungen (z. B. Optik und Reibung) beeinflusst.

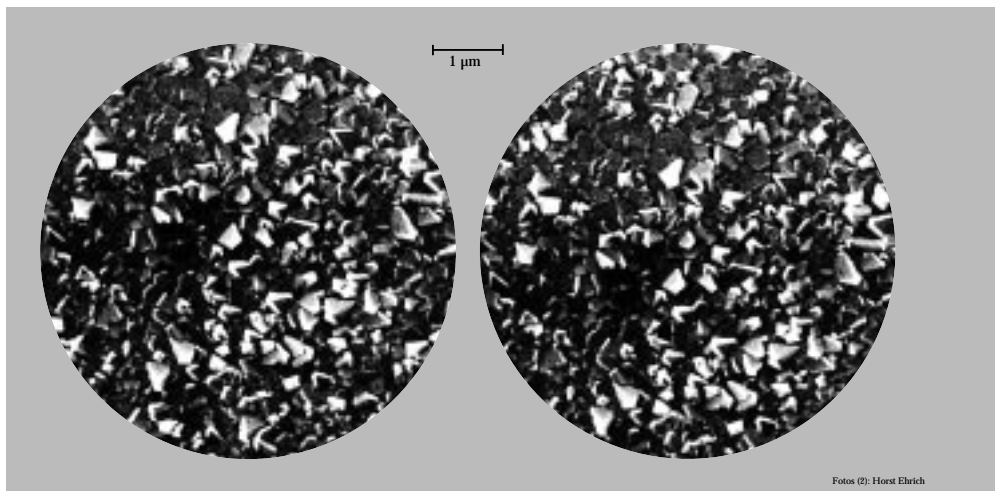
Die *chemische Analyse* erfolgt mit Teilchenstrahlen (Elektronen und Ionen) oder elektromagnetischen Wellen wie Röntgenstrahlung und Laserlicht. Diese verursachen bei der Wechselwirkung mit den Schichtatomen eine chemisch spezifische „Antwort“, die entsprechend nachgewiesen wird. Eine „Antwort“ kann etwa darin bestehen, dass die Schicht oder Oberfläche entsprechend ihrer che-

mischen Zusammensetzung Elektronen spezifischer Energie oder Strahlung charakteristischer Wellenlänge aussendet. Diese Methoden erlauben auch Aussagen über die Art der chemischen Bindungen.

Die *Mikrostruktur* kann über die Beeinflussung von Elektronenstrahlen (*Elektroneninterferenzen*) oder Röntgenstrahlung (*Röntgendiffraktometrie*) analysiert werden. In beiden Fällen macht man sich zunutze, dass die Teilchen- oder Wellenstrahlung durch Wechselwirkung mit der Kristallstruktur der Schicht in charakteristischer Weise beeinflusst wird und damit Aussagen über Atomabstände und Regelmäßigkeit der Gitterstruktur erlaubt.

Bei den Methoden zur Bestimmung der *mechanischen Eigenschaften* von Schichten gibt es zunächst die Möglichkeit, über die Messung von Schallgeschwindigkeiten zu Ergebnissen zu kommen. Hierzu wird über einen kurzen, intensiven Laserimpuls an einer Stelle der Schicht eine Schallwelle erzeugt, die sich mit einer durch die elastischen Eigenschaften der Schicht vorgegebenen Geschwindigkeit in dieser ausbreitet (*surface acoustic waves*). Eine andere Methode basiert auf der Messung von inneren Schichtspannungen: Hierzu werden plangeschliffene Substrate mit der zu untersuchenden Schicht versehen. Die Durchbiegung dieser Substrate als Folge der inneren Schichtspannung wird dann mit optischen Methoden bestimmt.

Zur Bestimmung der *optischen Eigenschaften* von transparenten Schichten wird die *Ellipsometrie* ein-



(15) Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer 2 µm dicken Aluminiumschicht. Der Maßstab ist zwischen den Bildern in µm angegeben. Die mittels Aufdampftechnik hergestellte Schicht (a, links) zeigt eine grobe kristalline Struktur mit rauer Oberfläche, die mittels Arc-Technologie aufgebraute Schicht (b, rechts) ist viel glatter und kompakter.

gesetzt, diese eignet sich vorzugsweise auch für die *In-situ*-Diagnostik von wachsenden Schichten. Diese Methode macht sich zunutze, dass schräg einfallendes Licht von der Oberseite oder der Unterseite der wachsenden Schicht in spezifischer Weise reflektiert wird. Die Analyse der Reflektion liefert Aussagen über Schichtdicke und optische Eigenschaften wie etwa Brechungsindizes.

Eine der wichtigsten Schichteigenschaften überhaupt ist die *Haftung* der Schicht zum Substrat. Zur Bestimmung dieser Eigenschaft werden bei dickeren Schichten Abzugstests verwendet, wobei die Schicht unter einem bestimmten Winkel vom Substrat gezogen wird. Die Messung der Haftung von dünnen Schichten ist allerdings ein großes Problem. Bisher wurde im allgemeinen der sogenannte *tape test* eingesetzt, bei dem versucht wird, die Schicht mittels eines Klebebandes vom Substrat zu ziehen. Diese Methode erlaubt jedoch nur die Aussage, ob die Schicht sich so vom Substrat herunterziehen lässt oder nicht. In unserer Arbeitsgruppe wurde für vergleichbare Fälle

eine neue Methode entwickelt, bei der die Schicht einer Ultraschallbehandlung in einer Flüssigkeit (*Kavitation*) ausgesetzt wird [10]. Die Zeit bis zum Ablösen der Schicht gibt dabei Auskunft über die Haftung der Schicht am Substrat.

Spezielle Schicht-Substrat-Systeme

Die Kombinationsmöglichkeiten von Schicht- und Substratmaterialien bei den PVD-Verfahren sind praktisch unbegrenzt. Für die praktische Nutzung sind jedoch nur wenige Schicht-Substrat-Kombinationen wirklich interessant.

Ein Hauptanwendungsgebiet der plasmagestützten PVD-Verfahren ist einmal die Mikroelektronik. In diesem Bereich ist bereits ein eigenständiges Spezialgebiet der Dünnschichttechnik entstanden. Die gegenwärtige Bedeutung dieses Gebietes wird deutlich wenn man bedenkt, dass ein integrierter Schaltkreis in der Herstellung mehrmals plasmagestützte PVD- und CVD-Prozesse durchläuft. Mit anderen Worten: Ohne plasmagestützte PVD- und CVD-

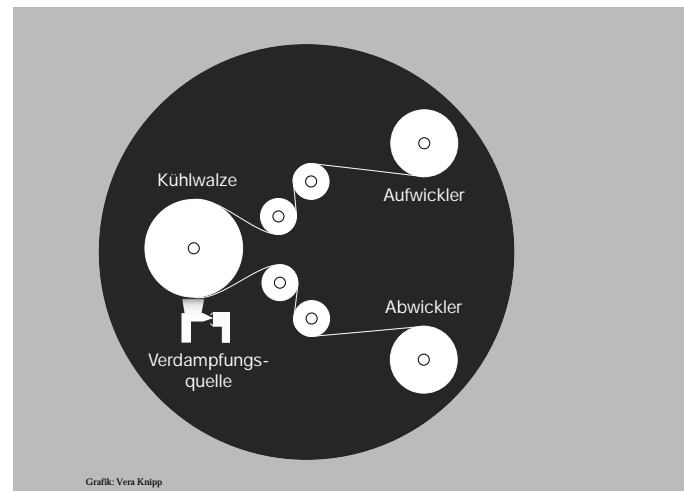
Technik wäre die heutige Mikroelektronik nicht denkbar.

Andere Anwendungsbereiche sind die Optik, insbesondere die Herstellung von Oberflächenspiegeln und Entspiegelungsschichten auf Glas und Kunststoff sowie der Maschinen- und Werkzeugbau, wo besonders Hartstoffschichten auf Stahl und Hartmetall zum Verschleißschutz eingesetzt werden, und schließlich ist die Metallisierung von Kunststoffen ein bedeutender Wirtschaftsfaktor.

Stellvertretend für viele dieser Einsatzbereiche werden im folgenden zwei wichtige Anwendungen näher beschrieben, deren physikalische Grundlagen seit mehreren Jahren in unserer Arbeitsgruppe untersucht werden, nämlich die Beschichtung von Polymeren und die Herstellung von harten und superharten Schichten, insbesondere Diamantschichten.

Beschichtung von Polymeren

Bei der Beschichtung von Polymeroberflächen sind Verfahren der Me-



(16) Schema einer Bandbeschichtungsanlage (Rollcoater) zur Beschichtung von Folienbahnen. Die ganze Vorrichtung ist in einer (nicht dargestellten) Vakuumkammer angeordnet.

tallisierung der bedeutendste Anwendungsbereich. Metallschichten auf Kunststoffen haben zum Ziel, diesen zusätzliche, dem Ausgangsmaterial nicht innewohnende Eigenschaften zu verleihen, und zwar:

- Metallglanz und Lichtreflexionsvermögen, also optische Eigenschaften;
- elektrische Leitfähigkeit und
- Barriereigenschaften gegen Gas- und Dampfdurchlässigkeit.

Optische Eigenschaften sind zunächst erwünscht, um Kunststoffgegenständen ein dekoratives Aussehen zu verleihen. Insbesondere aber spielen Licht reflektierende Metallschichten aus Aluminium eine Rolle bei der Herstellung von optischen Datenspeichern – Audio-CDs und CD-ROMs – und bei der Verspiegelung von Reflektoren für Autoscheinwerfer.

Die *elektrische Leitfähigkeit* ist von großer Bedeutung in der Elektrotechnik und Elektronik, da Gehäuse für diesen Bereich überwiegend aus Kunststoffen gefertigt werden, diese aber für elektromagnetische Störstrahlung durchlässig sind. Reine Kunststoffgehäuse lassen in

den Geräten produzierte Störstrahlungen nach außen dringen, ebenso können von außen eindringende Störungen das reibungslose Funktionieren der Elektronik beeinträchtigen. Für elektronische Geräte ist eine Abschirmung zudem gesetzlich vorgeschrieben, was sich durch eine Metallisierung der Gehäuseinnenwand von einigen Mikrometern Dicke erreichen lässt.

Barriereigenschaften schließlich sind von Bedeutung bei der Verpackung von Lebensmitteln. In Kunststoffbehältern und Folien verpackte Lebensmittel sind nur sehr begrenzt lagerfähig. Der Grund hierfür ist, dass Kunststoffe für Gase und Dämpfe relativ gut durchlässig sind. Dies führt dazu, dass zwischen den verpackten Lebensmitteln und der Umgebung ein Austausch gasförmiger Substanzen stattfindet (*Permeation*), so dass Lebensmittel austrocknen, an Geschmack verlieren oder durch eindringenden Wasserdampf feucht werden können. Diese geringe Barrierewirkung gegen Gas- und Dampfermeation kann drastisch verbessert werden, wenn die Kunst-

stoffe mit einer dünnen Barrierschicht versehen werde. Hierfür werden heute überwiegend etwa 40 nm dicke Metallschichten aus Aluminium eingesetzt. Die wirtschaftliche Bedeutung von Aluminiumbarrierschichten auf Verpackungsfolien lässt sich daran ermessen, dass im Jahr 1994 bereits weltweit Verpackungsfolien mit einer Fläche von über 10.000 Quadratkilometern – etwa einem Viertel der Fläche der Schweiz – mit Aluminium beschichtet wurden.

Bei der Metallisierung von Kunststoffen wird heute überwiegend das Aufdampfen von Aluminium (siehe Abb. 2) eingesetzt. In einigen Anwendungen – etwa bei der Metallisierung von Reflektoren für Autoscheinwerfer – wird die Aufdampftechnik kombiniert, indem zunächst die Kunststoffoberfläche mittels eines Spannlackes optische Qualität erhält. Diese Lackschicht dient auch gleichzeitig als Haftvermittler für die nachfolgend aufgedampfte Aluminiumschicht. Diese wiederum wird gegen Korrosion geschützt durch eine folgende Lackschicht oder durch einen Polymerfilm, der nach einem CVD-Verfahren (*Plasmapolymerisation*) aufgebracht wird.

Neben dem Aufdampfen wird heute das *Sputtern* (siehe Abb. 4) vor allem für die Metallisierung von Compact Discs eingesetzt. Diese sind nur einseitig mit Aluminium belegt und können wegen ihrer flachen Bauform kontinuierlich über Schleusensysteme dem Beschichtungsprozess zugeführt werden. In der modernen CD-Fabrikation werden die CDs vollautomatisch im 4-Sekunden-Takt gefertigt, was bedeutet, dass die Metallisierung einer CD auch höchstens vier Sekunden dauern darf.

Es lässt sich im Laborversuch leicht nachweisen, dass mittels plasmagestützter PVD-Technik auf Kunststoffe aufgebraute Aluminiumschichten eine deutlich bessere Qualität aufweisen. Dies macht sich

durch bessere Schichthftung (auf Haftvermittler kann in vielen Fällen ganz verzichtet werden), ein erhöhtes optisches Reflexionsvermögen sowie – infolge des kompakten Schichtaufbaus – erhöhte Korrosionsbeständigkeit, bessere Barriereigenschaften und stärkere mechanischer Belastbarkeit bemerkbar.

Trotz dieser Vorzüge konnten die plasmagestützten PVD-Verfahren die konventionellen Aufdampftechniken bisher nur in Ausnahmefällen, etwa bei der Metallisierung von CDs, verdrängen. Die Gründe dafür sind praktischer Art: Die geforderten Eigenschaften der spezifischen Metallbeschichtung lassen sich häufig bereits mit reinen Aufdampfprozessen erreichen. Bei Metallen kommen die dargestellten Vorteile der Mikrostruktureinstellung durch plasmagestützte Verfahren kaum zur Geltung.

Plasmaverfahren sind hier nur von Interesse, wenn die Schichthftung zum Substrat beim Aufdampfverfahren nicht ausreicht. So konnte gezeigt werden, dass mittels Arc-Technologie Kunststoffe extrem haftfest mit Metallen wie Kupfer beschichtet werden können. Voraussetzung ist, die auf das Substrat treffenden Teilchen so zu beschleunigen, dass sich der gewünschte haftfeste Verbund aus Kunststoff und Metall ausbildet [11]. Diese Möglichkeit bieten nur plasmagestützte Verfahren, bei denen die ionisierten Atome, wie bereits dargestellt, mit Hilfe einer Biasspannung auf die erforderliche Geschwindigkeit gebracht werden.

Kunststoffe werden in der Regel deshalb eingesetzt, weil sie ein relativ preisgünstiges und leicht zu verarbeitendes Material sind. Entsprechend preisgünstig sind daher auch Kunststoffprodukte. Eine Oberflächenveredelung von Kunststoffen muss sich daher an dem Gesamtwert des Produkts orientieren.

Plasmagestützte Verfahren erfordern gegenüber der Aufdampftechnik einen größeren apparativen Aufwand, der die Wirtschaftlichkeit dieser Prozesse ungünstig beeinflusst.

Alle bisherigen Anwendungen der Arc-Technologie verwenden Fertigungsanlagen im Labormaßstab. Beispiele hierfür sind die in den Abbildungen (5) und (6) im Schema dargestellten Anlagen zur Beschichtung von Maschinenbauteilen und Werkzeugen. Eine solche Fertigung ist wirtschaftlich nur sinnvoll, wenn mit der Beschichtung auch eine hohe Wertschöpfung erreicht werden kann. Dies bedeutet, dass in der Regel die plasmagestützte Metallisierung von Kunststoffen wirtschaftlich nicht im Labormaßstab durchführbar ist, sondern eine kostengünstige Massenproduktion erfordert.

Eine Ausnahme ist die oben erwähnte Metallisierung von CDs mittels Sputtertechnik. Diese Beschichtungsanlagen haben zwar nur Laborabmessungen, die scheibenförmige Geometrie der CDs ermöglicht jedoch ein schnelles Ein- und Ausschleusen in die Beschichtungskammer, so dass bereits hier eine kostengünstige Massenproduktion möglich wird. Allerdings ist auch in diesem Fall die Möglichkeit, die Sputtertechnik in einen kontinuierlichen Fertigungsprozess integrieren zu können, entscheidend für ihren Einsatz – nicht der (geringe) Qualitätsvorteil gegenüber der reinen Aufdampftechnik.

Eine der großen Herausforderungen bei der Verbesserung der plasmagestützten PVD-Technologie ist es daher, durch geeignete Verfahrensentwicklung eine kostengünstige Massenproduktion zu ermöglichen. Eine der Grundvoraussetzungen hierfür ist, dass große Materialmengen verdampft und auf die Substratoberfläche aufgebracht werden können. Aus diesem Grund ist der in unserer Arbeitsgruppe entwickelte, in Abbildung (7) gezeigte anodische Vakuumlichtbogen für diese Aufgabe von besonderem Interesse.

In Zusammenarbeit mit der Firma ROWO Coating GmbH in Herzoltheim wurde zum erstenmal der Versuch unternommen, diese Arc-Technologie im großtechnischen

Maßstab einzusetzen. Entwicklungsziel war es, eine konventionelle Aufdampfanlage für die Aluminisierung von Verpackungsfolien, einen sogenannten *Rollcoater*, auf diese Technik umzurüsten, um Schichten mit verbesserten Barriereigenschaften zu erhalten.

Abbildung (16) zeigt ein Schema der so entstandenen Anlage. Die zu beschichtende Kunststoffolie wird als Rolle in die (nicht dargestellte) Vakuumkammer eingelegt und über einen Wickelmechanismus mit einer Aufnahmerolle verbunden. Beim Betrieb der Anlage wickelt sich die Folie im Vakuum von der vollen zur leeren Rolle, der Wickelmechanismus ist so ausgelegt, dass die Folie immer faltenfrei mit Hilfe einer Kühltrommel über die Beschichtungseinrichtung geführt wird. In der konventionellen Ausführung besteht diese Bedampfungseinrichtung aus 16 in einer Reihe angeordneten Tiegeln, aus denen Aluminium verdampft wird. Verbrauchtes Material wird dabei über einen Drahtvoranschub ersetzt. Die Verdampferanlage dieser Anlage wurde durch 16 in Aluminiumdampf brennende Lichtbogenquellen ersetzt.

Eine Vorstellung über die Größe solcher Anlagen vermitteln folgende Daten: Bedampft wird vorzugsweise eine 12 µm dicke Folie aus Polyester. Diese wird als Rolle in den Rollcoater eingesetzt, die Rollenbreite beträgt 2 m, die Foliendicke bis zu 40 km, eine Foliendicke wiegt dann etwa 1.000 kg. Die Beschichtungszeit für eine Folienseite mit etwa 40 nm Aluminium beträgt zwischen 45 bis 60 Minuten; dies bedeutet, dass die Folie mit einer Geschwindigkeit von mehr als 40 km/h über die Bedampfungseinrichtung geführt wird. Nach Beendigung des Beschichtungsprozesses befinden sich mehr als acht Kilogramm Beschichtungsmaterial auf der Foliendicke. Da der gesamte Prozess einschließlich der Foliendicke im Vakuum abläuft, hat die gesamte Anlage die Dimension eines mittleren Lastwagens.

Die Beschichtungsergebnisse zeigen, dass die Arc-Technologie zu deutlich verbesserten Barriereigenschaften führt. So zeigen unbeschichtete Folien gegenüber Wasserdampf eine Permeation von 20 g pro Quadratmeter und Tag, während konventionell beschichtete ein Gramm und mittels Arc-Technologie beschichtete Folien 0,25 Gramm

packungsfolie wird zur Zeit zu einem Preis von etwa 0,01 DM angeboten. Ein solcher Preis ist nur möglich bei Ausschöpfung aller Einsparpotentiale und unter Verzicht auf höchsterreichbare Qualität. Die Anwendung der Arc-Technologie ist daher nur für solche Produkte sinnvoll, bei denen eine hohe Qualität

Verhüllungsmaterial entschieden sich die Christos für ein grobes Gewebe aus Polypropylen, das auf der Außenseite metallisch glänzend beschichtet sein sollte. Die Firma ROWO Coating konnte mit den mittels Arc-Technologie beschichteten Mustern Christo und Jeanne-Claude davon überzeugen, dass diese Technik die glän-



Christo and Jeanne-Claude: Wrapped Reichstag, Berlin 1971-95. © Christo, Photo-

pro Quadratmeter und Tag ergaben.

Der Nachteil dieser Technologie ist jedoch, dass die Schichten wegen des höheren technischen Aufwandes mit den durch Aufdampftechnik hergestellten Beschichtungen wirtschaftlich nicht konkurrieren können. Das Aufdampfen von Aluminium auf einen Quadratmeter Ver-

der Beschichtung für die Funktion des Produkts entscheidend ist.

Zufällig ergab es sich während der Inbetriebnahme des mit Arc-Technologie ausgerüsteten Rollcoaters, dass die Verhüllung des Berliner Reichstags durch Jeanne-Claude und Christo in eine konkrete Phase gelangte. Auf der Suche nach einem geeigneten

zenden und korrosionsbeständigen Aluminiumbeschichtungen liefert. Insgesamt wurden dann über 100.000 m² des Gewebes in Rollen zu 1,60 m Breite und 500 m Länge metallisiert – eine Pioniertat auf dem Beschichtungssektor, verbunden mit dem ersten großtechnischen Einsatz der Arc-Technologie.

Die Beschichtung von Kunststoffen mit nichtmetallischen Materialien spielt heute noch eine untergeordnete Rolle. Bisherige Anwendungen beschränken sich auf die kratzfesteste Beschichtung von Brillengläsern mit harten und transparenten Schichten (wie Quarz, SiO_2). Weiterhin gibt es Entwicklungen, transparente Barrierschichten aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Quarz herzustellen. Barrierschichten aus diesen Materialien können mittels reiner Aufdampftechnik nicht hergestellt werden, da hierbei nur Schichten mit poröser und brüchiger Struktur entstehen. Zur Erzeugung dieser Schichten mit guten Funktionseigenschaften ist daher die

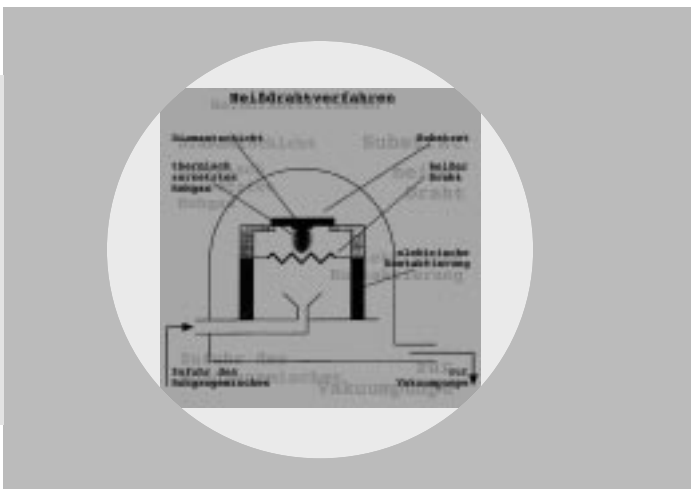
(17) Heißdrahtverfahren zur Erzeugung von Diamantschichten. Das Rohgasgemisch wird an einem elektrisch geheizten Draht zersetzt. Auf dem etwa 800°C heißen Substrat kondensiert zunächst Kohlenstoff in allen Modifikationen. Atomarer Wasserstoff zersetzt dann alle Kohlenstoffmodifikationen bis auf die Diamantbeschichtung, die auf dem Substrat verbleibt.

Anwendung eines plasmagestützten Verfahrens zwingend erforderlich. Diese Verfahren bieten gleich zwei wesentliche Vorteile:

- Die Schichten können reaktiv hergestellt werden. Es wird beispielsweise Aluminium (Al) oder Silizium (Si) verdampft, in einer reaktiven Sauerstoffatmosphäre entsteht dann das entsprechende Oxid als Beschichtung. Die Verdampfung der reinen Materialien ist hierbei einfacher als die der entsprechenden Oxide.
- Die plasmagestützte Beschichtung erzeugt bei richtig eingestellten Parametern einen kompakten Schichtaufbau mit guter mechanischer Stabilität und Elastizität. Gerade diese Eigenschaften sind für Barrierschichten auf flexiblen Verpackungs-

materialien von entscheidender Bedeutung.

Die Erzeugung transparenter flexibler Barrierschichten ist heute Gegenstand intensiver Forschung und Entwicklung. Anders als bei den reinen Metallschichten kommt den plasmagestützten Verfahren hier eine Schlüsselstellung zu. Zur Zeit wird intensiv daran gearbeitet, die richtigen Parameter zur Erreichung dieser Eigenschaften aufzufinden und gleichzeitig die Verfahrensentwicklung so zu gestalten, dass eine Übertragung in einen großtechnischen Maßstab möglich ist.



Harte und superharte Schichten

Eine der erfolgreichsten Anwendungen der plasmagestützten PVD- und CVD-Technik ist die Erzeugung von harten Schichten. Diese Schichten bestehen aus reaktiv hergestellten Verbindungen, überwiegend werden heute Verbindungen des Titans wie Titanitrid (TiN), Titancarbid (TiC) oder Titanaluminiumnitrid (TiAlN) eingesetzt. Die Herstellung dieser Schichten mittels Arc-Technologie erfolgt in Anlagen, die beispielhaft bereits anhand der Abbildungen (5) und (6) beschrieben wurden. Diese harten und reibungsarmen Schichten

erfüllen in Kombination mit einem zähen Grundwerkstoff fast optimal die an Schneid- und Umformwerkzeuge gestellten Anforderungen hinsichtlich ihres Verschleißverhaltens. Hartstoffbeschichtung wird heute kommerziell unter starkem Wettbewerbsdruck betrieben, so dass die Entwicklung wirtschaftlicherer Prozesse im Vordergrund der Bemühungen steht.

Die Grundlagenforschung hat sich inzwischen mehr der Erzeugung superharter Schichten zugewandt. Zu diesen Materialien gehören neben Diamant das kubi-

sche Bornitrid und die Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindung C_3N_4 . Die Existenz des letztgenannten Materials wird theoretisch postuliert, seine Herstellung ist allerdings bisher nicht gelungen.

Das stärkste Interesse gilt heute der Erzeugung von Diamantschichten. Diamant zeichnet sich durch eine Reihe von herausragenden Materialeigenschaften aus: Er ist der härteste Werkstoff überhaupt, reibungsarm, übertrifft die Wärmeleitfähigkeit des Kupfers um das Fünffache und zeigt auch interessante Eigenschaften für elektronische und optische Anwendungen. Diese breite

Palette an überlegenen Eigenschaften macht Diamant zu einem idealen Werkstoff für viele Anwendungsbereiche. Auch die Erzeugung dünner Diamantschichten ist ein Forschungsschwerpunkt unserer Arbeitsgruppe und soll deshalb näher beleuchtet werden.

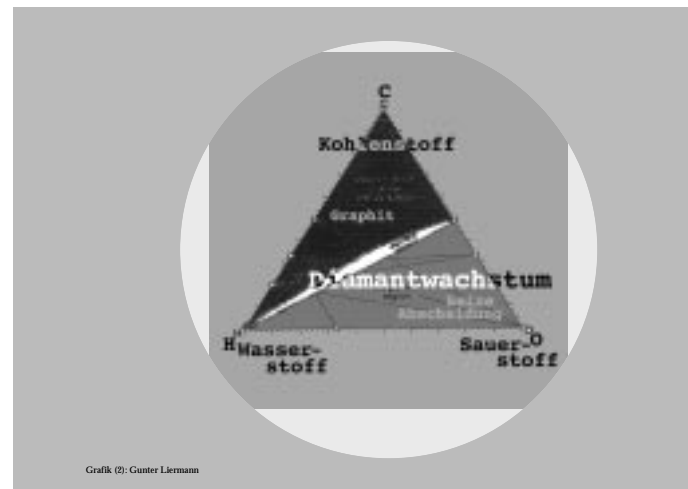
Der Einsatz von Diamant – beispielsweise in Bohrkronen zur Erdölexploration – ist schon lange bekannt. Auf Grund dieser industriellen Bedeutung wurden vor rund 50 Jahren in vielen Industrieländern Forschungsprogramme zur Erzeugung künstlicher Diamanten aufge-

her seitdem immer wieder Bemühungen, Diamanten in einem Prozess herzustellen, der ohne derart hohe Drücke auskommt.

Der Durchbruch auf diesem Gebiet gelang im Jahre 1981 einer Gruppe um B. V. Derjaguin in Moskau [12]. Die Grundidee dabei ist, dass einerseits die Moleküle eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs an der Oberfläche eines heißen Substrats gespalten werden. Dabei bilden sich Diamant, aber auch andere Kohlenstoffmodifikationen wie Graphit auf dieser Oberfläche. Bekanntlich unterscheiden sich Diamant und

lenstoff durch thermische Zersetzung eines Prozessgases an einem heißen Draht. Das Prinzip eines solchen Heißdrahtverfahrens ist in Abbildung (17) dargestellt.

Moderne Varianten dieser Methode sind die plasmagestützten Verfahren. Bei diesen wird anstelle der in Abbildung (17) dargestellten Zersetzung des Rohgasgemisches an einem heißen Draht dessen Zersetzung durch ein Plasma bewirkt. Die heutigen Verfahren unterscheiden sich insbesondere durch die Art der Plasmaerzeugung; am weitesten verbreitet ist die Plasmaerzeugung in Mikrowellenentladungen. In unserer Arbeitsgruppe wird ein in einer Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Atmosphäre



(18) Bachmann-Diagramm zur Herstellung von Diamanten durch einen CVD-Prozess. Die Eckpunkte des Dreiecks bezeichnen jeweils die hundertprozentige Konzentration der eingesetzten Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O). Jeder Punkt im Innern des Dreiecks definiert eine genaue Zusammensetzung des Prozessgasgemisches aus diesen drei Elementen und ist über dessen prozentuale Zusammensetzung erreichbar. Für die Abscheidung von Diamanten muß der Prozess im Innern des hellen, mit 'Diamantwachstum' (diamond domain) beschrifteten Bereiches lokalisiert sein. Die Größe des Bereiches entspricht der Menge an Beschichtung, die sich in diesem Bereich

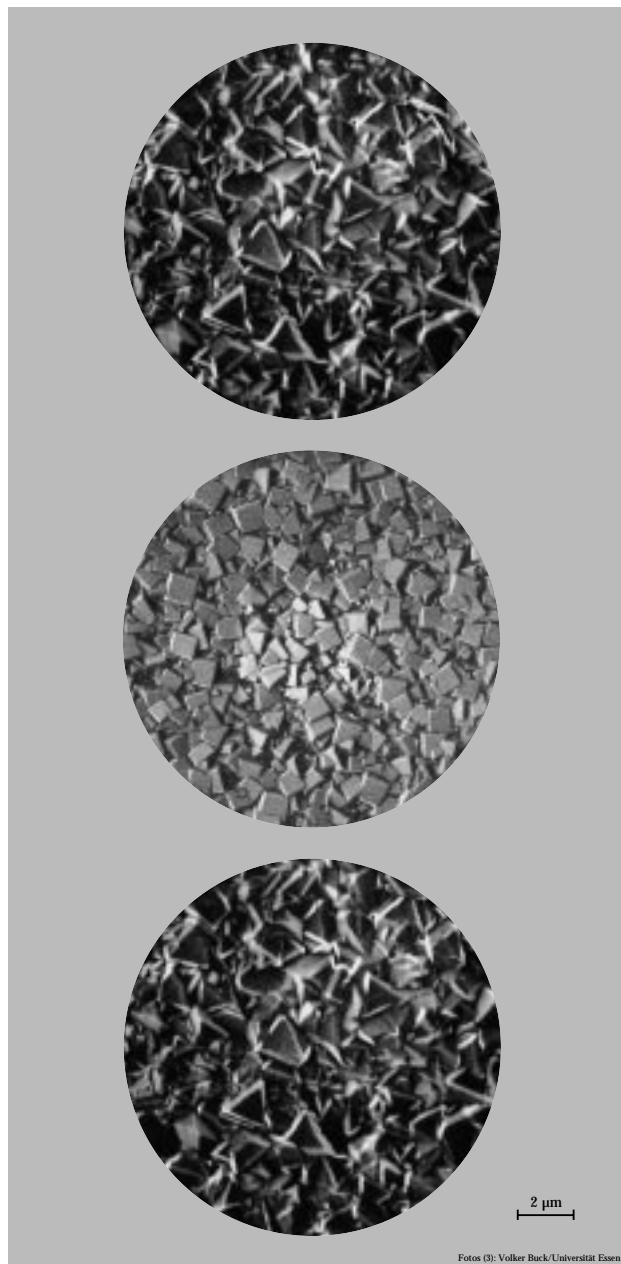
brennender Lichtbogen benutzt [13].

Es ist heute Stand der Technik, polykristalline Diamanten mit 20 Zentimetern Durchmesser und einem Millimeter Dicke – dies entspricht 1.400 Karat – herzustellen. Auf Grund verbesserter Prozessführung ist dabei der Preis von mehr als 1.000 US-Dollar pro Karat im Jahre 1988 auf etwa zwei US-Dollar pro Karat im Jahre 1998 gefallen. Diese Zahlen belegen eindrucksvoll die im letzten Jahrzehnt geleistete Forschungs- und Entwicklungsarbeit.

Wie harte Titanitridschichten werden inzwischen auch superharte Diamantschichten kommerziell für den Verschleißschutz von Werkzeugen eingesetzt. Dabei war die große Schwierigkeit zu überwinden, dass

legt, die unabhängig voneinander 1953 in Schweden und 1955 in den USA zum Erfolg führten. Bei diesen Verfahren wird Diamant aus Graphit unter extremen Bedingungen erzeugt, nämlich bei Temperaturen um 1.400°C und bei Drücken, die etwa dem 60.000fachen Atmosphärendruck entsprechen. Inzwischen werden nach diesem Verfahren jährlich weltweit mehr als 80 Tonnen Industriediamanten erzeugt. Diese sind jedoch – bedingt durch die hohen Drücke – nur 0,1 bis einen Millimeter groß und müssen mit einem geeigneten Binder zu größeren Werkstücken geformt werden. Es gab da-

andere Kohlenstoffmodifikationen wie Graphit nur durch die Art der chemischen Bindung der Kohlenstoffatome untereinander. Andererseits lassen sich durch Zugabe von atomarem Wasserstoff alle chemischen Bindungen der Kohlenstoffatome untereinander wieder auflösen, und es bilden sich wieder gasförmige Kohlenwasserstoffe; die Diamantbindung widersteht allerdings diesem chemischen Angriff weitaus besser als die Graphitbindung, so dass reiner Diamant übrig bleibt. Derjaguin und seine Mitarbeiter erzeugten dabei sowohl den atomaren Wasserstoff wie den Koh-



Fotos (3): Volker Back/Universität Essen

Bestandteile des Grundmaterials – wie Eisen bei Stählen oder Nickel und Kobalt bei Hartmetallen – die Entstehung von Graphit katalytisch begünstigen. Eine direkte Diamantabscheidung auf Werkzeugen ist daher nicht möglich. International wurden verschiedene Problemlösungen gefunden, die für Werkzeuge extrem wichtige Haftung der Schichten sicherzustellen. Unsere Arbeitsgruppe konnte in Kooperation mit der *WIDIA GmbH* und dem *Krupp Entwicklungszentrum* eine Lösung entwickeln [14], bei der sich zwischen dem Grundwerkstoff und der Diamantschicht eine Zwischenschicht aus amorphem Kohlenstoff befindet.

Verwendet man Siliziumplatten (sogenannte *Wafer*) als Substrat, so ist durch Auflösen dieser Platten in Flusssäure nach der Diamantabscheidung die Herstellung freistehender Diamantscheiben möglich. Diese dienen dann beispielsweise als Fenster für Hochleistungslaser. Eine weiterer Anwendungsbereich ist die Mikroelektronik, hier werden kleine Diamantplättchen zur Wärmeabfuhr in Hochleistungshalbleiterbauelementen wie Laserdioden eingesetzt. Konzepte, die die Halbleitereigenschaften von Diamanten in Elektroden und Sensoren nutzen, stehen gerade an der Schwelle der industriellen Anwendung. Diese Halbleitereigenschaften der Diamanten sind ebenfalls für die Entwicklung einer Hochleistungshochtemperaturrekt-

(19) Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von abgeschiedenen Diamantschichten. Das Prozessgas besteht aus Wasserstoff mit 0,5 % Methan (oben), 4 % Methan (mitte) sowie 3,5 % Methan mit einer Stickstoffverunreinigung von 0,1 % (unten) bei sonst konstanten Abscheidungsparametern. Die Zusammensetzung des Prozessgases beeinflusst die Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Kristallori-

ronik interessant. Solche Bauteile haben allerdings die Forschungslaboratorien bisher noch nicht verlassen.

Die Anforderungen an die chemische Natur der an der Diamantbildung beteiligten Atome hat P. K. Bachmann 1991 (und in modifizierter Form 1995) [15] durch Ordnen von experimentellen Ergebnissen in einem übersichtlichen Diagramm darstellen können, dieses ist in Abbildung (18) wiedergegeben. Das Dreieck symbolisiert die chemische Zusammensetzung des Prozessgases, wobei den Ecken jeweils eine 100%ige Konzentration von Wasserstoff, Kohlenstoff oder Sauerstoff entspricht. Jede chemische Komposition des Prozessgases aus diesen drei Elementen entspricht einem bestimmten Ort innerhalb dieses Dreiecks. Dieser Ort kann durch die Wahl bestimmter Prozessgas und deren prozentuale Zusammensetzung experimentell erreicht werden. Durch die Ordnung der empirischen Daten konnte Bachmann nun zeigen, dass die Diamantabscheidung nur in einem eng begrenzten Bereich innerhalb dieses Dreiecks erfolgt (*diamond domain*). Unterhalb dieses Bereichs findet überhaupt keine Abscheidung statt, oberhalb dieses Bereichs entstehen andere Kohlenstoffmodifikationen wie Graphit.

Dieses Diagramm gibt aber nur Aufschluss darüber, wie die chemische Zusammensetzung des Prozessgases sein muss, damit überhaupt eine Diamantbildung stattfindet. Die genaue chemische Zusammensetzung im Zusammenspiel mit Spuren von Verunreinigungen und den physikalischen Abscheidungsparametern beeinflussen in bisher nicht geklärter Weise die Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Kristallformen, je nachdem, an welchem Ort innerhalb des *Diamond-domain* Bereichs man sich befindet oder ob noch kleine Verunreinigungen im Prozessgas vorhanden sind [16]. Die

elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von abgeschiedenen Diamantschichten in Abbildung (19) zeigen deutlich, wie sich die Morphologie der Schichten von der rauhen, „dreieckigen“ Oberflächenstruktur (*111-Texture*) im oberen Bild (19a) mit wachsendem Methangehalt im Prozessgas zu einer glatten „plattenförmigen“ Oberflächenstruktur (*100-Texture*) im mittleren Bild (19b) verändert. Durch Spuren von Stickstoff wird dieser Effekt noch deutlich verstärkt (Bild unten, 19c), eine solche Verunreinigung kann leicht durch unbeachtete Lecks in Vakuumapparaturen entstehen.

Generell ist die Abscheidung von Diamant mit wirtschaftlich sinnvollen Abscheidegeschwindigkeiten nur bei Substrattemperaturen von etwa 800 °C möglich. An einer schnelleren Abscheidung bei niedrigerer Substrattemperatur und an der Herstellung großer Einkristalle wird weltweit gearbeitet, bisher allerdings noch ohne Erfolg.

Wie auch bei der Dünnschichttechnologie insgesamt konnte das wissenschaftliche Verständnis der stürmischen empirisch-technischen Entwicklung bei der Erzeugung von Diamantschichten nicht folgen, auch sind die industriell eingesetzten Prozesse zumeist über *Trial-and-error*-Verfahren erarbeitet worden. Die Entwicklungen zielen von Beginn an auf marktfähige Produkte. Dabei ist es zunächst relativ gleichgültig, ob die physikalisch-chemischen Hintergründe verstanden wurden; Aktivitäten in diese Richtung gelten oft als „sinnlose“ Investition.

Natürlich ist nicht zu bestreiten: Grundlagenforschung kostet Geld. Und dies sind Kosten, die vor allem kleine und mittelständische Unternehmen nicht erübrigen können. Doch über die zielbewusste Suche nach neuen Lösungen auf der Basis des naturwissenschaftlichen Verständnisses lassen sich sicherlich viele industrielle Verfahren optimieren – oder auch ganz neue Lösungs-

ansätze finden. Beide Wege können sich auch wirtschaftlich rechnen, wie die Geschichte der Herstellung von Diamant als Werkstoff zeigt. Als Partner für die Optimierung und Neuentwicklung von Verfahren bilden die Universitäten jedenfalls ein oftmals unterschätztes Potential.

Schlussbemerkungen

Der vorstehende Beitrag beschreibt nur einige wenige Bereiche des sich rasant entwickelnden Gebietes der Dünnschichttechnologie. Wir haben uns im Wesentlichen auf solche Themen beschränkt, die uns aus unserer Forschungstätigkeit vertraut sind und die sich – im Sinne dieser UNIKATE-Ausgabe – mit materialwissenschaftlichen Aspekten befassen, insbesondere mit Verfahren zur Herstellung neuer Materialien. Viele interessante Forschungsgebiete konnten nicht einmal erwähnt werden. Welche Breite der Arbeitsbereich der Dünnschichttechnologie erreicht hat, mag man am besten daran ermesen, dass selbst Forschungsaktivitäten an der Universität Essen im Rahmen dieses Beitrags keine Erwähnung mehr finden konnten. So seien zumindest an dieser Stelle auf die Aktivitäten von Dieter Mergel auf dem Gebiet der magnetischen Speicherschichten und der oxidischen Schichten hingewiesen sowie auf die theoretische Arbeitsgruppe um Joachim Krug, in der Modelle zur Keimbildung und zum Wachstum von Schichten behandelt werden (vgl. hierzu den Beitrag von Joachim Krug in den ESSENER UNIKATEN 11⁴).

Summary

To achieve the desired properties of a workpiece, it is sufficient in many cases to coat its surface with a thin film of a specific material. This technology is called “thin film technology”. In the past years many methods to produce thin films on surfaces

have been developed which use plasma assisted physical (PVD) or chemical (CVD) vapor deposition in a vacuum ambient. This article describes the main processes used for plasma assisted CVD- and PVD-deposition, important applications like vacuum-metallisation of plastics and deposition of diamond films, and common methods to characterize the physical and functional features of thin films. Emphasis is directed to the physical processes involved in the generation of thin films: Evaporation of material, plasma generation of evaporated materials and condensation of material-vapor on surfaces. Variation of physical parameters involved in these processes may change the physical structure of these films dramatically. A main parameter which affects the film structure is the energy of the particles bombarding the growing film. A proper control of this quantity enables the "tailoring" of desired film properties. By changing solely the physical structure of a material due to condensation conditions from the vapor phase, new and so far unknown material properties can be achieved which are different from (and sometimes superior to) the known properties of the respective bulk material with the same chemical composition.

Die Autoren:

Volker Buck studierte von 1964 bis 1970 Physik in Göttingen und München. 1974 promovierte er in Göttingen auf dem Gebiet der Supraleitung dünner Schichten (Prof. Dr. Dr. h. c. Rudolf Hilsch, Prof. Dr. Gunther v. Minnigerode). 1980 ging Buck an das Institut für Technische Physik der DFVLR in Stuttgart (Plasmaphysik, Prof. Dr. Theo Peters) und beschäftigte sich dort mit Plasmabeschichtungen für die Raumfahrt. Nach der Berufung an die Essener Universität 1985 baute er dort die Arbeitsgruppe Dünnschichttechnologie auf, die sich überwiegend – wie auch bereits seine Habilitationsschrift – mit der Modellbildung bei der Erzeugung dünner Schichten beschäftigt. Volker Buck war von 1990 bis 1992 Dekan und von 1992 bis 1994 Prodekan des Fachbereichs Physik sowie von

1997 bis 2000 Prorektor für Struktur und Planung der Essener Universität. Horst Ehrich studierte Physik an der Universität Kiel (Schwerpunkt Plasmaphysik), wo er auch 1969 diplomierte und 1972 promovierte. Von 1972 bis 1979 arbeitete er als Assistent am Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel; 1975/76 ging er für ein Forschungsprojekt an das National Institute of Science and Technology (NIST) in Washington, USA, wo er sich mit optischer Plasmatheorie beschäftigte. Seit 1979 ist Ehrich Wissenschaftlicher Angestellter am Fachbereich Physik der Universität Essen. Seit 1985 liegt der Schwerpunkt seiner Arbeit auf der Anwendung von Plasmen bei der Vergütung und Beschichtung von Oberflächen.

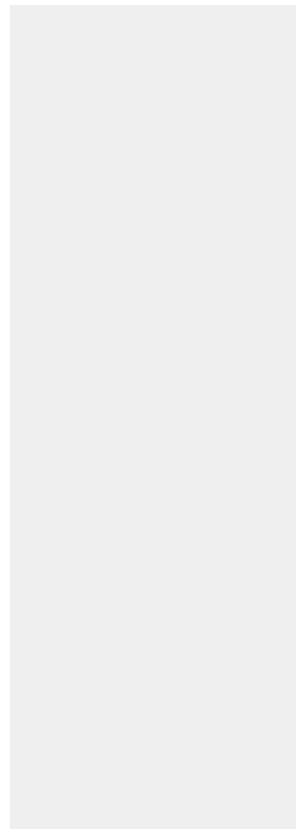
Anmerkungen:

- 1) Größe und Anzahl der Droplets sind abhängig vom Kathodenmaterial, eine Beschichtung kann bis zu 80% aus erstarrten Droplets bestehen. Diese Eigenschaft des Kathodischen Vakuumlichtbogens beschränkt dessen Anwendungsbereich entweder auf sublimierende Kathodenmaterialien (wie Ti, Cr) oder auf Anwendungen, bei denen diese Droplets in den Schichten toleriert werden können. Hauptanwendungsgebiet des kathodischen Vakuumlichtbogenverdampfers ist daher die Erzeugung von Hartstoffschichten, wobei dem Verdampfungsprozess das für eine reaktive Beschichtung notwendige Reaktivgas zugeführt wird (e in Abbildung 6). Damit wird ein wichtiges Anwendungspotential dieser Methode jedoch nicht genutzt, nämlich die Erzeugung von Schichten ohne Prozessgas.
- 2) Ludwig Mond gründete 1873 in England die bedeutende Soda-Fabrik Brunner, Mond and Co.
- 3) Irving Langmuir beschäftigte sich bereits zu Beginn des letzten Jahrhunderts mit dem Zusammenhang von Beschichtungen und elektrischen Entladung im Hochvakuum. Für General Electric entwickelte er die gasgefüllte Glühbirne. 1932 erhielt er den Nobelpreis für Chemie.
- 4) Joachim Krug: Wer hat, dem wird gegeben. Strukturbildung durch Wachstumsprozesse. In: ESSENER UNIKATE 11 – Unordnung und Selbstähnlichkeit, S. 30. Essen 1999.

Literatur:

- [1] G. Bauer: Annalen d. Physik. 5. Folge. 19, 4, p. 434, 1934
- [2] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood (Ed.): Plasma Based Processing, Park Ridge, NJ, Noyes, 1989
- [3] A. Rutscher, H. Deutsch: Plasmatechnik und Anwendungen. Carl Hauser Verlag, 1984
- [4] D. M. Sanders, D. B. Boercker, S. Fallabella: IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 18, No. 6, p. 883, 1990
- [5] H. Ehrich: J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 6, No. 1, p. 134, 1988
- [6] O. Lehmann, M. Stuke: Appl. Phys. A 53, 343, 1991
- [7] K.-H. Müller: Journ. Appl. Phys. 62, p. 1796, 1987

- [8] H. Windischmann: Critical Review in Solid State and Material Sciences 17 (6), p. 547, 1992
- [9] V. Buck: Surf. Coat. Technol. 57, p. 163, 1993
- [10] J. Schuhmann, E. John, V. Buck, in: H. Dimigen, W. Paatsch (Hrsg.): Oberflächen-technik / Werkstoffwoche 1998. Band IX, Symposium 11, S. 141. Wiley-VCH, Weinheim 1999
- [11] H. Ehrich, B. Hasse, M. Mausbach, K. G. Müller: IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 18, No. 6, p. 895, 1990
- [12] B. V. Spitsyn, L. L. Bouillov, B. V. Derjaguin: J. Cryst. Growth 52, p. 219, 1981
- [13] V. Böhm, V. Buck, M. Liesenfeld, T. Naubert, J. Zeng: Diamond Relat. Mater. 4, p. 33, 1994
- [14] F. Deuerler, R. Tabersky, V. Buck: Europäische Patentschrift EP 95 929 000.8
- [15] P. K. Bachmann: Diamond Relat. Mater. 4, p. 821, 1995
- [16] R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr, P. Koidl: Appl. Phys. Lett. 65, p. 34, 1994



Horst Ehrich, Foto: Tilo Kert