

**Die prozess- und strömungsabhängige
Schichtabscheidung beim Hohlkathoden-Gasfluss-Sputtern
untersucht an Titan- und Wolframschichten**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Stanley Tang

geboren am 03.02.1980 in Wiesbaden

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. V. Michailov

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. C. Leyens

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. B. Viehweger

Tag der mündlichen Prüfung: 28.10.2010

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel und die den Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Zudem wurde die Arbeit nicht in der gegenwärtigen oder einer ähnlichen Form an einer anderen Fakultät eingereicht. Auch habe ich weder in der Vergangenheit Promotionsanträge gestellt, noch ist dies aktuell an einer anderen Fakultät der Fall.

Die derzeit geltende Promotionsordnung der Fakultät für Maschinenbau, Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus ist mir bekannt.

Köln, den 05.07.2010

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) in Köln-Porz.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. C. Leyens und Herrn Prof. Dr. B. Viehweger bedanken für ihr großes Interesse an dem Themengebiet und an meiner Tätigkeit. Dies ermöglichte mir erst, meine Promotion abzulegen. Herrn Prof. Dr. V. Michailov danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Prüfungsausschusses.

Herrn Dr. U. Schulz danke ich besonders für die nicht nur rein wissenschaftliche Betreuung während der letzten drei Jahre. Die vielen guten Anregungen und Ratschläge haben einen großen Anteil zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. M. Peters für die Unterstützung bei der persönlichen Weiterentwicklung und für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre in der Abteilung für Hochtemperatur- und Funktionsschichten.

Zudem danke ich Herrn Prof. H. Voggenreiter für die Bereitstellung des sehr gut ausgestatteten Instituts für Werkstoff-Forschung.

Danken möchte ich mich auch bei meinem Bürokollegen Herrn Dr. M. Fröhlich für die vielen fachlichen und nichtfachlichen Gespräche.

Den Herren J. Brien und D. Peters danke ich für die produktive Zusammenarbeit, für das Durchführen der zahlreichen Beschichtungsversuche und für das Instandhalten der GFS-Quelle. Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn C. Kröder und Herrn A. Handwerk bedanken für die schnelle und kompetente Fertigung meiner Proben und des Probenhalters.

Darüber hinaus gilt mein Dank auch allen anderen Kolleginnen/Kollegen in der Abteilung Hochtemperatur- und Funktionsschicht und im Institut, insbesondere der Abteilung der Mikroanalytik, für die angenehme Zusammenarbeit und für ihre vielseitige Unterstützung bei der Untersuchung der Schichten.

Der allergrößte Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie. Ihre Aufopferung und Fürsorge haben es mir ermöglicht zu studieren und nun zu promovieren.

Mein allerherzlichster Dank gilt meiner Freundin Dagmar Merz (und unserem Henri). Ihre Unterstützung und Nachsicht, schon während meiner Studienzeit, haben mir den nötigen Rückhalt in stressigen Zeiten gegeben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Physikalische Dampfabcheidung (PVD).....	5
2.1.1 Kathodenzerstäubung (Sputtern)	6
2.1.2 „Non Line of Sight“	8
2.1.3 Hohlkathoden-Gasfluss-Sputtern	9
2.2 Schichtstrukturen und Strukturzonenmodelle	17
2.2.1 Wachstumsbedingte Textur von PVD-Dünnschichten.....	22
2.3 Schichtwerkstoffe.....	25
2.3.1 Titan	25
2.3.2 Wolfram.....	26
2.4 Strömungsmechanik und Stoffübergangstheorie	27
2.4.1 Grenzschicht-Theorie	27
2.4.2 Stoffübergang nach der Grenzschicht-Theorie.....	31
2.5 Rechnergestützte Simulation	32
3. Experimentelles Vorgehen	35
3.1 Schichtherstellung	35
3.1.1 Versuchsaufbau und -ablauf	35
3.1.2 Prozessparameter	38
3.1.3 Substrate und ihre Positionen	38
3.2 Schichtcharakterisierung.....	40
3.2.1 Schichtdickenmessung mittels magnetinduktivem Verfahren.....	40
3.2.2 Metallographische Präparation und Rasterelektronenmikroskopie	40
3.2.3 Röntgenographische Analytik.....	41
3.2.4 Mikrohärteprüfung nach Vickers.....	42
3.3 Strömungssimulation	42
4. Ergebnisse und Diskussion	47
4.1 Charakterisierung der GFS-Quelle	47
4.2 Einfluss der Prozessparameter auf die Beschichtungsrate und Schichtmorphologie	54
4.2.1 Einfluss der Targetleistung.....	54
4.2.2 Einfluss des Substratabstands	58
4.2.3 Einfluss des Kammerdrucks	62
4.2.4 Einfluss der Substrattemperatur.....	68
4.2.5 Einfluss der Bias-Spannung	73
4.2.6 Einfluss durch Substrat-Rotation.....	79

4.3 Zusammenhang zwischen Prozessparametern, Schichtmorphologie, kristallographischer Vorzugsorientierung und Härte.....	81
4.3.1 EDX-Analyse	81
4.3.2 Phasenanalyse	81
4.3.2.1 Titan	81
4.3.2.2 Wolfram.....	90
4.3.3 Texturanalyse	94
4.3.3.1 Titan	94
4.3.3.2 Wolfram.....	99
4.3.4 Mikrohärteprüfung.....	107
4.4 Zusammenhang zwischen Schichtdickenverteilungen und Strömung.....	114
4.4.1 Beschichten von ebenen Substratoberflächen	114
4.4.1.1 Anströmwinkel 90° / Queranströmung.....	114
4.4.1.2 Anströmwinkel 0° / Längsanströmung.....	119
4.4.2 Beschichten von gekrümmten Substratoberflächen.....	129
4.4.3 Rohr längs angeströmt / Innenbeschichtung	138
4.4.4 Schaufelbeschichtung.....	141
4.4.5 Beschichten von Profilen	143
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	149
Literaturverzeichnis.....	153
Anhang	165

1. Einleitung

Die Anforderungen an die Gasturbine für den Flugbetrieb und die darin eingesetzten Werkstoffe sind im Laufe der Jahre stetig gestiegen. Nicht nur ökonomische, auch ökologische Aspekte werden bei der Gestaltung moderner Flugtriebwerke miteinbezogen. Das Triebwerk von morgen muss effizient, sparsam und langlebig sein, um die Umwelt und die natürlichen Ressourcen zu schonen. Dafür ist es notwendig, den Gesamtwirkungsgrad des Antriebssystems zu erhöhen. Um diese Anforderung zu erfüllen, werden höhere Verbrennungstemperaturen angestrebt und neuartige Leichtbauwerkstoffe eingesetzt [Brae09, Dim03, Des06, Wil94]. Allgemein erfahren insbesondere die Schaufeln, unabhängig vom Einsatzort Verdichter oder Turbine, während des Betriebs eine zunehmende chemische, thermische und mechanische Beanspruchung.

Der Einsatz von Schutzschichten erweist sich als eine effektive Möglichkeit, den sehr unterschiedlichen Angriff auf die Triebwerksschaufeln zu minimieren [Kum99, Ley06, Pad02, Sch04, Vas08]. Sie übernehmen Aufgaben als Diffusionsbarriere, Wärmedämmung oder Erosionsschutz. Damit die Schicht ihr volles Wirkungspotenzial entfalten kann, muss das Schichtsystem auf das Bauteil und auf ihren Einsatzort maßgeschneidert werden. Neben der richtigen Auswahl des Schichtwerkstoffs bedeutet dies auch eine Anpassung der physikalischen Schichtmerkmale an die Anwendung. Dazu zählen die Schichtdicke, ihre Verteilung und insbesondere die prozessabhängige Schichtmorphologie, denn sie bestimmt im Wesentlichen die physikalischen Eigenschaften der Schicht. Unabhängig vom eingesetzten Beschichtungsverfahren muss ein Grundverständnis über das Zusammenspiel von Prozessparametern und Schichteigenschaften vorhanden sein, um das jeweilige Verfahren sinnvoll nutzen zu können.

Für das Abscheiden des Schichtwerkstoffs auf das Bauteil steht eine Vielzahl von Verfahren zur Verfügung. Neben dem häufig eingesetzten Plasmaspritz-Verfahren wird auch die Galvanik oder die physikalische Dampfabscheidung (PVD) eingesetzt. Ein klassisches PVD-Verfahren zum Auftragen von Wärmedämmschichten auf Turbinenschaufeln ist das Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD), mit dem sich enorm hohe Beschichtungsraten von bis zu 1200 $\mu\text{m}/\text{h}$ realisieren lassen. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode ist die Temperaturbelastung des Substrats von weit über 900°C während des Beschichtungsprozesses. Ein weiteres, bekanntes Verfahren ist das Magnetron-Sputtern, wo typischerweise Substrattemperaturen von 200-300°C erreicht werden. Im Vergleich zum EB-PVD besitzt es je nach Schichtmaterial nur eine niedrige bis mittlere Beschichtungsrate, ist aber durch das verwendete Sputterprinzip vielseitig einsetzbar. So lassen sich mit diesem Verfahren Schichten gegen Oxidation, Erosion, aber auch zur Dekoration aufbringen.

Ein gemeinsamer Nachteil nahezu aller Plasmaspritz- und PVD-Verfahren, einschließlich ihrer Varianten, ist die Abhängigkeit der beschichtbaren Oberfläche vom Sichtfeld der Beschichtungsquelle (aus dem Englischen hat sich der Begriff „Line of sight“ = LOS bzw. „Non line of sight“ = NLOS etabliert). Dabei erreicht das in die Gasphase überführte Schichtmaterial nur Oberflächenbereiche eines stehenden Substrats, welche von der Beschichtungsquelle direkt „erblickt“ werden (LOS). Verdeckte Bereiche (NLOS), wie z.B. Hinterschneidungen oder die Rückseite des Substrats, werden nicht beschichtet. Eine Rundumbeschichtung oder das Beschichten von komplexen Geometrien kann also nur erfolgen, indem mehrere Beschichtungsquellen verwendet werden und/oder eine Substratmanipulation während des Beschichtungsprozesses zum Einsatz kommt.

Ein Verfahren, um dieses Problem zu umgehen, ist das Hochrate-Beschichtungsverfahren Gasfluss-Sputtern (GFS). Zwar handelt es sich hierbei auch um ein PVD-Verfahren, aber die Besonderheit beim GFS liegt in der Kombination einer Hohlkathoden-Glimmentladung mit einem durch die Kathode geführten hohen Inertgasstrom. Die Hauptfunktion des Gasstroms ist der gerichtete Transport des abgesputterten Materials aus der Hohlkathode zum Substrat. Dieser strömungsabhängige Materialtransport soll in der Lage sein, die Kontur eines komplexen Substrats zu umströmen, bis zu den NLOS-Bereichen zu gelangen und diese auch zu beschichten. Gleichzeitig steht durch die Arbeitsweise des GFS-Prozesses eine Vielzahl von Prozessparametern zur Verfügung, um die Mikrostruktur und damit die Eigenschaft der Schicht je nach Bedarf zu verändern.

Ziel dieser Arbeit ist die Identifizierung der prozess- und strömungsbedingten Einflussfaktoren auf die Schichtmorphologie und Schichtabscheidung beim GFS-Verfahren. Dazu werden verschiedenste Substratformen unter Variation der Prozessparameter beschichtet. Die dabei neu gewonnenen Erkenntnisse sollen das Grundverständnis für das GFS-Verfahren derart erweitern, dass es hinsichtlich einer späteren Anwendung möglich ist, eine Vorhersage über die Beschichtbarkeit einer komplexen Geometrie, wie z.B. einer Turbinenschaufel, treffen zu können.

Als Versuchs- und Modellwerkstoff kommen reines Titan und Wolfram zum Einsatz. Die Verwendung von Titan bietet sich an, da Titan bzw. Titanlegierungen dank ihrer guten mechanischen Eigenschaften bei gleichzeitig geringerer Dichte als Stahl oder Superlegierungen im Bereich der Luft- und Raumfahrt eingesetzt werden. Wolfram besitzt im Vergleich zu Titan einen wesentlich höheren Schmelzpunkt, eine vierfach höhere Dichte und eine kubische Gitterstruktur. Deutliche Unterschiede zwischen den beiden Werkstoffen können bei der Beschichtungsrate und der Schichtmorphologie erwartet werden. Die Arbeit unterteilt sich dabei in zwei Abschnitte.

Im ersten Abschnitt wird das prozessabhängige Schichtwachstum untersucht. Hierfür wird die GFS-Beschichtungsquelle charakterisiert, indem durch Variation der Prozessparameter der Einfluss auf die Beschichtungsrate und die Schichtmorphologie

experimentell bestimmt wird. Die anschließende Schichtcharakterisierung beinhaltet die Begutachtung der Schichtmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie, eine röntgenographische Analyse der Schichten und die Bewertung der physikalischen Eigenschaft durch Mikrohärteprüfung.

Im zweiten Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen Strömungsverhalten, Grenzschichtausbildung und Schichtabscheidung, speziell die Abscheidung in den NLOS-Bereichen, diskutiert. Die Basis bildet die quantitative Auswertung der Schichtdickenverteilung an unterschiedlichen Substraten, die unter verschiedenen Strömungsbedingungen beschichtet wurden. Zur Klärung des Abscheidungsphänomens erfolgt die Charakterisierung der Gasströmung unter Verwendung der Strömungsmechanik und Grenzschicht-Theorie, um dann anschließend den Stoffübergang aus der Strömung zur Substratoberfläche beschreiben zu können. Das Gesamtbild des Zusammenspiels von Strömung und Schichtabscheidung beim Gasfluss-Sputtern komplettieren die mithilfe rechnergestützter Strömungssimulation generierten Geschwindigkeitsfelder an verschiedenen Substraten.

2. Grundlagen

2.1 Physikalische Dampfabscheidung (PVD)

Das Beschichten gehört laut [DIN 8580] zu einer der Hauptgruppen der Fertigungsverfahren. Es wird definiert als das Fertigen durch Aufbringen einer fest haftenden Schicht aus formlosem (Schichtwerk-)Stoff auf die Oberfläche eines Werkstücks. Dabei kann die Funktion der Schicht verschiedene Aufgaben übernehmen, wie z.B. dekorative Zwecke. Ein Großteil der Beschichtungen findet ihre Verwendung im Bereich der Schutzschichten. Die Hauptfunktion dieser Schichten ist es, den chemischen, thermischen und mechanischen Angriff auf das Bauteil bzw. Werkstück so weit zu vermindern, dass sich dadurch die Lebens- und Einsatzdauer des Bauteils verlängert. Gleichzeitig gestattet der Einsatz von Schutzschichten die Verwendung von kostengünstigeren Werkstoffsystemen in einer ansonsten für das System zu aggressiven Umgebung. Klassische Beispiele sind die Erosions- oder Hochtemperaturschutzschichten (Wärmedämmschichten) auf Schaufeln in Flugzeugtriebwerken oder in stationären Gasturbinen [Ley01]. Während die Erosionsschutzschicht den mechanischen Angriff von z.B. Staubpartikeln auf das Grundmaterial minimiert, kann durch den Einsatz einer Wärmedämmschicht die Temperatur des Basiswerkstoffs der Schaufel deutlich gesenkt werden.

Weiterhin wird in der Norm unterteilt, in welcher Form bzw. welchem Aggregatzustand das Schichtmaterial abgeschieden wird. Je nach Verfahren befindet sich das aufzutragende Material in gasförmigem, flüssigem, gelöstem oder festem Zustand. Einige der bekannteren Verfahren für die letzten drei genannten Zustände sind das Lackieren (flüssig), die Galvanik (gelöst) und das Pulverbeschichten (fest). Die Beschichtungsvariante aus der Gasphase wird abhängig von der Art des Abscheidens der Schicht auf das Substrat in zwei Verfahren unterschieden: die chemische und die physikalische Dampfabscheidung. Letzteres soll näher erläutert werden.

Um das Beschichtungsmaterial bzw. den Schichtwerkstoff physikalisch in die Dampfphase zu überführen, existiert eine Vielzahl an Möglichkeiten. Die Prozesse der physikalischen Abscheidung aus der Dampf- bzw. Gasphase lassen sich zusammenfassend in die folgenden Verfahren einteilen: Aufdampfen, Kathodenzerstäubung (Sputtern) und Ionenplattieren sowie deren reaktiven Varianten [Ber06].

Der Prozessablauf an sich bleibt bei allen Verfahren nahezu gleich und kann in drei Phasen eingeteilt werden:

- Überführung des festen Schichtwerkstoffs in die Dampf- bzw. Gasphase
- Transport des Gases/Dampfes von der Quelle zum Werkstück (Substrat)
- Kondensation und Schichtbildung des Schichtmaterials auf dem Substrat

2.1.1 Kathodenzerstäubung (Sputtern)

Ein weit verbreitetes PVD-Verfahren zur Herstellung von Dünnschichten ist die Kathodenzerstäubung bzw. das Sputtern (aus dem Englischen abgeleitet).

In einer Vakuumkammer wird durch das Anlegen einer ausreichend hohen Spannung zwischen Elektroden eine Glimmentladung erzeugt. Dabei wird das in der Kammer befindliche Gas ionisiert und es kommt zu einem Beschuss der aus dem Schichtmaterial bestehenden Kathode (Target) mit energiereichen Gas-Ionen. Das Ionen-Bombardement schlägt durch Impulsübertrag Material in Form von Atomen, Clustern oder Molekülen aus dem festen Verbund heraus. Diese legen sich auf das nur wenige Zentimeter entfernte Substrat (Anode) nieder und bilden dort die gewünschte Schicht. Neben dem Substrat können auch die Kammerwände als Anode dienen [Mah00].

Dank der Zerstäubungstechnik kommt nahezu jeder elektrisch leitfähige Werkstoff als Targetmaterial in Frage. Zwar können auch elektrisch isolierende Materialien, z.B. Keramiken zerstäubt werden, wenn statt einer Gleich-, eine Hochfrequenzspannung angelegt wird, aber die erreichbaren Beschichtungsraten nehmen massiv ab.

Abb. 2.1 zeigt den einfachsten Fall des Zerstäubens an einer DC-Diodenanordnung mit flachem Target.

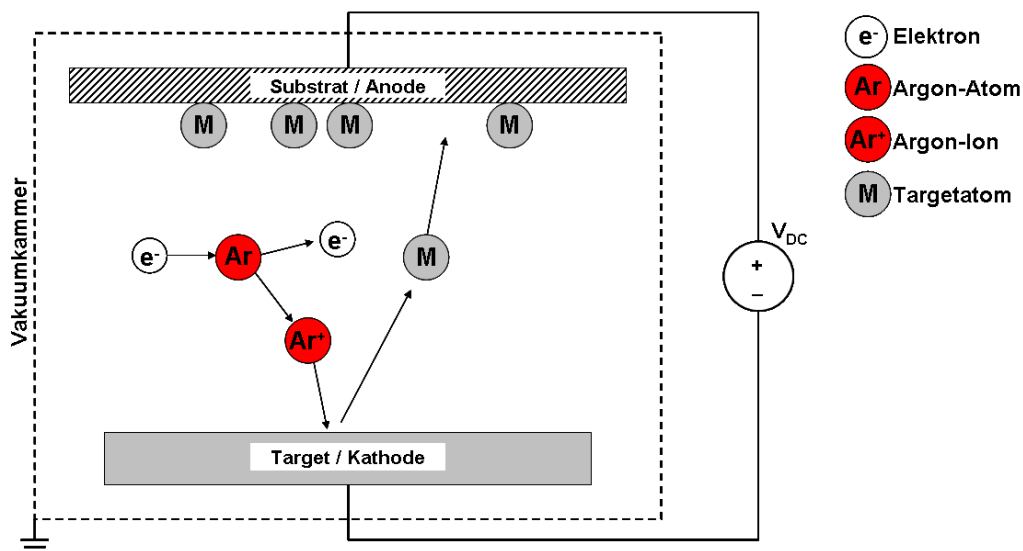


Abb. 2.1: Sputterprinzip am Beispiel einer Diodenanordnung

Eine häufig eingesetzte Variante ist das Magnetron-Sputtern. Kennzeichnend ist die spezielle Anordnung von Permanentmagneten hinter den Targets (Kathoden), die eine Überlagerung des magnetischen mit dem elektrischen Feld bewirkt. Dies konzentriert und intensiviert die Ladungsträger im Plasma zur Kathodenoberflächen hin. Der Ionisierungsgrad nimmt zu und die Entladungsspannung nimmt ab. Als Folge kann dadurch eine noch höhere Leistung auf die Targets aufgebracht werden [Mah00]. Im Vergleich zur einfachen Zerstäubung ohne Magnetfeld ermöglicht die

Variante höhere Beschichtungsraten. Abgesehen von den verschiedenen Prozessvarianten beim Sputtern hängt die erzielbare Beschichtungsrate stark von der werkstoffspezifischen Sputterausbeute ab. Sie ist definiert als die Anzahl der emittierten Targetatome pro auftreffendes Ion und wird von der Oberflächenbindungsenergie des Targetmaterials bestimmt. Die übertragene Energie des Ions auf die Gitteratome des Targets muss größer als die dort herrschende Oberflächenbindungsenergie sein, um ein Atom aus dem Gitter herauslösen zu können. Der Auftreffwinkel, die kinetische Energie und die Masse der Ionen spielen dabei eine wesentliche Rolle. Abhängig von der eingebrachten Energie und der Masse der Ionen existieren drei verschiedene Stoßreaktionen der Gitteratome (Abb. 2.2) auf den Impuls:

- Einzelstöße: Ionenmasse und Ionenenergie klein; $E_i < 10$ eV
- Lineare Stoßkaskade: mittlere Ionenenergie E_i 0,1 - 10 keV
- Thermischer Puls: hohe Ionenenergie $E_i > 10$ keV; wie lokale Schmelze

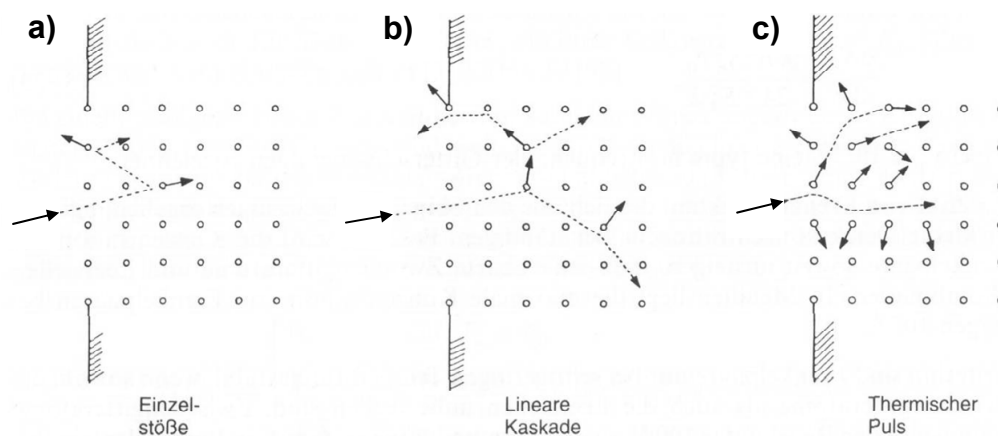


Abb. 2.2: Unterschiedliche Reaktionen der Targetatome auf den Ionenbeschuss in Abhängigkeit von der Ionenmasse und Energie [Fre95]

Beim Sputterprozess finden überwiegend Stoßkaskaden statt. Durch die Ionenenergie von bis zu einigen keV besitzt das Ion selbst nach dem Zusammenprall mit einem Targetatom ausreichend kinetische Energie, um weitere Atome im Gitter anzuregen. Gleichzeitig ist auch das angeregte Atom durch den Energie- und Impulsübertrag in der Lage, Nachbaratome anzuregen. Dies setzt sich so weit fort, bis die Energie aufgebraucht ist oder ein oberflächennahes Targetatom aus dem Gitter gelöst wird. Der Radius der Stoßkaskade im bombardierten Festkörper beträgt ca. 10 nm. Zusätzlich zum Zerstäuben treten noch weitere Effekte im Targetmaterial auf [Fre95]:

- Absorption von Gas-Ionen und Erzeugung von Fehlstellen im Gitter
- Erwärmung des Targets
- Strahlung durch Sekundärelektronen

2.1.2 „Non Line of Sight“

Da bei den meisten PVD-Verfahren und seinen Varianten das Überführen des Targetwerkstoffs in die Gasphase im Hochvakuum erfolgt, gelangen die Teilchen überwiegend geradlinig und nahezu ohne Kollision mit anderen Teilchen (gleicher Spezies oder Gasatome) direkt bis zum nur wenige Zentimeter entfernten Substrat. Aus diesem Grund können nur Stellen eines stehenden Substrats beschichtet werden, wenn diese für die Beschichtungsquelle frei sichtbar sind [Has04]. Das (gleichmäßige) Beschichten von komplexen Geometrien, wie z.B. Hinterschneidungen, Vertiefungen mit hohem Aspektverhältnis oder Innenflächen ist aufwändig oder nicht möglich [Schu06]. Die zu beschichtende Substratoberfläche kann somit in zwei Bereiche eingeteilt werden. Für den frei zugänglichen Bereich des Substrats hat sich aus dem Englischen der Begriff „Line of Sight“ (LOS) etabliert. Der verdeckte und nicht für die Beschichtungsquelle sichtbare Bereich wird als „Non Line of Sight“ (NLOS) bezeichnet. Abb. 2.3 zeigt schematisch am Beispiel einer Flachprobe, wie sich diese Bereiche ausbilden.

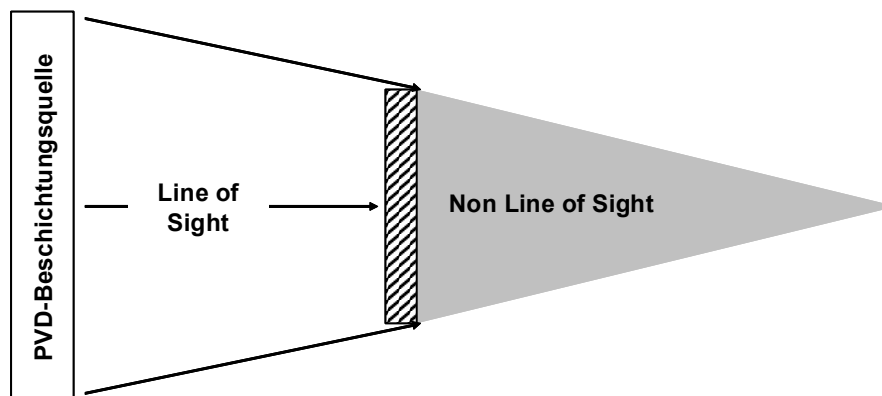


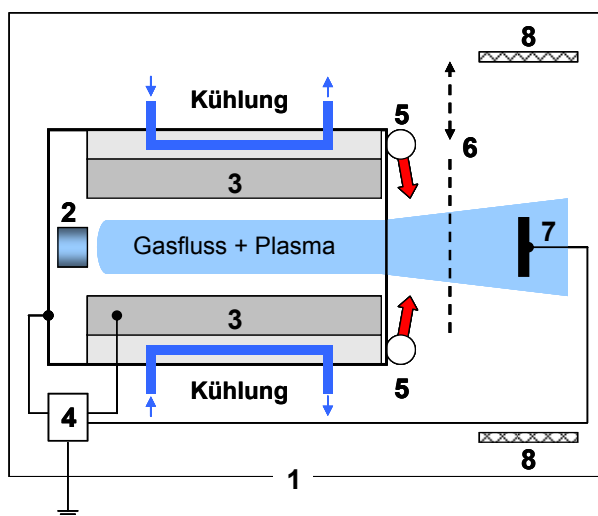
Abb. 2.3: Schematische Darstellung der LOS- und NLOS-Bereiche am Beispiel einer stehenden Flachprobe

Handelt es sich aber beim Substrat nicht um eine simple, planare und nur einseitig zu beschichtende Geometrie, gestaltet sich der Beschichtungsvorgang für das Substrat um einiges komplexer. Zum Beispiel Turbinenschaufeln oder auch Werkzeuge für die spanende Bearbeitung besitzen eine extrem komplexe dreidimensionale Form. Für ihren Einsatz und für eine hohe Lebensdauer benötigen sie eine Schicht, die gleichmäßig entlang ihrer äußeren Kontur verteilt ist. Um diese Geometrien mit den geforderten Spezifikationen beschichten zu können, stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung: Einsatz von mehreren und gleichmäßig um das Substrat verteilten Beschichtungsquellen, Substratmanipulation während des Beschichtungsprozesses oder eine Kombination der bereits erwähnten Varianten. Hier ist deutlich zu erkennen, dass unabhängig von der gewählten Prozessvariante ein hoher technischer und finanzieller Aufwand betrieben werden muss. Daher beschäftigten sich mehrere Un-

tersuchungen und Studien [Bin74, Ble70, Grov97, Grov98, Has04, Jun96, Loe04, Nov99, Schm85, Vet01] mit dem Beschichten von komplex geformten Oberflächen und Substraten mittels PVD-Verfahren, um eine gleichmäßige Beschichtung ohne Substratmanipulation und mit nur einer Beschichtungsquelle zu ermöglichen.

2.1.3 Hohlkathoden-Gasfluss-Sputtern

Ein Verfahren zur Beschichtung von NLOS-Bereichen ist das Hohlkathoden-Gasfluss-Sputter-Verfahren (GFS). Das GFS-Verfahren wurde das erste Mal in [Ish88] erwähnt. Es folgten eine Reihe von Untersuchungen zur Arbeitsweise und Optimierung des Verfahrens bzw. der Quellengeometrie [Mic96, Ish89, Ish00, Jun93, Jun96, Kae98b, Jaco99]. Charakteristisch für das GFS ist die Kombination von Hohlkathoden-Glimmentladung und Inertgasströmung durch die Hohlkathode. In ihrer einfachsten Form besteht die Kathode aus einem Rohr oder aus zwei sich parallel zueinander befindlichen ebenen Platten. Abb. 2.4 zeigt schematisch den Aufbau einer Beschichtungskammer mit GFS-Quelle.



1. Vakuummkammer
2. Inertgaseinlass (Argon)
3. Targets und Kühlplatte
4. Strom-/Spannungsversorgung
5. Gaseinlass für O₂ oder N₂ für Reaktivbeschichtung
6. Blende
7. Substrat/-halter (optional mit Bias-Spannung)
8. Zusatzheizung

Abb. 2.4: Schematischer Aufbau der GFS-Quelle und der Beschichtungsanlage

Im Allgemeinen entstehen durch das Erzeugen einer Glimmentladung zwischen Kathode und Anode unterschiedliche Bereiche. Dazu gehört auch der Bereich des Kathodenfallgebiets und des negativen Glimmlichts. Die Beschleunigung der an den Kathoden emittierten Elektronen erfolgt im Kathodenfallgebiet. Im negativen Glimmlicht lösen die beschleunigten Elektronen eine intensive Stossionisation aus. Durch den Einsatz einer Hohlkathode überlagern sich die negativen Glimmlichter. Die Elektronen werden durch das negative Potential der gegenüberliegenden Kathode abgebremst und in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt. Dadurch kommt es zu einer Pendelbewegung der hochenergetischen Elektronen zwischen den Targetwän-

den, bis sie ihre gesamte Energie über Ionisationsprozesse abgegeben haben. Der Ionisationsgrad und die Ladungsträgerdichte nehmen zu.

Der optimale Abstand d für die gegenüberliegenden Kathodenflächen bzw. der optimale Arbeitsdruck p für die Hohlkathoden-Glimmentladung ergibt sich aus der Hohlkathoden-Bedingung [Koc91]:

$$0,5 \text{ mbar} \cdot \text{cm} \leq p \cdot d \leq 5 \text{ mbar} \cdot \text{cm} \quad \text{Gl. 2.1}$$

Die Kathodenform hat zudem den Vorteil, dass sie den Verlust an Ladungsträgern reduziert. Neben der somit effizienteren Plasmaerzeugung wird im Vergleich zu konventionellen Magnetron-Sputterprozessen eine um zwei Größenordnungen höhere Plasmadichte von einigen 10^{18} m^{-3} in Substratposition erreicht [Vet01].

Die weitere Besonderheit des GFS-Prozesses liegt in der Gasströmung und damit in der Art, wie das abzuscheidende Schichtmaterial von der Quelle zum Substrat gelangt. Aufgrund der Geometrie kann ein hoher Inertgasstrom durch die Beschichtungsquelle geführt werden, der das abgestäubte Targetmaterial aus der Quelle abtransportiert und gerichtet zum Substrat befördert. Entscheidend für einen möglichst effizienten Abtransport der abgestäubten Targetatome sind die Prozessparameter Gasfluss und Druck. Eine ausreichend hohe Gasgeschwindigkeit verhindert den Materialverlust durch seitliche Diffusion aus der Strömung innerhalb und außerhalb der Quelle. Bei zu niedriger Strömungsgeschwindigkeit lagern sich die zerstäubten Atome wieder auf den Targets ab, bevor sie die Quelle verlassen haben [Kae98a, Vet01]. Abb. 2.5 zeigt den Einfluss des Prozessdrucks auf die Wahrscheinlichkeit der Re-Deposition eines abgesputterten Atoms innerhalb der Quelle.

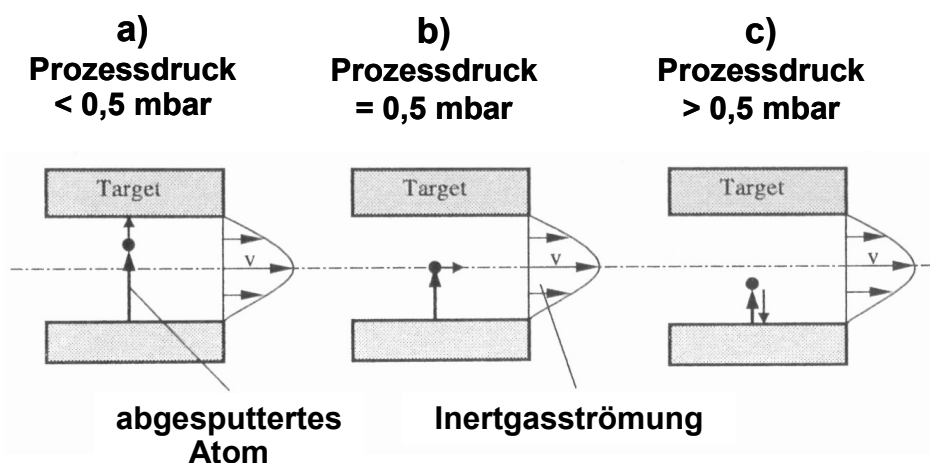


Abb. 2.5: Re-Deposition innerhalb der GFS-Quelle in Abhängigkeit vom Druck bzw. von der mittleren freien Weglänge [Vet01]

Die abgesputterten Targetatome sollten bei Erreichen der Quellenmitte thermalisiert sein, d.h. ihre kinetische Energie durch Stoßprozesse abgegeben haben und nur

noch im Besitz ihrer thermischen Energie sein, Abb. 2.5 b. In diesem Bereich ist der Abstand zu den Targets am größten und die Verweilzeit in der Quelle am kürzesten, da aufgrund der Strömungsverhältnisse die Gasgeschwindigkeit dort ihren Maximalwert erreicht. Folglich ist die Wahrscheinlichkeit von Re-Deposition am geringsten [Vet01]. Thermalisieren die Atome zu spät (a) oder zu früh (c) scheiden sie sich wieder auf den Targets ab. Abgesehen von der Funktion des (Ab-)Transports von abgestäubtem Schichtmaterial verhindert der Gasstrom beim reaktiven Beschichten das Eindringen des von außerhalb der GFS-Quelle zugeführten Reaktivgases in die Quelle. Eine komplette Targetvergiftung ist nahezu ausgeschlossen.

Dank der vollständigen Ausnutzung der Targetflächen für die Plasmaerzeugung bei der Hohlkathoden-Glimmentladung und der gerichteten Beförderung des abgestäubten Schichtmaterials zum Substrat kann beim GFS von einem Hochrate-Beschichtungsverfahren gesprochen werden. Beim reaktiven Beschichten von ZrO_2 werden Beschichtungsraten in Abhängigkeit vom Gasfluss von bis zu $110 \mu\text{m/h}$ erzielt [Ort03]. Dabei entsteht auch die typisch stängelförmige Wärmedämmschichtstruktur mit einer hohen Porosität. Zudem ist der Abscheidungsprozess beim reaktiven Beschichten äußerst stabil und läuft mit gleich bleibender Abscheidungsrate, da keine störende Targetvergiftung auftritt.

Allgemein hängt die Beschichtungsrate beim Gasfluss-Sputtern von den folgenden Faktoren ab:

- Targetmaterial
- Quellengeometrie: Zylinder oder Platten
- Abscheidungsvariante: metallisch oder reaktiv
- Prozessparameter, wie z.B. Targetleistung oder Höhe des Inertgasstroms

Hierbei sind die Prozessparameter entscheidend für die Beeinflussung der Schichtmorphologie und Schichtdickenverteilung am Substrat. Allgemein entstehen beim GFS stängelige Schichtstrukturen mit offenen Korngrenzen, da die Targetatome beim Verlassen der Quelle thermalisiert sind [Som84]. Durch geeignete Prozessführung und Parameterwahl lässt sich die Stängelstruktur in eine kompakte Form überführen [Koh09b, Bir04a] oder gezielt mit einer hohen Porosität versehen [Bee06a]. Aber genauere Informationen über den Zusammenhang zwischen Prozessparameter und Schichtmorphologie wurden bislang nicht veröffentlicht.

In Tab. 2.1 und Tab. 2.2 befindet sich jeweils eine Zusammenfassung über die Abhängigkeit der Beschichtungsrate von den oben genannten Faktoren. Die Angaben in Tab. 2.1 gelten für GFS-Quellen mit Hohlzylinderform. Tab. 2.2 zeigt die Ergebnisse für Linear-Quellen (Kathoden in Form von Platten).

Tab. 2.1: Literaturübersicht der prozessabhängigen Beschichtungsrate der GFS-Quelle mit Hohlzylinder-Kathode. PZT= Blei-Zirkonat-Titanat. k. A. = keine Angaben

Referenz	Target-material	Target-leistung [kW]	Ar-Gasfluss [slm]	Druck [mbar]	Substrat-abstand [mm]	Bias [V]	Temp. [°C]	Rate [µm/h]
[Bir04b]	Ti	2,5	0,85	0,4	107	0	<150	4,9
	Ti	2,5	0,85	0,4	107	100	<190	3,5
[Bud04]	NiFeMo	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	9
[Ish88]	Cu	0,064	0,25	0,67	10	50-200	<350	(27)
[Ish89]	Cu	0,3-0,5	0,2	1,33	20	-	150-250	13-25
	Fe	0,3-0,5	0,2	1,33	20	-	140-190	5-10
	Ti	0,3-0,5	0,2	1,33	20	-	180-250	2-4
[Ish98]	Fe	0,84	0,5-1,8	2-3	150	-	k. A.	0,6-1,5
[Ish00]	Cu	0,59	0,5	0,5-2	50	-	k. A.	8,4-1,8
[Ish04]	TiO ₂	0,25	0,3	1,3	50	-	160	4,8
[Iwa09]	ZrO ₂	0,1-0,8	0,2	0,25	50	-	280-350	0,5-1,0
[Jac06, 07a,b]	PZT	0,6	0,8	0,4-0,7	k. A.	50-200	450-700	12-15
[Ort07]	PZT	0,6	0,8	0,5	k. A.	50-140	680	7-5,5

Bei [Ish88] wurde das erste Mal der Gasfluss-Sputterprozess beschrieben. Der verwendete Hohlzylinder war mit Bohrungen versehen. Die Glimmentladung wurde im Inneren der Bohrungen erzeugt, d.h. das Absputtern von Targetmaterial erfolgte nicht an der Innenfläche des Hohlzylinders. Deswegen ist die Beschichtungsrate in Klammern gesetzt. Bei [Ish98] wurde Helium statt üblicherweise Argon als Prozessgas verwendet. Die Oxid-Herstellung erfolgte reaktiv, d.h. die Targets lagen im metallischen Zustand vor und das Reaktivgas wurde außerhalb der Quelle zugeführt.

Im Allgemeinen hängt die Beschichtungsrate von der werkstoffspezifischen Sputterausbeute ab. Daher werden für die unterschiedlichen Targetmaterialien unterschiedliche Raten erreicht. Bei vergleichbarer Targetfläche und Targetleistung liegt die Beschichtungsrate bei Hohlzylinder-Quellen höher als bei Linear-Quellen, da die zylindrische Form der Kathode die Ladungsträgerverluste durch Wandrekombination vermindert [Ort03]. Ein Vergleich zwischen den angegebenen Beschichtungsraten für Ti bei [Bir04b] und [Kae98a] zeigt dies deutlich. Mit einer Zylinder-Kathode erreichte [Bir04b] eine Beschichtungsrate von 5 µm/h bei einer Leistung von 2,5 kW, Tab. 2.1. Die Linear-Quelle von [Kae98a] lieferte eine vergleichbare Beschichtungsrate erst bei einer Leistung von 4 kW, Tab. 2.2.

Tab. 2.2: Literaturübersicht der prozessabhängigen Beschichtungsrate bei einer GFS-Quelle bestehend aus zwei ebenen Targetplatten. ITO = Indiumzinnoxid. k. A. = keine Angaben

Referenz	Target-material	Target-leistung [kW]	Ar-Gasfluss [slm]	Druck [mbar]	Substrat-abstand [mm]	Bias [V]	Temp. [°C]	Rate [µm/h]
[Ban07]	NiFe	1,2-2,5	4,0	0,5	k. A.	k. A.	<600	28-50
	CoSm	1,7-3,5	4,0	0,5	k. A.	k. A.		40-80
[Bee06a,b,c]	ZrO ₂	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	100
[Bed06]	SmCo	k. A.	k. A.	k. A.	40	k. A.	k. A.	11
[Hoe00]	Al ₂ O ₃	40	11	0,5	k. A.	k. A.	<200	23
	Ti	3,5	3,2	0,3	65	k. A.	200	6
	TiO ₂	3,5	3,2	0,3	65	k. A.	80-200	12
	ITO	4,5	1,3	0,15	k. A.	k. A.	50-250	27
	ITO	4,5	3,6	0,3	k. A.	k. A.	50-250	39
[Jun93]	Al ₂ O ₃	1,4	0,78	0,38	45	k. A.	100-200	9
[Jun96]	Al ₂ O ₃	3-10	3-5	0,4...8	k. A.	500-	k. A.	20
	ZrO ₂	3-10	3-5	0,4...8	k. A.	800	k. A.	20
[Kae98a]	Ti	1-4	3,5	0,3	55	-	100-650	1-5,5
	Ti	1,4	0,8-4	0,1...5	55	-	160-210	0,7-2,0
[Kae98b]	Al	4,0	5-11	0,54	70	-	<110	2-3,5
	Ti	2-3,9	3,0	0,21	70	-	<110	1-2,7
[Koh09a]	Ti	k. A.	5,5	0,516	Längs	k. A.	k. A.	≤3
	Ti	k. A.	2,75	0,522	Längs	k. A.	k. A.	≤12
[Jaco99]	Al ₂ O ₃	1	0,5-2,9	0,25-1	k. A.	k. A.	100	4-7
	Al ₂ O ₃	0,5-4	k. A.	0,57	k. A.	k. A.	90-170	2-20
[Mic96]	Cu	2,5-5,5	11	0,9	k. A.	k. A.	350	22-62
	Cu	2,5	2-12	0,9	k. A.	k. A.		8-21
	Cu	2,5	6,8	0,6...7	k. A.	k. A.		31-26
[Vet01]	ZrO ₂	3,5	5,5	0,5	20-90	k. A.	<450	80-160

Beim reaktiven Beschichten erreicht die Beschichtungsrate im Vergleich zur rein metallischen Abscheidung eine höhere Rate aufgrund des Einbaus des Reaktivgases ins Gitter der aufwachsenden Schicht. Bei [Hoe00] erreichte die Beschichtungsrate beim reaktiven Abscheiden von TiO einen Wert von 12 µm/h und lag damit doppelt so hoch wie die rein metallische Abscheidung von Ti.

Generell kann beobachtet werden, dass der Einsatz einer negativen Bias-Spannung zur Abnahme der Beschichtungsrate führt [Ort07]. Auch die Höhe der Spannung ist entscheidend. Gleichzeitig verändert sich auch die Schichtmorphologie bzw. die kristallographische Orientierung. [Bir04b] untersuchten den Effekt des Ionen-Bombardement durch die Bias-Spannung an reinem Ti. Durch den Ionen-Beschuss entstand eine dichte und kompakte Schicht mit einer Fasertextur in <10.0>-Richtung. Die Rauheit der Schicht lag bei ca. 4 nm im quadratischen Mittel. Im Vergleich dazu

zeigte die Ti-Schicht ohne Bias eine Vorzugsorientierung in $\langle 00.1 \rangle$ -Richtung, war weniger kompakt, aber dafür in ihrer Gesamtdicke höher und wies eine rauere Oberfläche auf.

Die Substrattemperatur, die sich beim Beschichten einstellt, ist abhängig von den Parametern Leistung, Gasfluss/Druck, Abstand und Bias [Jaco99, Ish89, Kae98a]. Sie begünstigen den Wärmeeintrag ins Substrat. Das Vorheizen der Kammer bzw. das Vorerwärmen des Substrats kann auch genutzt werden, um gezielt eine Umwandlung der Schichtmorphologie anzuregen, siehe Kap. 2.2. Hohe Substrattemperaturen fördern die Beweglichkeit der Adatome auf der Substratoberfläche und die temperaturabhängigen Diffusionsvorgänge. Die Schicht verdichtet sich und es bilden sich weniger bzw. keine Hohlräume aus [Jac06, Ort07]. Dadurch wird eine Abnahme der Beschichtungsrate beobachtet. Weitere Einzelheiten zum Einfluss der Temperatur auf die Mikrostruktur sind aus der Literatur zum GFS nicht bekannt.

Mit der Höhe der angelegten Targetleistung steigt, bzw. mit zunehmendem Abstand zwischen Quelle und Substrat fällt die Beschichtungsrate nahezu linear [Ish89, Kae98a, Vet01]. Dies geschieht unabhängig vom Targetmaterial und von den restlichen Prozessparametern. Über die Änderung der Mikrostruktur der Schichten in Abhängigkeit von der Targetleistung oder vom Abstand sind aus der Literatur keine näheren Details bekannt.

Abgesehen von der Hohlkathodenbedingung (Gl. 2.1) existiert für den Gasfluss und den Druck ein Optimum für die Beschichtungsrate. [Jaco99] beobachtete bei reaktiv abgeschiedenen Al_2O_3 eine maximale Rate von ca. $7 \mu\text{m/h}$ bei 0,5 mbar. Wurde der Druck durch Variation der Gasmenge gesenkt oder erhöht, fiel die Rate auf 4 bzw. $5 \mu\text{m/h}$. [Kae98a] konnte die Druckabhängigkeit auch bei Titan beobachten. Dort lag der optimale Druck bei 0,3 mbar. Weiterhin besteht ein Zusammenhang zwischen Gasfluss/Druck und der resultierenden Schichtdickenverteilung entlang einer Substratoberfläche, die längs angeströmt wird. [Koh09a] konnte bei der Innenbeschichtung eines viereckigen Rohrs feststellen, dass auf Kosten einer niedrigeren Beschichtungsrate im vorderen Bereich der Probe die Verteilung bei einem hohen Gasfluss einen günstigeren Verlauf entlang der Innenfläche annimmt.

Bei der verwendeten GFS-Quelle bei [Bee06a], [Bee06b] und [Bee06c] handelt es sich um eine Weiterentwicklung. Genauere Angaben zu den konstruktiven Umbaumaßnahmen sind nicht bekannt. Wahrscheinlich wurde die Kühlleistung und die Leistungsaufnahme erhöht, um die hohe Beschichtungsrate von $100 \mu\text{m/h}$ auf rotierenden Proben zu erzielen. Auf stehenden Substraten kann eine dreifach höhere Beschichtungsrate erzielt werden als auf rotierenden [Ter01].

Verantwortlich für den Abscheidungsprozess des Schichtmaterials auf das Substrat beim GFS sind zwei wirksame Transportmechanismen [Ish00, Jun96, Ort09, Koh09a, Kae98a, Vet01]:

- Transport der Teilchen durch erzwungene Konvektion bis zur Grenzschicht
- Diffusion der Teilchen durch die Grenzschicht zur Substratoberfläche

Beim GFS handelt es sich um eine erzwungene Konvektion, da die Gasströmung durch eine Absaugung erzeugt wird. Makroskopisch betrachtet, beschreibt die Konvektion die gerichtete Gasströmung aus der Quelle zum Substrat bzw. die Strömungsausbildung am Substrat. Die Gasströmung setzt sich aus dem abgeschiedenen Schichtmaterial und dem Inertgas zusammen. Entscheidend für das Erreichen und Beschichten der NLOS-Bereiche sind die Ausbildung und das Verhalten der Strömung. Zum Beispiel sollte eine laminare Strömung an einem Kreiszyylinder in der Lage sein, die Kreiskontur zu umströmen, Schichtmaterial auf die Rückseite zu transportieren und dort abzuscheiden. Das Strömungsverhalten hängt somit nicht nur von den Prozessparametern ab, sondern auch von der Form des Substrats und seiner Lage zur Strömungsrichtung.

Für den (mikroskopischen) Übergang des zerstäubten Materials aus dem Gasstrom auf die Substratoberfläche, der als Diffusionsvorgang beschrieben wird, ist die lokale Grenzschicht in der Nähe der Substratoberfläche entscheidend. Sie ist wiederum von den Eigenschaften der Strömung abhängig.

In Abhängigkeit der Transportmechanismen entwickelte [Ish00] ein Modell zur Abschätzung der Beschichtungsrate. Dazu wurden die Grenzfälle betrachtet, wo nur Diffusion bzw. nur Konvektion auftritt. Für den Fall der reinen Konvektion erreicht die Beschichtungsrate ihr Maximum, wenn die Flugzeit t_1 des abgestäubten Targetatoms gleich der Kollisionszeit t_2 ist, Gl. 2.2.

$$t_1 = t_2 \Leftrightarrow \frac{d}{V_g} = \frac{\lambda}{V_m} \quad \text{Gl. 2.2}$$

Dabei ist d die Flugstrecke bzw. der Abstand zwischen Target und Substrat, V_g die Gasgeschwindigkeit, λ die mittlere freie Weglänge, d der Abstand zum Substrat und V_m die thermische Teilchengeschwindigkeit. Die Flugzeit t_1 beschreibt die Dauer, die ein Atom vom Target zum Substrat benötigt. Die Kollisionszeit t_2 gibt die Zeit an, bis es zu einem Stoss kommt.

Unter der Verwendung des Diffusionskoeffizienten D gilt bei der reinen diffusionsgetriebenen Abscheidungsrate für die Flugzeit t_1 :

$$t_1 = t_2 \Leftrightarrow \frac{3 \cdot d^2}{2 \cdot D} = \frac{\lambda}{V_m} \quad \text{mit } t_1 = \frac{3 \cdot d^2}{2 \cdot D} \quad \text{Gl. 2.3}$$

Für beide Gleichungen gilt: Ist $t_1 < t_2$, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das Targetatom zum Substrat gelangt. Im umgekehrten Fall würde es zuerst zu einem Stoss mit einem anderen Atom kommen. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Targetatom das Substrat erreicht, nimmt ab.

In der Literatur zum GFS [Koh09a, Kae98a, Vet00] wird der Ansatz für t_1 aus Gl. 2.3 verwendet, um die Beschichtungsrate in Abhängigkeit von der Grenzschicht abzuschätzen. Dabei wird der Abstand d ersetzt durch die Grenzschichtdicke δ . Es wird davon ausgegangen, dass das Teilchen nur durch Diffusion von der Strömung über die Grenzschicht zum Substrat gelangt. Die Gleichung besagt dann, dass mit kleiner werdenden δ die Zeit t_1 , die ein Teilchen braucht, um durch die Grenzschicht zu diffundieren, quadratisch abnimmt. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das Atom die Substratoberfläche erreicht. Folglich steigt die Beschichtungsrate. Der Kehrwert dieser Zeit beschreibt demnach die Rate, mit der Atome pro Zeiteinheit auf die Oberfläche gelangen. Diese Auftreffrate f ist somit ein Maß für die Höhe der Beschichtungsrate.

Hinsichtlich der Beschichtung von komplexen, dreidimensionalen Geometrien beeinflusst das Zusammenspiel der Transportmechanismen Konvektion und Diffusion die resultierenden Schichtdickenverteilung am Substrat. Es stellt sich außerdem die Frage, inwieweit auch die Schichtmorphologie davon abhängt. Neben der bereits erwähnten Innenbeschichtung eines viereckigen Rohres [Koh09a] untersuchte [Jun96] die Schichtdickenverteilung an einem Zylinder, der quer bzw. längs zu seiner Achse angeströmt wurde, Abb. 2.6.

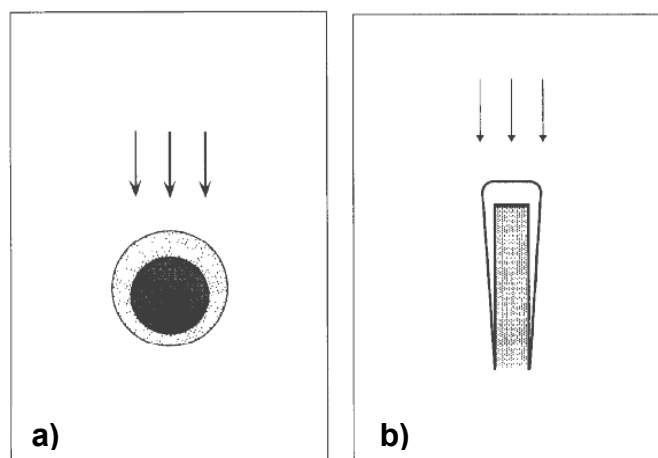


Abb. 2.6: Schematische Schichtdickenverteilung eines quer (a) und längs (b) zu seiner Achse angeströmten Zylinders [Jun96]

An den direkt angeströmten Bereichen (Abb. 2.6 a und b, Pfeile), wo hauptsächlich nur durch Konvektion getriebene Schichtabscheidung auftritt, erreicht die Beschichtungsrate ihr Maximum und nimmt entlang der Kontur deutlich ab [Jun96]. Aufgrund der Transportmechanismen wurde auf der Rückseite des quer angeströmten Zylinders noch Schichtmaterial abgeschieden.

Bezüglich des Beschichtens von NLOS-Bereichen und dem Zusammenspiel Konvektion/Diffusion ähnelt das Directed Vapor Deposition (DVD) dem Gasfluss-Sputter-Verfahren. Das DVD unterscheidet sich durch die Methode, wie das Material in die Gasphase überführt wird. Im Gegensatz zum GFS wird das Material nicht zerstäubt, sondern im Zentrum eines Düsensystems in Form eines Tiegels mit einem Elektronenstrahl (EB-PVD) aufgeschmolzen und verdampft. Der in der Düse um die Schmelze mit sehr hoher Geschwindigkeit geführte Gasstrom reißt den Dampf mit sich und transportiert ihn so fokussiert zum Substrat [Wad96, Grov00]. Mit diesem Verfahren war es möglich, ohne Rotation Stahlfasern mit einem Durchmesser von 380 μm entlang ihrer Kontur gleichmäßig zu beschichten [Has04].

2.2 Schichtstrukturen und Strukturzonenmodelle

Gelangt bei PVD-Beschichtungsprozessen ein herausgeschlagenes bzw. abgedampftes Targetatom zum Substrat und wird es dort an die feste Oberfläche angehängt, wird es als Adatom bezeichnet. Bei einer ausreichend hohen Anzahl von kondensierenden Adatomen bildet sich dann eine zusammenhängende Schicht aus, die im weiteren Verlauf in ihrer Höhe wächst.

In Abhängigkeit von der Energie und der damit einhergehenden Beweglichkeit durchläuft das Adatom die folgenden Phasen bei der Deposition [Tho77a]:

- Abgabe der kinetischen Energie des auftreffenden Atoms an das Gitter und lose Anbindung als Adatom
- Oberflächendiffusion des Adatoms und Energieaustausch mit dem Gitter oder mit anderen adsorbierten Spezies bis zur Einbindung auf einem niederenergetischen Gitterplatz oder Desorption durch Verdampfen oder Sputtern
- Neupositionierung des eingebundenen Atoms innerhalb des Gitters durch Volumendiffusion

Inwieweit die genannten Diffusionsvorgänge auftreten, hängt von verschiedenen Prozessgrößen ab. Diese Größen sind die auf die Schmelztemperatur des Schichtwerkstoffs bezogene (homologe) Substrattemperatur, die Energie der zerstäubten Teilchen, die Aufwachsrate der Schicht und der Druck während des Abscheidungsprozesses [Sch95, Tho77a]. Zusammen mit den Abschattungseffekten, die durch die

Oberflächenrauheit verursacht werden, beeinflussen sie das Schichtwachstum und damit die resultierende Schichtmorphologie. Dies bedeutet aber auch, dass über eine kontrollierte Prozessführung mit der Kenntnis über den Effekt der Einflussgröße(n) die Schichtstruktur bewusst eingestellt werden kann.

Diesbezüglich sind Modelle zur Charakterisierung und Beschreibung von strukturellen Veränderungen der Schicht in Abhängigkeit der Prozessgrößen entwickelt worden. Eines der ersten Strukturzonenmodelle (SZM) ist das Modell von Demchishin und Movchan [Mov69]. Es kann sowohl für das Aufdampfen als auch für das Zerstäuben verwendet werden. Als Basis dient die homologe Temperatur T/T_m , da sie für viele Metalle und Verbindungen proportional zur Aktivierungsenergie für Oberflächen- und Volumendiffusion ist [Cho69, Geu73, Bro64]. Das simple Modell unterscheidet drei Zonen oder Bereiche mit ihren dazugehörigen Mikrostrukturen als eine Funktion der homologen Temperatur, siehe Abb. 2.7.

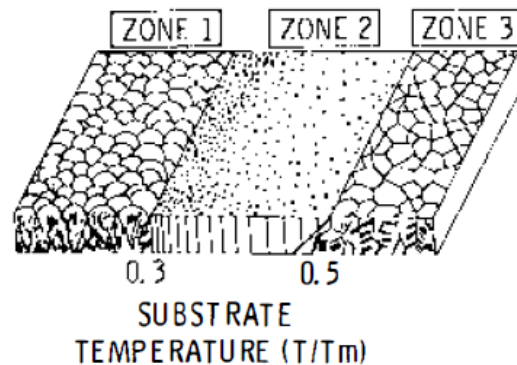


Abb. 2.7: Strukturzonenmodell nach [Mov69]. Einfluss der Substrattemperatur auf die Ausbildung der Mikrostruktur

Aufgrund der geringen Beweglichkeit der Adatome finden in Zone 1 keine bzw. kaum Diffusionsvorgänge statt. Daher entstehen generell poröse Schichten. Die Adatome verbleiben an ihrer Position, wo sie auf der Substratoberfläche gelandet sind. Oberflächenerhebungen (Rauheitsspitzen) werden aufgrund der geometrischen Gegebenheit stärker beschichtet als Täler. Die Schicht an den erhöhten Stellen nimmt im Verlauf auch an Breite zu, schattet dadurch die Täler noch weiter ab und Hohlräume entstehen. Der geometrische Einfluss wird als Abschattungseffekt bezeichnet und offene Korngrenzen können beobachtet werden. Der Effekt wird durch eine schlechtere Oberflächengüte verstärkt bzw. kann durch eine glatte Oberfläche minimiert werden. Demchishin und Movchan beschreiben den Aufbau der Schicht mit kegelförmigen Körnern mit offenen Korngrenzen. Deren Oberfläche erscheint durch die kuppelförmigen Enden uneben und rau. Spätere Untersuchungen mit einer verbesserten Auflösung der Messmikroskope ergaben [Gro84], dass diese Körner eigentlich Bündel aus sehr feinen und in gleicher Richtung stark orientierten Kristalliten beste-

hen. Bis zur Obergrenze der Zone 1 von $0,3 T/T_m$ nimmt nur noch der Durchmesser der Kristallite zu.

Ab einer homologen Temperatur von $0,3 T/T_m$ findet Oberflächendiffusion statt. Die Adatome sind begrenzt in der Lage, auf der Substratoberfläche zu wandern, bevor sie von neu ankommenden Schichtatomen bedeckt werden [Gro84]. In Zone 2 kann eine gleichmäßige, stängelförmige Struktur beobachtet werden. Diese Stängel wachsen sehr dicht aneinander, die Porosität in der Schicht nimmt ab und die Oberfläche glättet sich. Auch hier vergrößert sich der Stängeldurchmesser mit zunehmender Temperatur.

Ab einer homologen Temperatur von über $0,5$ (Zone 3) finden sowohl Oberflächen- als auch Volumendiffusion statt. Die stängelförmige Morphologie aus den Zonen 1 und 2 geht vollständig verloren. Rekristallisation und Kornwachstum prägen diesen Bereich. Infolgedessen besitzt die Schicht ein dichtes Gefüge mit aneinander grenzenden Körnern.

Thornton erweiterte das Strukturzonenmodell von Demchishin und Movchan um eine Achse, indem er den Einfluss des Gasdrucks beim Sputtern mitberücksichtigte, siehe Abb. 2.8.

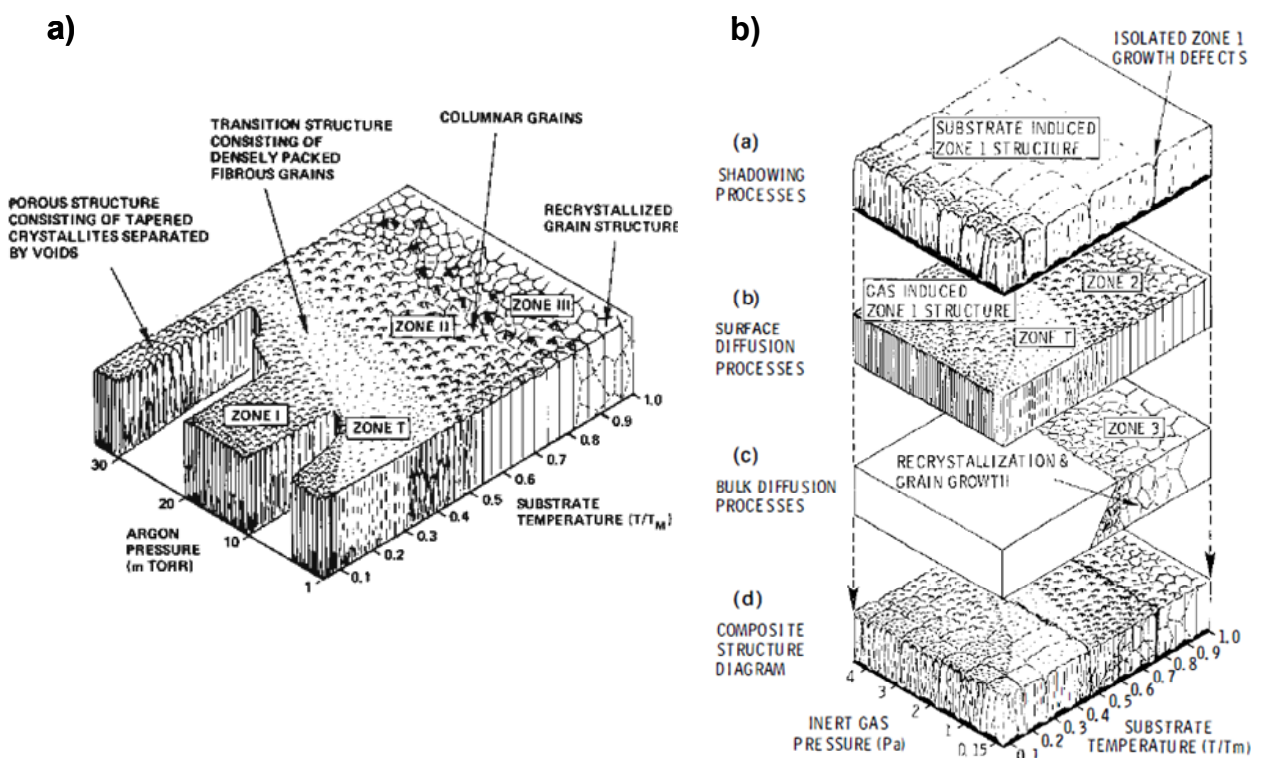


Abb. 2.8: a) Erweiterung des Strukturzonenmodells von [Mov69] durch [Tho74]. Einfluss des Drucks auf die Ausbildung der Mikrostruktur beim Sputtern. b) Aufteilung des Modells in Abhängigkeit vom vorliegenden Prozess [Tho77a]

Der Effekt des Gasdrucks auf die Schichtstruktur bzw. auf das SZM kann auf den Einfluss der mittleren freien Weglänge zurückgeführt werden. Der Begriff der mittleren freien Weglänge stammt aus der kinetischen Gastheorie und beschreibt die durchschnittliche Flugstrecke, die ein Teilchen geradlinig und gleichmäßig zurücklegen kann, ohne dabei mit einem anderen zu kollidieren. Nach Gl. 2.4 wird die mittlere freie Weglänge λ folgendermaßen berechnet:

$$\lambda = \frac{R * T}{\sqrt{2} * d^2 * N_A * p} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Neben der Temperatur T und dem Durchmesser d der beteiligten Teilchen (effektiver Stossquerschnitt) wirkt sich auch der Druck p auf die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen aus. Die als harte Kugeln betrachteten Teilchen können auf dem Flug zum Substrat elastische Stöße erfahren und geben bei jedem Stoß einen Teil ihrer kinetischen Energie ab. Verliert es seine gesamte kinetische Energie durch Stöße, wird es als thermalisiert bezeichnet. Es ist nur noch im Besitz seiner thermischen Energie [Som84]. Die Höhe des Gasdrucks entscheidet somit über die kinetische Energie des auftreffenden Schichtatoms auf der Substratoberfläche. Folglich wird die Beweglichkeit der Adatome und dadurch auch die Morphologie der Schicht verändert [Tho74]. Zusätzlich zu den drei benannten Zonen von Demchishin und Movchan existiert im Modell von Thornton noch eine vierte Zone T. Dabei handelt es sich um eine Übergangszone zwischen der ersten und der zweiten Zone. Die dort auftretende Struktur ist gekennzeichnet durch ihr faserförmiges, kaum definiertes Erscheinungsbild. Sie entspricht der gefundenen Substruktur der Körner, die nach dem SZM von [Mov69] in Zone 1 zu finden ist [Tho74, Gro84]. In Abhängigkeit vom Gasdruck und von der kinetischen Energie der Atome variiert der Bereich der Zone T. Bei Drücken von über 4 Pa ist die Übergangszone kaum vorhanden. Erst mit Absenken des Druckes unter 4 Pa kann ein Einfluss beobachtet werden, die Zone T vergrößert sich und verschiebt die Grenze von Zone 1 zu niedrigen Temperaturen hin. Ab einem Druck von 0,15 Pa ist die Zone 1 vollständig unterdrückt.

Eine andere Möglichkeit, die Schichtmorphologie gezielt zu modifizieren, bietet das Anlegen einer negativen Bias-Spannung an das Substrat während des Abscheidungsprozesses. Die zum größten Teil positiv geladenen Gasatome werden auf die Substratoberfläche beschleunigt und sorgen dort für ein ständiges Bombardement der aufwachsenden Schicht, was z.B. zu einer Erhöhung der Adatom-Mobilität führt. Basierend auf der Arbeit von Thornton untersuchte Messier den Einfluss des Ionen-Bombardements während des Beschichtungsprozesses auf den Grenzverlauf der Strukturzonen, siehe Abb. 2.9.

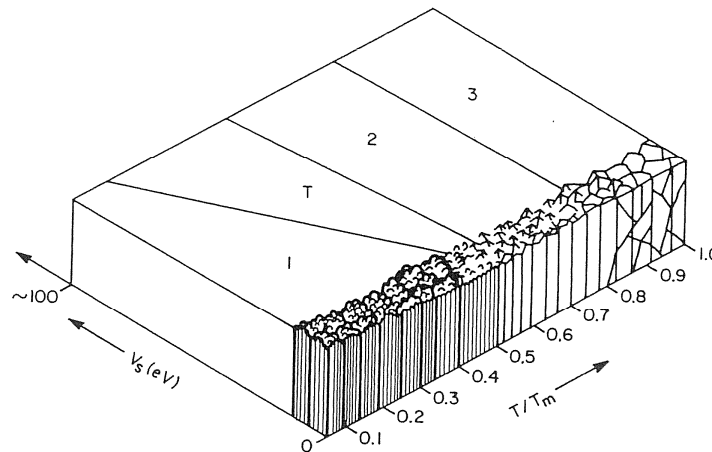


Abb. 2.9: Einfluss der Bias-Spannung auf das Strukturzonenmodell [Mes84]

Mit steigender Bias-Spannung und Beschussenergie durch die Gas-Ionen steigt die Adatom-Mobilität. Auf das SZM bewirkt dies eine Zunahme der Weite der Zone T auf Kosten von Zone 1, während der Bereich der Zone 2 unverändert bleibt. Zwar führt der Beschuss zu einer Vergrößerung der Reichweite der Adatom-Bewegung auf einige nm, aber dadurch wird in erster Linie nur die Schichtmorphologie verändert. Ein Kristallwachstum wird dadurch nicht begünstigt [Mes84]. Zudem wird vermutet, dass der Beschuss der aufwachsenden Schicht eine ständige Schaffung neuer Keimanätze für die ankommenden Schichtatome, einen Abtrag von Oberflächenrauheitsspitzen und eine Umverteilung des abgeschiedenen Schichtmaterials in Rauheitstäler verursacht [Bla74, Dug76]. Bei ungekühlten Substraten entsteht infolge des Bias-Einsatzes die typische Schichtstruktur bei hohen homologen Temperaturen, ohne dass sich die Substrattemperatur in diesem Bereich befindet [Tho77b]. Außerdem treten noch weitere Nebeneffekte beim Beschichten unter Bias-Spannung auf [Win67, Bla74]:

- Temperaturerhöhung an der Substratoberfläche durch den zusätzlichen Beschuss mit Ionen
- Abspattern von Schichtmaterial von der Substratoberfläche bei zu hohen Bias-Spannungen bzw. Ionenenergien (Resputtering)
- Einbindung von Inertgas-Ionen in die Schicht bei zu hohen Bias-Spannungen bzw. Ionenenergien (Ionenplattieren)

Wie an den gezeigten Strukturzonenmodellen zu sehen ist, ermöglichen die Prozessparameter Abscheidetemperatur, Prozessdruck und Bias-Spannung die Modifizierung der Schichtmorphologie von porös, stängelig bis hin zu kompakt und dicht. So verschieden die entstehenden Mikrostrukturen sind, so verschieden sind auch deren physikalische Eigenschaften. Dies wird genutzt, um die Schichtmorphologie durch eine angepasste Prozessführung an die Anforderungen im Betrieb zu optimie-

ren, wie zum Beispiel bei Wärmedämmschichten (WDS). Bei der Schichtabscheidung zur WDS-Herstellung wird durch Rotation eine federförmige Stängelstruktur mit einer hohen Porosität erzeugt. Sie ist verantwortlich für die niedrigere Wärmeleitfähigkeit gegenüber kompakten Schichten [Ren06].

2.2.1 Wachstumsbedingte Textur von PVD-Dünnschichten

Die in den Zonen 1 und 2 der Strukturzonenmodelle auftretenden stängelförmigen (kolumnaren) Mikrostrukturen können auf eine Vorzugsrichtung beim Wachstum der Kristallite zurückgeführt werden. Generell gilt, dass durch die Herstellung von polykristallinen Dünnschichten mittels PVD-Verfahren eine (Faser-)Textur bei den Schichten beobachtet werden kann [Don98]. Diese entsteht aufgrund der gerichteten Abscheidung der Atome während des PVD-Prozesses. Es handelt sich dabei um den bei den Strukturzonenmodellen erwähnten geometrisch bedingten Abschattungseffekt. Neben der Rauheit der Oberfläche beeinflusst auch die Art des Substrats die entstehende kristallographische Vorzugsrichtung. Ist das Substrat polykristallin oder amorph, bildet sich meist eine Fasertextur aus. Bei einem Einkristall-Substrat kann sich eine epitaktische Schicht mit einkristallähnlichen Eigenschaften formen und auch die Textur zeichnet sich wesentlich schärfer ab als auf einem polykristallinen Substrat [Kno91].

Zudem ist die Textur insbesondere von den Beschichtungsparametern abhängig, wie z.B. Substrattemperatur oder Beschichtungsrate [Una94, Dir77]. Aber auch die Lage der Substratoberfläche zur Richtung des Teilchenflusses der Schichtatome wirkt sich auf die Textur aus. In den meisten Fällen erfolgt die Beschichtung des Substrats durch senkrechten Einfall der Atome auf die Substratoberfläche. Wird nun die Fläche geneigt bzw. erfolgt der Einfall der Atome unter einem Winkel kleiner 90° , ändern sich die geometrischen Wachstumsbedingungen für die Schichtatome und infolgedessen wächst die Stängelstruktur in Richtung des Einfalls, siehe Abb. 2.10.

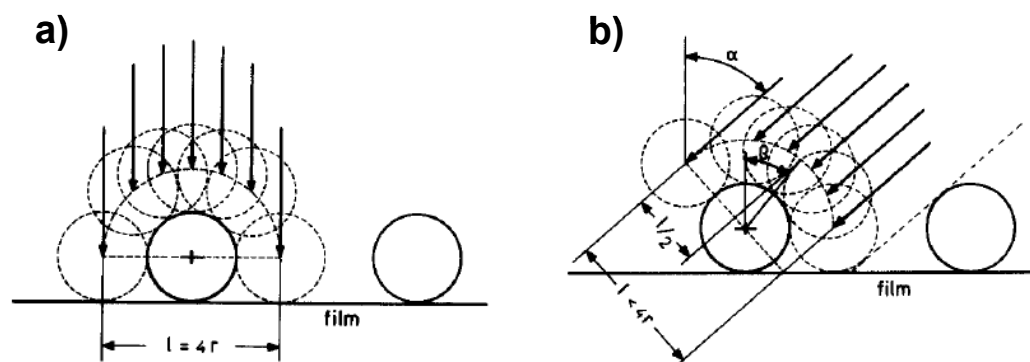


Abb. 2.10: Abschattungseffekt infolge der veränderten, geometrischen Wachstumsbedingungen durch einen Einfallswinkel α [Dir77]

Beim senkrechten Einfall $\alpha = 0^\circ$ (Abb. 2.10 a) beträgt die Einfanglänge l für neu ankommende Atome das Vierfache des Atomradius. Unter einem Winkel $\alpha > 0^\circ$ verringert sich diese Länge durch die geometrischen Gegebenheiten (b). Das Aufwachsen der Atome unterliegt dem Selbst-Abschattungseffekt [Dir77]. Als Folge wachsen die Stängel nicht mehr senkrecht, sondern unter einem bestimmten Winkel β in Richtung des Einfallswinkels. Dies spiegelt sich später in der Textur wider. Den Zusammenhang zwischen dem Einfallswinkel α der Atome und dem Verkippungswinkel β der gewachsenen Stängel wird mithilfe der empirisch ermittelten Tangens-Regel beschrieben:

$$2 * \tan \beta = \tan \alpha \quad \text{für } \alpha \leq 60^\circ \text{ [Nie66]} \quad \text{Gl. 2.5}$$

$$\beta = \alpha - \sin^{-1} \left[\frac{1 - \cos \alpha}{2} \right] \quad \text{für } \alpha \geq 60^\circ \text{ [Tai93]} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Ein weiterer Aspekt, der die Ausbildung einer Textur bei der Dünnschichtherstellung begünstigt, ist die Tatsache, dass die Keime in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung und von der Orientierung zur Substratoberfläche unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten besitzen. Infolgedessen kommt es zu einer Wachstumsauslese der schichtbildenden Keime [Rod01]. In Abb. 2.11 sind die Anisotropie der Keimwachstumsgeschwindigkeit G und ihre Auswirkung auf die Texturausbildung schematisch dargestellt.

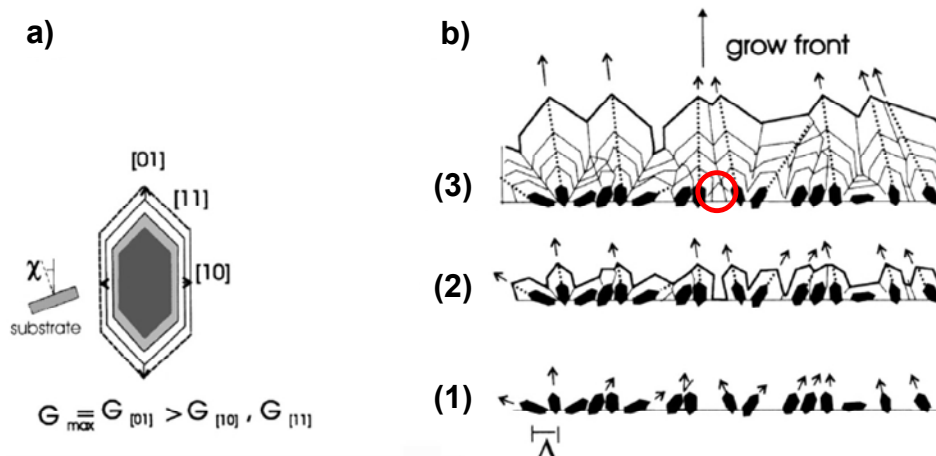


Abb. 2.11: Texturausbildung durch selektive Wachstumsauslese [Rod01]. Im markierten Bereich bei (b) entsteht ein Hohlraum

Hier, bei diesem Beispiel, wächst die [01]-Ebene am schnellsten und die [10]-Ebene am langsamsten, Abb. 2.11 a). Der in (b) dargestellte Ausleseprozess verläuft ohne Temperatur- oder Bias-Unterstützung in folgenden Schritten ab:

Die willkürlich orientierten Keime beginnen zuerst in alle Richtungen zu wachsen, besonders in Richtung des einfallenden Teilchenflusses (Abb. 2.11 b, 1). Als vorteilhaft orientiert gelten die Keime, deren Seitenfläche mit der höchsten Wachstumsgeschwindigkeit parallel zur Wachstumsfront liegen. Ein Wettlauf zwischen den einzelnen Keimen um den verfügbaren freien Raum folgt. Im nächsten Schritt (2) kommt es zum Kontakt unter den zu Körner gewachsenen Keimen. Zum Teil sind jetzt schon die zu Beginn ungünstig orientierten Keime in ihrem Wachstum durch schneller wachsende Körner blockiert bzw. vom ankommenden Teilchenfluss abgeschattet. Im weiteren Verlauf (3) werden auch vorteilhaft orientierte Körner durch Nachbarkörner am Wachstum behindert und Hohlräume bilden sich aus, siehe rote Markierung in (b). Somit sind am Ende der Auslese nur noch einige von den vorteilhaft orientierten Anfangskeimen am Schichtwachstum beteiligt. Diese Kristallite besitzen alle die gleiche kristallographische Orientierung, können aber in ihrer Längsachse gedreht sein, was kennzeichnend für eine Fasertextur ist. Der beschriebene Vorgang der Wachstumsauslese wird auch als konkurrierendes Keimwachstum (Competitive Growth) oder evolutionäre Selektierung (Evolutionary Selection) bezeichnet [Gri65, Dri67]. Typischerweise tritt der Vorgang nur bei einem homologen Temperaturbereich von 0,1 bis 0,4 auf [Ada98]. Wie bereits bei den SZM diskutiert, treten bei höheren homologen Temperaturen Oberflächen- und Volumendiffusionsvorgänge auf, die die Bedingungen des Keimwachstums verändern.

In welcher kristallographischen Richtung sich die entstehende Textur bilden wird, hängt stark von der Gitterstruktur des verwendeten Schichtwerkstoffs ab. Metallische Dünnschichten mit einer kubisch-flächenzentrierten (kfz) Kristallstruktur wachsen vorzugsweise in eine $\langle 111 \rangle$ -Richtung [Kno91]. Im Gegensatz dazu zeigen kubisch-raumzentrierte (krz) Schichten (Beispiel Wolfram) eine Textur in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Bei hexagonalen Materialien, wie z.B. reines Titan kann eine $\langle 0001 \rangle$ -Orientierung beobachtet werden [Bir04b]. Die physikalisch treibende Kraft ist das Bestreben der Atome, einen Zustand von minimaler Oberflächenenergie zu erreichen [Knu95a]. Es wird als thermodynamisch günstig betrachtet, wenn sich die Kristalle innerhalb der Schicht mit ihrer Oberflächennormalen senkrecht zur dichtest besetzten Ebene orientieren [Ste88]. Für den kfz-Gittertyp ist die (111)-Ebene die am dichtest besetzte Ebene. Beim krz- und hex-Gitter sind dies die (110)- bzw. (0001)-Ebene [Tro84]. Die genannten Ebenen besitzen aufgrund der Belegung auch die geringste Oberflächenenergie.

2.3 Schichtwerkstoffe

2.3.1 Titan

Titan gehört zu der Gruppe der Nichteisen- und zu den Leichtmetallen [Ley02]. Es besitzt eine Vielzahl von hervorragenden mechanischen Eigenschaften. Besonders die Kombination von hoher mechanischer Festigkeit mit einer geringen Dichte von nur $4,5 \text{ g/cm}^3$ (knapp die Hälfte von Eisen) machen diesen Werkstoff für unterschiedliche Einsatzgebiete interessant. Tab. 2.3 zeigt einen Auszug wichtiger physikalischer Eigenschaften von polykristallinem Reintitan bei Raumtemperatur.

Tab. 2.3: Übersicht physikalischer Eigenschaften von reinem Titan

Kristallstruktur	hcp
Dichte	$4,51 \text{ g/cm}^3$
Transus Temperatur	882°C
Schmelztemperatur	1670°C
Elastizitätsmodul	110-115 GPa
Schubmodul	44 GPa
Härte	0,55-2,5 GPa
Sputterausbeute bezogen auf Al = 1	0,4...0,5

Gewöhnlich liegt reines Titan bei niedrigen Temperaturen in einer hexagonalen dicht gepackten (hcp) Gitterstruktur vor. Diese wird gängigerweise als α -Titan bezeichnet. In Abb. 2.12 ist die hexagonale Struktur mit den verschiedenen Gitterebenen dargestellt.

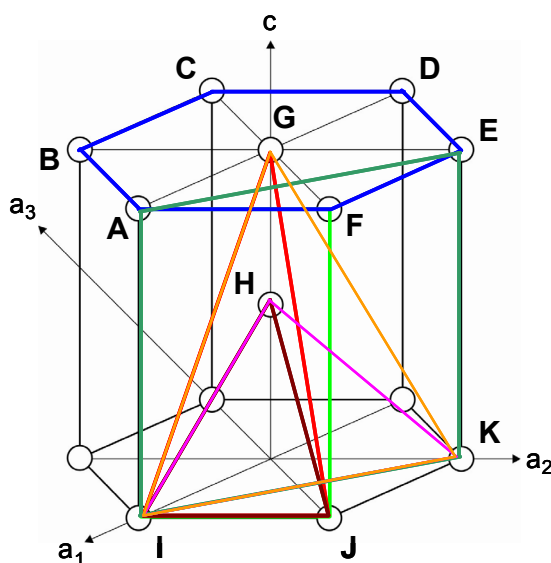


Abb. 2.12: Gitterebenen im hexagonalen System

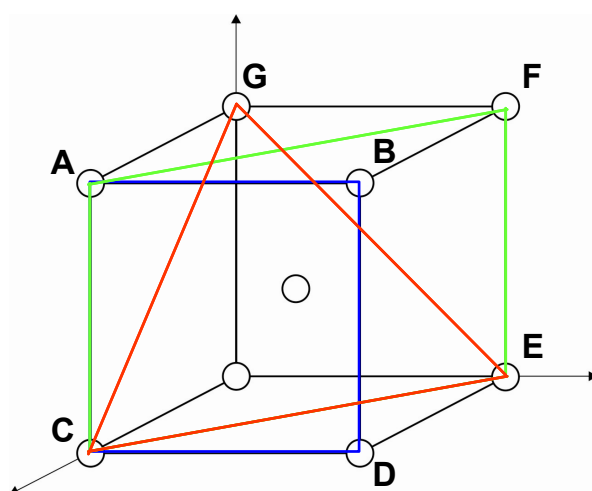
Neben der hexagonalen Modifikation existiert eine kubisch-raumzentrierte (krz) Variante, das β -Titan. Die kubische Phase bildet sich erst bei Überschreiten der Transustemperatur aus, die bei etwa 882°C liegt. Ohne β -stabilisierende Legierungszusätze, wie z.B. Mo, V oder Cr bzw. im reinen Zustand ist diese Phasenumwandlung reversibel. Durch eine geeignete Wahl von Legierungselementen kann die Phasenzusammensetzung auch so gesteuert werden, dass sich unabhängig von der Transustemperatur die α -Phase stabilisiert oder sich sogar beide Phasen ausbilden.

In Abhängigkeit von der vorliegenden Gittermodifikation unterscheiden sich die mechanischen Eigenschaften. Aufgrund der hcp-Struktur besitzt α -Titan eine starke Anisotropie der mechanischen Eigenschaften. So ergeben sich unterschiedliche Härte- werte des α -Ti-Einkristalls, je nachdem in welcher Gitterebene geprüft wird und welchen Reinheitsgrad das geprüfte Titan besitzt [Man99, Mer08]. Dank der Kombinierbarkeit der verschiedenen Phasen mit ihren unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften und auch dank der gleichzeitig geringen Dichte (besonders im Vergleich zu Stählen) werden Ti-Legierungen in vielen unterschiedlichen Einsatzorten genutzt, wie z.B. in der Medizin, im Freizeitsport oder in der Luft- und Raumfahrt.

Aber Titan wird nicht nur als komplettes Bauteil bzw. als Vollmaterial eingesetzt. Auf Titan basierende funktionelle Beschichtungen, wie z.B. Titannitrid oder Titancarbid, werden mittels PVD- oder CVD-Verfahren auf Bauteile abgeschieden. Zum Beispiel dient eine TiN-Schicht aufgrund ihrer hohen Härte als Verschleißschutzschicht auf Turbinenschaufeln oder Werkzeugen für die spanende Bearbeitung.

2.3.2 Wolfram

Wolfram gehört wie Titan zu den Übergangsmetallen. Im reinen Zustand besitzt es eine kubisch-raumzentrierten Gitterstruktur (Abb. 2.13).



Seitenebene:

$ABCD = (100)$

Dodekaederebene:

$ACEF = (110)$

Oktaederebene:

$CEG = (111)$

Abb. 2.13: Gitterebenen im kubisch-raumzentrierten System

Mit ca. 19 g/cm^3 hat es eine vierfach höhere Dichte als Reintitan. Seine hohe mechanische Festigkeit (Zugfestigkeit von über 4000 N/mm^2) und Härte sind dafür verantwortlich, dass es nur schwer mechanisch zu verarbeiten ist. Darum ist es umso interessanter, Wolfram mittels PVD-Verfahren abzuscheiden und als Schichtwerkstoff einzusetzen. Ein weiteres besonderes Merkmal von Wolfram ist die enorm hohe Schmelztemperatur, die bei weit über 3000°C liegt und nur von Kohlenstoff übertroffen wird. Da das Verhältnis von Temperatur während der Abscheidung zu Schmelztemperatur des Schichtwerkstoffs die sich ausbildende Morphologie der Schicht maßgeblich bestimmt [Tho74, Tho77a], kann nicht nur aufgrund der unterschiedlichen Gitterstruktur des Wolframs eine unterschiedliche Schichtmorphologie im Vergleich zu Titan erwartet werden [Gue90]. Zusätzlich stellt die hohe atomare Masse des Wolframs einen wichtigen Faktor bei der GFS-Beschichtung dar, da sie wahrscheinlich die Transportmechanismen Konvektion und Diffusion beeinflusst. Tab. 2.4 zeigt die physikalischen Eigenschaften von Wolfram im Überblick.

Tab. 2.4: Übersicht physikalischer Eigenschaften von reinem Wolfram

Kristallstruktur	krz
Dichte	$19,25 \text{ g/cm}^3$
Schmelztemperatur	3410°C
Elastizitätsmodul	410 GPa
Schubmodul	170 GPa
Härte	2,0-4,5 GPa
Sputterausbeute bezogen auf Al = 1	0,5...0,6

2.4 Strömungsmechanik und Stoffübergangstheorie

2.4.1 Grenzschicht-Theorie

Die Strömungsmechanik beschreibt das physikalische und mathematische Verhalten von Fluiden. Der Begriff Fluid umfasst sowohl Flüssigkeiten als auch Gase. Ein Zweig der Strömungsmechanik bildet die Grenzschicht-Theorie. Sie befasst sich mit den Vorgängen bei reibungsbehafteter Strömung und ist für den technischen Bereich der Wärme- und Stoffübertragung von Bedeutung.

Die Theorie basiert auf den Annahmen von Prandtl [Pra04]. Umströmt ein Fluid mit sehr kleiner Viskosität η eine feste Wand, so erfährt es nur einen Einfluss, wenn es sich in unmittelbarer Nähe davon befindet. Bei ausreichender Entfernung von der Wand verhält es sich wie ein reibungsloses Fluid. An der Wand selbst haftet das Fluid aufgrund der Reibung und hat dort eine relative Geschwindigkeit von null. Mit leicht zunehmender Entfernung von der Wand nähert sich die Geschwindigkeit wieder an die der äußeren Strömung. Zwischen der Wand und der äußeren,

ungestörten Strömung entsteht eine dünne Übergangsschicht, in welcher der starke Geschwindigkeitsanstieg vom Wert null an der Wand auf den Wert der Strömung stattfindet [Tru68]. Daher kann das vom Fluid durchsetzte Gebiet in einen äußeren, nahezu reibungslosen und in einen inneren, reibungsbehafteten Bereich unterteilt werden. Dieser innere, wandnahe Bereich mit der Übergangsschicht wird als (Strömungs-)Grenzschicht bezeichnet. Der Übergang von der Grenzschicht- zur Außenströmung erfolgt in einem asymptotischen Verhalten.

Abb. 2.14 zeigt schematisch am Beispiel einer längs angeströmten Platte den Verlauf der Strömungsgrenzschicht und das zugehörige Geschwindigkeitsprofil.

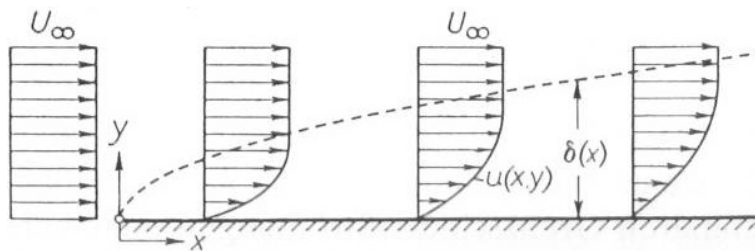


Abb. 2.14: Geschwindigkeitsprofil und Grenzschichtdickenverlauf an einer längs angeströmten Platte [Schl96]

U_∞ bezeichnet die Strömungsgeschwindigkeit. Der Abstand vom Plattenanfang ist durch die x -Koordinate definiert. Die y -Koordinate beschreibt den Abstand von der Oberfläche. δ gibt die Grenzschichtdicke an.

Zur Abschätzung der Grenzschichtdicke wurde willkürlich der Wert δ_{99} gewählt, bei der die Geschwindigkeit der Grenzschicht wieder 99 % der Außenströmung entspricht, Gl. 2.7. Ein strömungsmechanisch korrekterer Wert ist die Verdrängungsdicke δ_1 , Gl. 2.8. Sie gibt an, um welchen Betrag die Stromlinien der Außenströmung nach außen verschoben werden durch die Bildung der Grenzschicht (Verdrängungswirkung der Grenzschicht). Sie beträgt etwa ein Drittel der Grenzschichtdicke δ_{99} [Schl96].

$$\delta_{99} = 4,64 * \sqrt{\frac{\nu * L}{U}} \quad \text{Gl. 2.7}$$

$$\delta_1 = 1,721 * \sqrt{\frac{\nu * L}{U}} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Hierbei ist U die charakteristische Geschwindigkeit des Fluids, L die charakteristische Länge der Platte und ν die charakteristische kinematische Viskosität des Fluids.

Innerhalb der Grenzschicht erfolgen die Impuls-, Wärme- und Stofftransportprozesse in Wandrichtung aufgrund der hohen Gradienten von Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentration. Daher werden diese Schichten unterteilt in die Strömungs-, Temperatur- und Konzentrationsgrenzschichten. Bei allen drei Grenzschichtarten erfolgt der Strom des Impulses, der Wärme oder des Stoffes quer zur Hauptströmungsrichtung [Her00].

Der in Abb. 2.14 gezeigte Verlauf ist nur für den laminaren Strömungszustand gültig. Außer dem laminaren Zustand kann die Strömung in ein turbulentes Verhalten umschlagen. Zur Beurteilung der Strömungsart dient die dimensionslose Reynolds-Zahl (Re). Sie gibt das Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften wieder. Bei Überschreiten eines kritischen Werts geht die laminare Strömung in eine turbulente über. Für den Fall der längs angeströmten Platte gilt eine Re -Zahl von über $3 \cdot 10^5$ als kritisch und wird nach Gl. 2.9 berechnet.

$$Re = \frac{\rho^* U^* L}{\eta} = \frac{U^* L}{\nu} \quad \text{mit } \nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{Gl. 2.9}$$

Die kinematische Viskosität ν kann durch das Verhältnis aus dynamischer Viskosität η zu Dichte ρ des Fluids ersetzt werden.

In Abhängigkeit von der Re -Zahl kann auch ein unterschiedliches Verhalten der Strömung beobachtet werden, wenn sie auf ein Hindernis bzw. Körper stößt und diesen umströmen muss. In Hinblick auf das Beschichten mittels GFS, insbesondere von NLOS-Bereichen, ist hier von besonderem Interesse, inwieweit die resultierende Schichtdicke bzw. die Schichtdickenverteilung an einer beliebigen Geometrie von der Grenzschicht- bzw. Strömungsbildung abhängt.

Abb. 2.15 zeigt am Beispiel eines Kreiszyklinders bei inkompressibler Strömung, wie verschieden die Reaktion sein kann. Die Form der Strömung und die Grenzschicht entscheiden, ob Schichtmaterial durch Konvektion auf die Rückseite des Zylinders transportiert wird und sich dort abscheidet. Bei $Re \rightarrow 0$ bildet sich eine schleichende Strömung aus. Diese soll für das NLOS-Beschichten von Vorteil sein. Im Idealfall entspricht diese Strömungsform am Kreiszyklinder dem Verlauf einer theoretisch reibungsfreien Potentialströmung. Neben dem Staupunkt auf der Vorderseite entsteht auf der Rückseite des Kreiszyklinders ein weiterer Staupunkt. Die Stromlinien verlaufen dann genau entlang der Kreiskontur. In der Realität wird aber der beschriebene Zustand auch bei sehr niedrigen Re -Zahlen nicht beobachtet. Es kommt zu einer Ablösung der Strömung von der Oberfläche, Abb. 2.16. Je nach Lösungsverfahren ergeben die Berechnungen einen Winkel für den Ablösungspunkt A der Grenzschicht zwischen 100 - 105° . Im Experiment wurden auch Winkel zwischen 78 und 80° gefunden [Schl96].

Die Re-Zahl und die maximale Grenzschichtdicke δ_{\max} an einem kreisförmigen Objekt berechnen sich aus den nachfolgenden Gleichungen. Die Grenzschichtdicke startet im Staupunkt mit einem Wert ungleich null und erreicht ihren Maximalwert am Wendepunkt der Kreisbahn, Abb. 2.16 und Gl. 2.11.

$$\text{Re}_d = \frac{U^* d^* \rho}{\eta} \quad \text{Gl. 2.10}$$

$$\delta_{\max} = 1,8 \cdot d^* \sqrt{\frac{1}{\text{Re}_d}} \quad \text{Gl. 2.11}$$

U ist die Strömungsgeschwindigkeit und d der Durchmesser des Kreiszylinders.

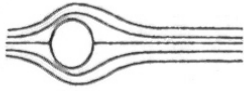

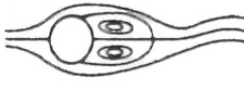




Reynolds-Zahl-Bereich	Strömungsbereich	Strömungsform	Strömungscharakteristik
$\text{Re} \rightarrow 0$	schleichende Strömung		stationär. kein Nachlauf
$3 - 4 < \text{Re} < 30 - 40$	Wirbelpaar im Nachlauf		stationär. Ablösung symmetrisch
$\frac{30}{40} < \text{Re} < \frac{80}{90}$	Einsetzen der Kármánschen Wirbelstraße		laminar. Nachlauf instabil
$\frac{80}{90} < \text{Re} < \frac{150}{300}$	reine Kármánsche Wirbelstraße		Kármánsche Wirbelstraße
$\frac{150}{300} < \text{Re} < \frac{10^5}{1,3 \cdot 10^5}$	unterkritischer Bereich		laminarer Nah-Nachlauf mit Wirbelstraßen- Instabilität
$\frac{10^5}{1,3 \cdot 10^5} < \text{Re} < 3,5 \cdot 10^6$	kritischer Bereich		laminare Ablösung, turbulentes Anlegen turbulente Ablösung, turbulenter Nachlauf
$3,5 \cdot 10^6 < \text{Re}$	überkritischer Bereich (transkritisch)		turbulente Ablösung

Abb. 2.15: Strömungsbildung an einem Kreiszylinder in Abhängigkeit der Re-Zahl [Schl96]

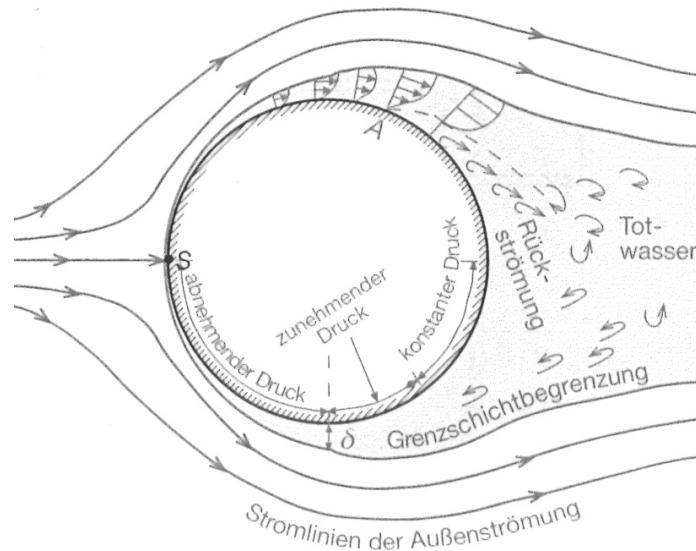


Abb. 2.16: Schematische Darstellung der Strömung am Kreiszyylinder mit Ablösungspunkt A und Grenzschicht δ [Boh08]

2.4.2 Stoffübergang nach der Grenzschicht-Theorie

Aus dem Fachgebiet der Wärme- und Stoffübertragung geht hervor, dass innerhalb einer dünnen wandnahen Schicht der Stoffübergang erfolgt. Es existieren mehrere Theorien zur Beschreibung des Stoffübergangs. Eine davon ist die Grenzschicht-Theorie. Ihr Vorteil ist, dass sie die Änderung der Stoffkonzentration und der Strömungsgeschwindigkeit in allen drei Richtungen berücksichtigt. In den meisten Fällen ist die Betrachtung des Stoffübergangs in y -Richtung (Abb. 2.14) ausreichend. Für den Stoffübergang bedeutet die Bildung der oberflächennahen Grenzschicht, dass die Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche auf den Wert null fällt. Der Stofftransport in direkter Oberflächennähe erfolgt daher vorwiegend durch die konzentrationsabhängige Diffusion. Die Konvektion trägt nur einen geringen Teil dazu bei. Wird aber der Konvektionsstrom vergrößert, führt dies zu einem steileren Konzentrationsprofil. Die übergehende Stoffmenge wird erhöht [Bae96].

Hinsichtlich des GFS-Prozesses muss also die Betrachtung der Transportmechanismen Konvektion und Diffusion differenzierter erfolgen. Der Stoffübergang kann mittels der Sh-Zahl (Sherwood) und des Stoffübergangskoeffizienten β beschrieben werden. Die Kennzahl beschreibt das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Stofffluss und ist eine Funktion der Re- und Sc-Zahl (Schmidt), Gl. 2.12.

$$Sh = \frac{\beta \cdot x}{D} = c \cdot Re_x^n \cdot Sc^m \quad \text{Gl. 2.12}$$

Hierbei ist x die charakteristische Länge, D der Diffusionskoeffizient und β der Stoffübergangskoeffizient. Die Größen c , n und m hängen von der Strömungsart und von

der Gestalt des umströmten Körpers ab. Die Re-Zahl wurde bereits in Abs. 2.4.1 beschrieben. Die Sc-Zahl gibt das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Stofftransport im Fluid an, Gl. 2.13.

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\eta}{\rho^* D} \quad \text{Gl. 2.13}$$

Mithilfe der Kennzahlen und unter Anwendung der Grenzschicht-Theorie ist es dann möglich, den Stoffübergangskoeffizienten β zu berechnen, Gl. 2.12 [Bra76]. Dieser Koeffizient beschreibt den je Fläche übertragenen Volumenstrom und wird definiert über den Konzentrationsunterschied, Gl. 2.14. Allgemein ist der Koeffizient von der Art der Strömung, von den Stoffeigenschaften, von der geometrischen Form des Systems und vom Konzentrationsunterschied abhängig [Bae96].

$$\beta_x = \frac{\dot{m}_{A,x}}{\rho_{Aw} - \rho_{A\infty}} \quad \text{Gl. 2.14}$$

Die Art der Strömung wird durch die in Abschnitt 2.4.1 bereits erwähnte Re-Zahl bestimmt. Es handelt sich dabei, wie bei der Sh- oder Sc-Zahl, um eine dimensionslose Kennzahl, mit der das Verhalten einer Strömung charakterisiert wird. Neben den oben genannten existiert noch eine Reihe weiterer Kennzahlen, die zur Charakterisierung einer Strömung verwendet werden. Die Bildung von dimensionslosen Kennzahlen stammt aus der Ähnlichkeitstheorie. Sie ermöglicht es, eine Strömung als physikalisch ähnlich zu sehen, wenn bei einer Umströmung geometrisch ähnlicher Körper die relevanten, dimensionslosen Kennzahlen gleich sind [Wue10].

2.5 Rechnergestützte Simulation

Ein Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Simulation der Gasströmung während des GFS-Beschichtungsprozesses. Das Ziel ist ein Verständnis über die Mechanismen beim Beschichten von NLOS-Bereichen und über die resultierenden Schichtdickenverteilungen an den Substraten zu entwickeln. An dieser Stelle soll ein kurzer Einblick in die Thematik Modellierung/Simulation gegeben werden.

Die Simulation ist ein Werkzeug zur Untersuchung von komplexen oder dynamischen Systemen. Dazu wird die Problemstellung auf ein vereinfachtes Modell abgebildet. Die so gewonnenen Daten und Erkenntnisse ermöglichen anschließend Rückschlüsse auf das reale System. Sie verbessern das Verständnis der untersuchten Problemstellung. Andererseits kann das genaue Abbilden des Systems dazu genutzt werden,

um z.B. die Anzahl von Experimenten zu verringern oder um Prognosen über das zu erwartende Verhalten des Systems zu treffen. Wie in Abb. 2.17 dargestellt, besteht die Simulation aus den drei Hauptelement „Reales System, Modell und Rechner“. Die Verbindungen zwischen den einzelnen Elementen entstehen durch die Modellierung und durch die Simulation. Die Modellierung beschäftigt sich mit dem Zusammenhang zwischen realem System und Modell. Die Simulation befasst sich mit dem Modell und dem Rechnersystem.

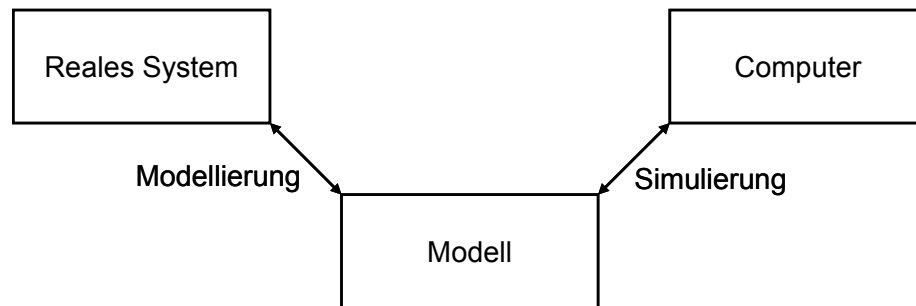


Abb. 2.17: Verbindung der drei Hauptelemente durch Modellierung und Simulation [Zei76]

Unabhängig von der (physikalischen) Problemstellung teilt sich die Vorgehensweise bei der Simulation in die folgenden Arbeitsschritte auf:

- Aufgabe/Problematik/Fragestellung
- Geeignete Modellauswahl
- Implementierung der Eingangsgrößen
- Simulation des Systems
- Ergebnisse/Ausgangsgrößen
- Rückführung der Ergebnisse auf die reale Problemstellung

Die anschließende Interpretation der Ergebnisse aus der Simulation und die Rückführung auf das reale System werden durch real durchgeführte Experimente verifiziert.

3. Experimentelles Vorgehen

3.1 Schichtherstellung

3.1.1 Versuchsaufbau und -ablauf

In Abb. 3.1 a) ist die Beschichtungsanlage dargestellt, in der die GFS-Quelle eingebaut ist. Die Multiquellen-Magnetron-Sputteranlage (MEGA) wurde auf der Basis der industriell genutzten Beschichtungsanlage IMPAX HT der Firma SVS angefertigt.

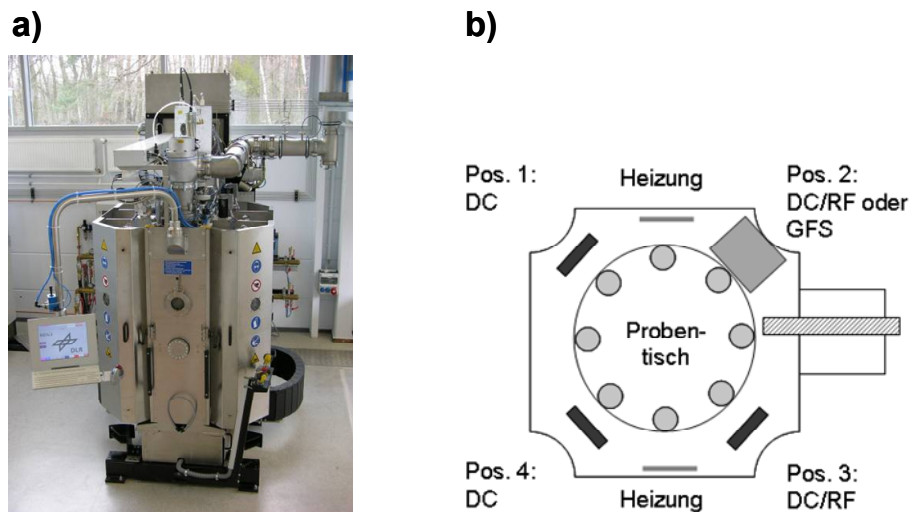


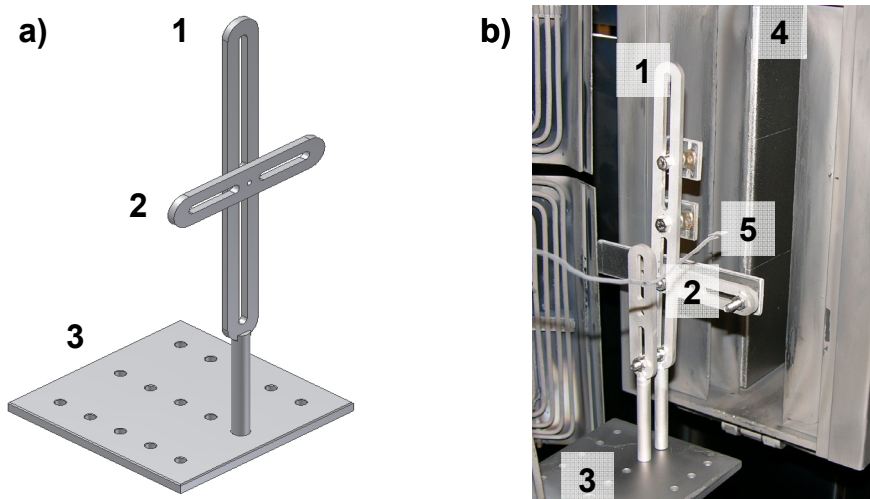
Abb. 3.1: a) Multiquellen-Magnetron-Sputteranlage (MEGA). b) Schematische Darstellung des Aufbaus als Draufsicht

Durch die hexagonale Grundform der Anlage können bis zu 4 Magnetron-Sputterquellen eingebaut (siehe Abb. 3.1 b) und auch gleichzeitig betrieben werden. Über ein Flanschsystem ist es möglich, anstelle einer Magnetron-Sputterquelle die GFS-Quelle anzubringen (Pos. 2). Im Zentrum der Kammer befindet sich der Proben-tisch mit acht Steckplätzen zur Aufnahme der Proben. Die Tischmanipulation geschieht über ein Riemensystem. Neben der Hauptrotation (Drehung des kompletten Tisches) existiert die Möglichkeit, eine Subrotation, d.h. Drehung der Proben auf den Steckplätzen, simultan oder separat zur Hauptbewegung durchzuführen. Die erforderliche Kontaktierung für die Bias-Spannung erfolgt durch eine spezielle Führung im Tisch.

Für das Evakuieren der Kammer verfügt die Beschichtungsanlage über ein dreiteiliges Vakuumpumpensystem, bestehend aus einer Vorpumpe, einer Roots-Pumpe und zwei Turbopumpen (wichtig für das Abpumpen des Restgases, aber für den GFS-Prozess weniger von Bedeutung aufgrund des relativ hohen Arbeitsdrucks von 0,3-0,7 mbar). Die Vorpumpe alleine besitzt eine Absaugleistung von rd. 2000 m³/h.

Aufgrund der hohen Gesamtpumpleistung wird ein Restgasdruck von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar innerhalb von 15 min Abpumpzeit erreicht.

Um die Gasströmung zum Substrat bzw. die Umströmung am Substrat so wenig wie möglich zu behindern und zu stören, wurde ein spezielles Halterungssystem konzipiert. Es ermöglicht, sowohl die verschiedenen Substrate zu befestigen, als auch deren Position zur Anströmung frei zu wählen. Abb. 3.2 zeigt die wesentlichen Komponenten des Halterungssystems (a) und die Halterung mit Proben im eingebauten Zustand (b).



1. Probenhalter mit zweigeteiltem Langloch
2. Erweiterung, kurz
3. Gelochte Bodenplatte
4. Öffnung der GFS-Quelle
5. Thermoelement

Abb. 3.2: Spezieller Probenhalter mit Bodenplatte: a) Schematische Darstellung der Komponenten und b) Probenhalter im eingebauten Zustand mit Thermoelement (5)

Der Probenhalter (1) besteht aus einem Streifen mit zweigeteiltem Langloch und einem Steckpin für die gelochte Bodenplatte (3). Diese befindet sich auf einem Steckplatz vom Probentisch, direkt vor der GFS-Quelle (4). Durch das Anbringen von Erweiterungsstücken (2) kann der Halter für jedes beliebige Substrat angepasst werden. Die Substrate können dank der Langlöcher angeschraubt oder nach Bedarf geklemmt werden. Das Thermoelement (5) zur Aufnahme der Temperatur während des Beschichtungsprozesses ist seitlich zu den Substraten positioniert worden, um keinen Effekt auf die Proben zu verursachen.

Der schematische Versuchsaufbau für die Beschichtung von rotierenden Substraten ist in Abb. 3.3 dargestellt. Es wurden zwei unterschiedliche Rotationsvarianten gewählt. Die Proben rotierten entweder auf einem Großkreis oder um ihre Längsachse

mit 15 bzw. 3 Umdrehungen pro Minute. Bei der Großkreisrotation nähert sich die Substratoberfläche bis auf 90 mm an die Quelle. Nach einer halben Umdrehung ist die Oberfläche von der Quelle abgewandt (NLOS) und liegt in 150 mm Entfernung zu ihr. Die Rotation um die Längsachse erfolgte bei einem Abstand von 120 mm. Diese Position ist vorgegeben, da sich dort der Steckplatz für die Probenaufnahme mit Subrotation befindet.

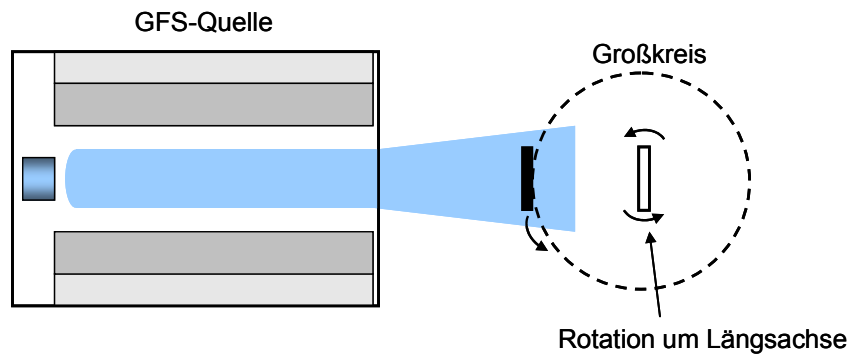


Abb. 3.3: Versuchsaufbau zur Beschichtung von rotierenden Substraten

Unabhängig vom eingesetzten Targetmaterial verläuft der Beschichtungsprozess immer identisch ab und teilt sich grob in die nachfolgenden Schritte auf:

- Mehrstündiges Evakuieren der Kammer nach Einbau der Substrate => Druck bei Prozessbeginn ca. 10^{-5} bis 10^{-6} mbar
- Ionenätzen der Substrate durch Anlegen einer gepulsten Bias-Spannung von 400 V und bei leichter Argon-Zufuhr
- Einstellung des Gasflusses bzw. des Prozessdrucks für den GFS-Betrieb
- Zünden der Hohlkathoden-Glimmentladung bei niedriger Leistung
- Einsputtern und Hochfahren der GFS-Quelle gegen die geschlossene Blende bis zur Zielleistung; 4,5 kW in 30 min; gegebenenfalls gleichzeitiges Aufheizen der Kammer auf Zieltemperatur
- Wegfahren der Blende; ggf. Start der Rotationsbewegung => Schichtauftrag beginnt
- Gewünschte Beschichtungsdauer erreicht => Blende fährt zu, Quelle wird runtergefahren; 4,5 kW in 10 min => Spannungsversorgung und Gaszufuhr werden abgeschaltet

Das für die Beschichtungsversuche verwendete Argon hatte eine Reinheit der Klasse 5.0 (= 99,999 Vol-% Ar).

3.1.2 Prozessparameter

Tab. 3.1 beinhaltet eine Übersicht über die Variationsbereiche der Prozessparameter für die verschiedenen Targetwerkstoffe Titan und Wolfram. Hierbei ist zu beachten, dass der Ar-Gasfluss und der Kammerdruck nicht vollständig getrennt betrachtet werden können. Anlagentechnisch bedingt konnte die Absaugleistung des Abpumpsystems nur in gewissen Grenzen reguliert werden. Um einen Druck $<0,4$ mbar zu erreichen war es daher notwendig, auch den Gasfluss zu senken.

Die Beschichtungsdauer betrug in den meisten Fällen eine Stunde. Bei Versuchen, wo eine niedrige Beschichtungsrate zu erwarten war, wie z.B. beim Beschichten von NLOS-Bereichen, wurde die Dauer auf 2 bis 3 Stunden erhöht, um eine ausreichende Schichtdicke für die spätere Auswertung zu gewährleisten.

Tab. 3.1: Übersicht der verwendeten Prozessparameter für Titan und Wolfram

Prozessparameter	Titan	Wolfram
Leistung P_T	3,5 – 6,5 kW	3,0 – 4,5 kW
Ar-Gasfluss q_{Ar}	3,0 – 5,5 slm	3,5 – 6,5 slm
Kammerdruck p	0,31 – 0,67 mbar	0,39 – 0,67 mbar
Abstand x	75 – 130 mm	90 – 135 mm
Bias-Spannung U_B	25 – 200 V	25 – 200 V
Substrat vorheizen auf T	300 - 550°C	550°C

3.1.3 Substrate und ihre Positionen

Vor dem Beschichten war es erforderlich, die Substrate von Verunreinigungen, wie z.B. Stäube oder Fette, zu befreien. Hierzu wurden diese mithilfe einer Reinigungsstrecke der Firma Elma gesäubert. Die Reinigung erfolgte durch den Einsatz eines Ultraschallbades mit dem Spezialreiniger Elma Clean 260 dip&splash. Bei der nachfolgenden Spülung wurde enthärtetes Wasser eingesetzt, um Kalkflecken auf der Probenoberfläche bei der anschließenden Trocknung mit Heißluft zu vermeiden. Danach wurden die Substrate gewogen und staubgeschützt verpackt.

In Tab. 3.2 sind die verschiedenen Substratgeometrien und deren Positionen beim Beschichten zusammengefasst. Nur die Oberflächen der Flachproben wurden bei Bedarf geschliffen. Ihre R_a -Werte waren $<0,5$ μm . Die T-Profile mussten gestrahlt werden, da bei der Fertigung Verunreinigung, wie Schweißspritzer auf der Oberfläche hafteten. Die R_a -Werte der T-Proben lagen im Mittel bei $1,5$ μm . Die U-Profile und die Rohre zeigten R_a -Werte um die 1 μm .

Tab. 3.2: Übersicht der verwendeten Substratformen

Proben- geometrie	Abmessung in mm	Material	Abstand x in mm	Anström- winkel α
Flachprobe	20x20x3	Stahl 1.4016	90/135	90°
	100x20x3		90-190	0/45/90°
	100x20x3		120/90-150	Rotation
	310x20x3		90	90°
Rohr	Ø 10/20/35x40	Stahl 1.4301	90	0°
	Ø 10/20/35x60		90-150	90°
U-Profil	20x20x20	Stahl 1.4301	90	90°
	20x10x20		90	90°
	10x20x20		90	90°
T-Profil	20x20x20	Stahl 1.4016	90	90°
	40x20x20			90°
Modellschaukel	50x80	Ti-Legierung	105	0°

Zur Erklärung der in Tab. 3.2 angegebenen Substratposition dient Abb. 3.4 a) und b).

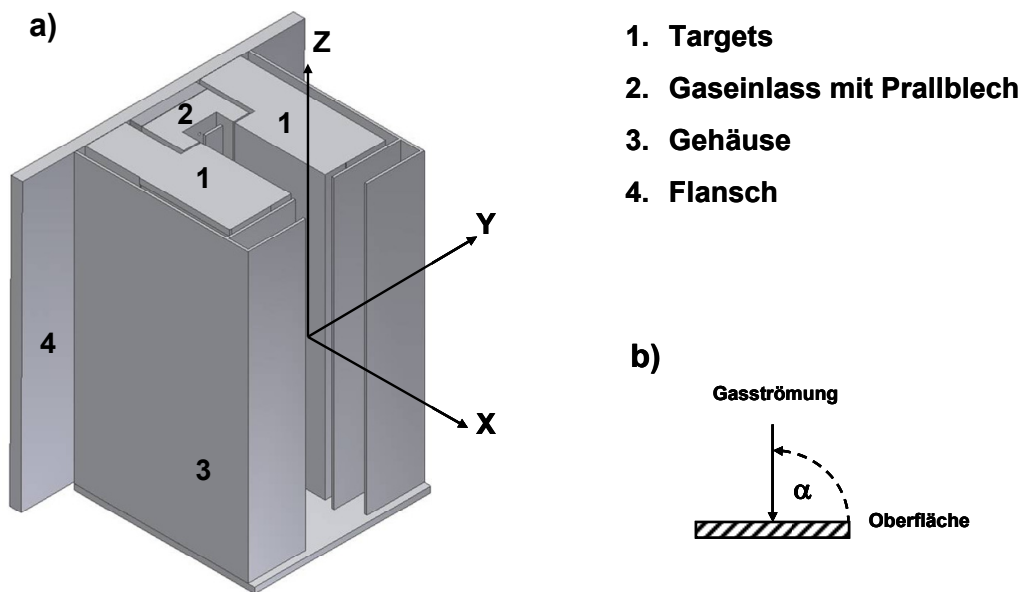


Abb. 3.4: a) Schematische Darstellung der GFS-Quelle mit Bezugskoordiantensystem zur Definition der Probenposition. b) Definition des Anströmwinkels α

Das Bezugskoordiantensystem für die genaue Definition der Substratposition befindet sich am vorderen Ende der Targets auf halber Höhe und Breite der GFS-Quelle. Der Ursprung der x-Achse liegt auf einer Ebene mit den Stirnseiten der Targets. Der Abstand x ist somit die Strecke zwischen Targetende und Substratoberfläche. Der Seitenversatz des Substrats aus der Quellenmitte verläuft entlang der y-Achse und die Höhenverschiebung entspricht der z-Achse.

Wie in Abb. 3.4 b) zu sehen ist, definiert die Substratoberfläche und die Richtung der Gasströmung den Anströmwinkel α . Befindet sich die zu beschichtende Oberfläche parallel zur Gasstromrichtung, so ist der Anströmwinkel α null.

3.2 Schichtcharakterisierung

3.2.1 Schichtdickenmessung mittels magnetinduktivem Verfahren

Zur schnellen Beurteilung der Beschichtungsrate wurde das magnetinduktive Messverfahren verwendet. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip, dass durch eine nicht-magnetische Schicht auf einem ferromagnetischen Substrat es zu einer Änderung des magnetischen Flusses kommt. Gemessen werden können damit magnetische Substrate mit einer nicht magnetischen Schicht. Die zu messenden Proben sollten möglichst eben und glatt sein, da sonst die entstehenden Hohlräume zwischen Messkopf und Schicht als Schichtdicke mitgemessen werden. Vor der eigentlichen Messung muss das Messgerät geeicht werden. Dazu wird das Gerät anhand von Standards in Form von Folien mit bekannter Dicke auf ein unbeschichtetes Substrat kalibriert.

In dieser Arbeit wurde das Permascope der Firma Fischer zur Schichtdickenbestimmung der flachen Proben verwendet. Die Auswertung erfolgte an neun verschiedenen Stellen, wo jeweils dreimal gemessen wurde. Daraus ergab sich ein statistisch abgesicherter Mittelwert für die Schichtdicke.

3.2.2 Metallographische Präparation und Rasterelektronenmikroskopie

Zur Kontrolle der nach der magnetinduktiven Messmethode gemessenen Schichtdicken bzw. zur Bestimmung der Schichtdickenverteilung wurden Querschliffe nach konventioneller Methode hergestellt. Das Abtrennen eines Teilstücks von der zu untersuchenden Probe erfolgte mit einer Diamantscheibe an der Trennmaschine Secotom-10 der Firma Struers. Vor den nächsten Präparationsschritten wurde das Probenstück galvanisch verkupfert. Die Kupferschicht soll die abgeschiedenen Ti- und W-Schichten während der metallographischen Bearbeitungsschritte vor Ablösung schützen. Nach dem Warm-Einbetten der Probenstücke in KonductoMet von der Firma Buehler wurden diese geschliffen und poliert. Die Schleif- und Polierschritte erfolgten an dem Gerät RotoPol-31 kombiniert mit RotoForce-4 von Struers. Im letzten Präparationsschritt wurden die Querschliffe mit der Poliersuspension Final von Buehler poliert. Im Anschluss wurden diese gereinigt und im Rasterelektronenmikroskop (REM) Ultra 55 von Zeiss untersucht.

Zusätzlich zu der Untersuchung der Querschliffe wurden auch die Oberflächen und Bruchkanten der Schichten im REM begutachtet. Sie dienen zur Begutachtung und

Charakterisierung der Schichtmorphologie und liefern ein Gesamtbild von der Schichtmorphologie. Die an das REM angeschlossene energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) von Oxford Instruments ermöglichte eine quantitative Untersuchung der Schichtzusammensetzung auf mögliche Verunreinigungen oder Einschlüsse von Ar-Gasatomen.

3.2.3 Röntgenographische Analytik

Röntgendiffraktometrie XRD

Mithilfe des Pulverdiffraktometers D 5000 von Siemens wurde an den Schichten, die sich auf Flachproben befinden, eine qualitative Phasenanalyse durchgeführt. Das eingesetzte Gerät arbeitet mit einer $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA. Dabei ist ein Winkelbereich von $2\theta = 30^\circ$ - 120° abgefahren worden. Die Schrittweite bei den Messungen betrug $0,04^\circ 2\theta$ mit einer Messzeit pro Schritt von 2-4 sec. Für die Fokussierblende und Detektorblende wurde eine Weite von 0,6 mm bzw. 2 mm gewählt.

Texturanalyse

Zusätzlich zu der Phasenanalyse wurde untersucht, ob die abgeschiedenen Schichten eine kristallographische Vorzugsorientierung aufweisen oder regellos aufgewachsen sind.

Die Untersuchung der kristallographischen Textur an den Schichten erfolgte an einem Goniometer mit offener Eulerwiege, das in einem D 5000 TX von Siemens eingebaut ist. Zur Erzeugung der $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung wurde eine Beschleunigungsspannung von 35 kV und eine Stromstärke von 40 mA verwendet. Die Probe wurde in einem Kippwinkelbereich von 0 - $75^\circ\psi$ alle 5° gemessen und dabei von 0 bis $360^\circ\phi$ mit einer Messgeschwindigkeit von 1° pro sec gedreht. Für die Bestimmung einer unvollständigen Polfigur (unvollständig, da nicht bis $90^\circ\psi$ gemessen wird) sind insgesamt 16 Einzelmessungen mit jeweils einer Dauer von 6 min notwendig. Für eine genaue Aussage über die Textur wurden an drei kristallographisch unabhängigen Netzebenen gemessen. Eine Gesamtmessung dauerte somit ca. 5 Stunden. Die Primärblende an der Röntgenröhre hatte eine Weite von 1 mm. Auf der Detektorseite kam eine 6 mm weite Blende zum Einsatz, gefolgt von einem Ni-Filter.

Die Auswertung der Messung und die Erstellung der Polfiguren wurde am Programm Tex Evac von der Firma Bruker AXS durchgeführt. Bei der Darstellung der Intensitätslinien wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Polfiguren stets die gleiche Skalierung der Intensitäten verwendet.

3.2.4 Mikrohärteprüfung nach Vickers

Die Härte eines Werkstoffs wird als der Widerstand gegen das Eindringen eines Prüfkörpers definiert [Dub07]. Bei der Härteprüfung nach Vickers wird eine rechteckige, pyramidenförmige Diamantspitze mit einem Öffnungswinkel von 136° unter einer definierten Kraft/Prüflast verwendet. Aus dem Quotienten aus Prüflast und Oberfläche des entstandenen Eindrucks durch den Diamanten wird der Härtewert errechnet. Da zur Bestimmung der Härte der abgeschiedenen Schichten $<200\text{ g}$ bzw. $<2\text{ N}$ eingesetzt wurde, fällt die Härteprüfung unter den Bereich der Mikrohärteprüfung.

Für das Prüfen an Schichten müssen einige Kriterien beachtet werden, da es sonst zu einer Verfälschung der Messergebnisse kommen kann. Die Auswahl der geeigneten Prüflast ist ein Kompromiss aus Auswertbarkeit und Gültigkeit. Wird eine zu niedrige Last gewählt, werden die Eindrücke zu fein und somit nicht mehr auswertbar. Bei einer zu hohen Last dringt die Diamantpyramide zu tief ein und die Härte des Substrats wird mitgemessen bzw. verfälscht das Ergebnis.

Die Messung ist an dem halbautomatischen Härteprüfgerät SMT-X7 von Clemex durchgeführt worden. Die Auswertung der Eindrücke erfolgte programmgesteuert, aber bei Bedarf könnten die Diagonalen auch manuell (nach)gemessen werden. Die Schichten sind auf Flachproben der Stahlsorte 1.4016 abgeschieden worden. Bei einer Prüflast von 10 g wurde eine Mikrohärte von $1,60 \pm 0,06\text{ GPa}$ an den unbeschichteten Substraten gemessen. Diese Prüflast wurde für die Titanschichten verwendet. Aufgrund der höheren Härte von Wolfram wurde eine Prüflast von 50 g eingesetzt. Bei allen beschichteten Proben wurde die Härte anhand eines Messfeldes von 5×4 Messpunkten bestimmt. Der Abstand betrug jeweils das drei- bis vierfache der Diagonalen vom Eindruck. Um nahezu gleiche Prüfbedingung zu gewährleisten, wurde das Messfeld immer auf die Mitte der Probe gelegt. Aus den Ergebnissen wurde dann der Mittelwert mit Angabe der Standardabweichung gebildet.

3.3 Strömungssimulation

Modellierung und Simulation

Für die rechnergestützte Simulation der Argon-Gasströmung beim GFS-Beschichten wurde das Programm ANSYS CFX verwendet.

Die Umsetzung des Simulationsprozesses teilt sich in folgende Schritte auf:

- Modell generieren
- Randbedingungen und Parameter eingeben
- Vernetzung des Modells => System der Finite Element (FE) auswählen
- Simulation durchführen
- Post-Processing und Ergebnis bewerten

Abb. 3.5 zeigt die Durchführung der Strömungssimulation. Das gezeigte zweidimensionale Modell spiegelt stark vereinfacht den Versuchsaufbau als Draufsicht am Beispiel einer längs angeströmten Flachprobe als Substrat wider. Bei der Vereinfachung sind genauere Details der GFS-Quelle, der Beschichtungskammer und des Probenhalters nicht mitberücksichtigt worden, da das Hauptaugenmerk auf der Strömungsbildung um das Areal der Substratkontur liegt. Im Bereich der Quellenmündung und des Substrates wurde für ein genaueres Ergebnis der Simulation das FE-Netz verfeinert. Die Darstellung der Ergebnisse kann frei gewählt werden. In Abb. 3.5 wurde die Geschwindigkeitsverteilung als Feld ausgegeben.

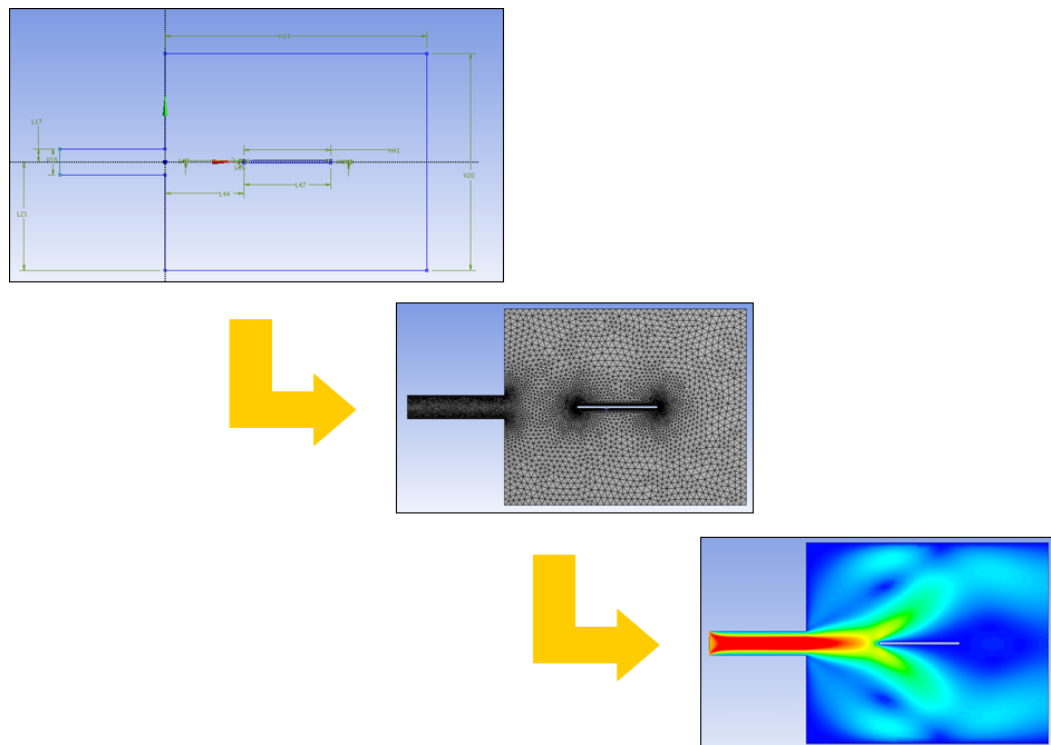


Abb. 3.5: Schematischer Ablauf der Strömungssimulation: Modell => Vernetzung & Randbedingungen => Ergebnis

Bei der Modellgenerierung wurden nicht alle Substratformen berücksichtigt. Die Durchführung der Strömungssimulation erfolgte nur an einer repräsentativen Auswahl. Die notwendigen Randbedingungen für die Simulation sind die Gasströmungsgeschwindigkeit und der gemessene Kammerdruck während der Beschichtung. Aus vorherigen Untersuchungen zum GFS-Verfahren kann die mittlere Strömungsgeschwindigkeit der Argon-Gasströmung folgendermaßen ermittelt werden [Vet01].

$$\bar{u} = \frac{S}{A} = \frac{q}{p^* A} \quad \text{mit } S = \frac{q}{p} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Dabei ist S das Saugvermögen des Pumpensystems, q der Gasfluss, p der Kammerdruck und A die Fläche, über die der Gasstrom austritt (Quellenöffnung). Beim Einsetzen der Werte für q , p und A in den Einheiten sccm, mbar und cm^2 entsteht bei der Umrechnung in SI-Einheiten der vorne stehende Korrekturfaktor in Gl. 3.2:

$$\bar{u} = 0,17 * \frac{m}{s} * \frac{q}{p * A} \quad \text{Gl. 3.2}$$

Zwar gilt die Berechnung für eine Spaltströmung, aber sie kann in guter Annäherung für die Geschwindigkeit der Strömung nach dem Austritt aus der Hohlkathode verwendet werden. Zu beachten ist, dass aufgrund der Wandreibung (Grenzschichtausbildung) die Strömung ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil annimmt [Ger86]. Für die im Zentrum befindliche Maximalgeschwindigkeit u_0 gilt:

$$u_0 = 1,5 * \bar{u} = 1,5 * \frac{p}{q * A} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Unter Berücksichtigung der verwendeten Gasflüsse und den daraus resultierenden Drücken variiert die mittlere Strömungsgeschwindigkeiten bei den Beschichtungsversuchen zwischen 18 und 23 m/s. Bei den Standard-Gasflüssen von 4,5 slm Ar für Titan und 5,5 slm Ar für Wolfram erreicht die mittlere Strömungsgeschwindigkeit 21-23 m/s. Die Maximalgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 27-35 m/s bzw. bei Standard-Gasflüssen bei 31-35 m/s.

Anhand dieser Rechnungen wurden die folgenden Randbedingungen für die Simulation abgeleitet, Tab. 3.3.

Tab. 3.3: Randbedingungen und Geometrien für die Strömungssimulation

Randbedingungen	
Druck	0,31 - 0,67 mbar
Ar-Gasfluss	3,0 - 6,5 slm
Gasgeschwindigkeit	20 - 50 m/s
Geometrie & Lage zur Strömung	Flachprobe längs & quer Rohr quer & längs T- und U-Profil Turbinenschaufel

Stoffwerte und Kennzahlen

Zur Beschreibung der Gasströmung anhand von dimensionslosen Kennzahlen und zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten β müssen gewisse Stoffwerte ermittelt werden. Im Plasma beim GFS herrscht ein Dichteverhältnis von Metall- zu Argonatomen von 1:10000 [Kae98a]. Ausgehend von dieser Zusammensetzung wird angenommen, dass die Stoffwerte einer reinen Argon-Gasströmung in guter Näherung den Werten des realen Gemischs aus Ti und Ar entsprechen. Die Berechnung der Dichte ρ und der Viskositäten η und ν erfolgt für die Annahme einer reinen Argon-Strömung. Die Werte sind wichtig für die spätere Berechnung der Re-Zahl. Für den Stoffübergang wird der Diffusionskoeffizient D benötigt. Der Koeffizient für ein Gasgemisch, bestehend aus zwei Komponenten A und B, berechnet sich nach Gl. 3.4 [Bird60]. In diesem Fall sind die Komponenten Argon (A) und Titan (B).

$$D_{AB} = \frac{2}{3} * \left(\frac{k_B^3}{\pi^3} \right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{1}{2 * m_A} + \frac{1}{2 * m_B} \right)^{\frac{1}{2}} * \frac{T^{\frac{3}{2}}}{\rho * \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2} \quad \text{Gl. 3.4}$$

Anhand der Gleichung ist ersichtlich, dass der Diffusionskoeffizient D hauptsächlich von der Temperatur T und vom Druck p bestimmt wird. Die Masse m und der Durchmesser d der beteiligten Spezies, sowie die Boltzmann-Konstante k_B sind feste Größen.

Die Sherwood-Zahl bzw. der Stoffübergangskoeffizient ergeben sich nach Gl. 2.12 aus Kap. 2.4.2. Dazu werden die Werte für die Größen c , n und m aus Tab. 3.4 entnommen, die auf [Bae96] basieren. Bei Gasen liegt die Schmidt-Zahl aufgrund der geringen Dichte ρ und der niedrigen kinematischen Viskosität ν bei ≤ 1 [Her00].

Tab. 3.4: Zahlenwerte zur Berechnung der Sherwood-Zahl in Abhängigkeit der Geometrieform und Re-Zahl [Bae96]

Geometrie	Re-Bereich	c	m	n
Längs angeströmte Platte	$3 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^5$	0,331	0,5	0,33
Kreiszyylinder	1 bis 40	0,76	0,4	0,37
	40 bis 10^3	0,52	0,5	0,37
	10^3 bis $2 \cdot 10^5$	0,26	0,6	0,37
	$2 \cdot 10^5$ bis 10^7	0,23	0,8	0,4

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der GFS-Quelle

Ziel der hier durchgeführten Versuche ist die Bestimmung des effektiv nutzbaren Arbeitsbereichs und die Identifizierung des optimalen Arbeitspunkts der GFS-Quelle.

Arbeitsbereich der GFS-Quelle

Die Auswertung zur Bestimmung des nutzbaren Arbeitsbereichs der GFS-Quelle in y- und z-Richtung ist in den Abb. 4.1 und Abb. 4.2 dargestellt. Da es sich beim Substratabstand entlang der x-Achse um einen Prozessparameter handelt, wird dieser erst an späterer Stelle untersucht. Die Substrate befanden sich hier stets 90 mm von der Quelle entfernt. Die Beschichtung erfolgte auf eine Flachprobe mit einem Anströmwinkel α von 90° (= senkrechter Einfall). Die ermittelten Beschichtungsraten wurden für die Darstellung in den Abbildungen auf den jeweiligen Maximalwert normiert. Bei der Untersuchung wurde die Schichtstruktur nicht berücksichtigt. Die Beschichtung erfolgte nach den Vorgaben des Quellen-Herstellers. Es wurden die in Tab. 4.1 aufgeführten Prozessparameter verwendet. Sie entsprechen dem Standardparametersatz für den jeweiligen Targetwerkstoff. Bei Wolfram wird ein höherer Gasfluss und Kammerdruck als bei Titan verwendet. Wie später in Abb. 4.4 zu sehen ist, kann bei einem Druck von 0,56 mbar eine höhere Leistung an die Targets angelegt werden, da Strom und Spannung annähernd gleichmäßig ansteigen, während bei 0,47 mbar die Spannung sprunghaft zunimmt.

Tab. 4.1: Standardparametersatz für reines Titan und Wolfram

Targetmaterial	Leistung P_T	Gasfluss q_{Ar}	Druck p	Abstand x
Titan	4,5 kW	4500 sccm	0,47 mbar	90 mm
Wolfram	4,5 kW	5500 sccm	0,56 mbar	90 mm

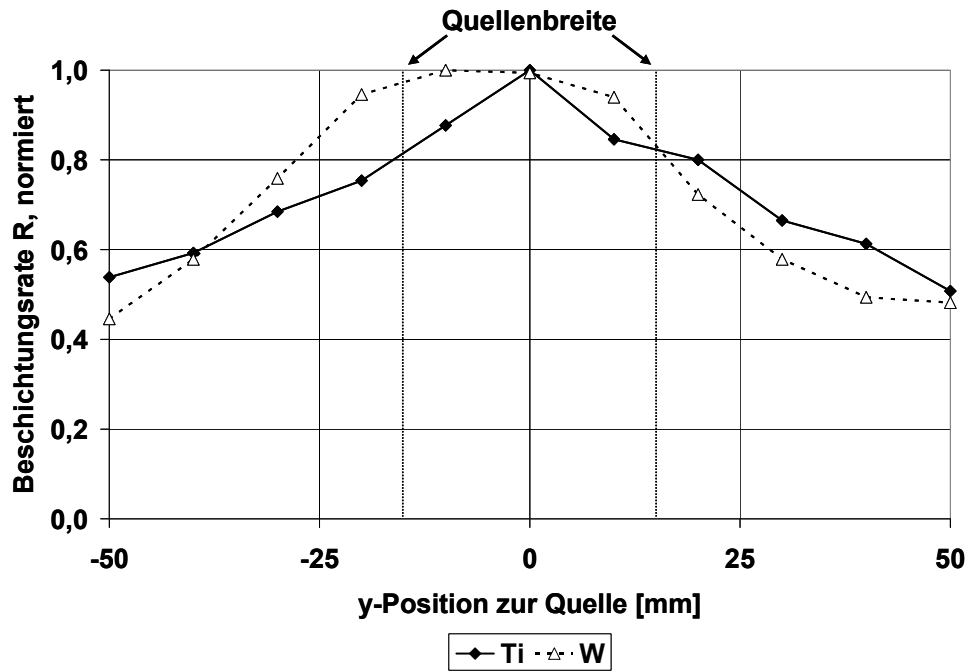


Abb. 4.1: Nutzbereich der GFS-Quelle in y-Richtung bei einem Substratabstand von 90 mm

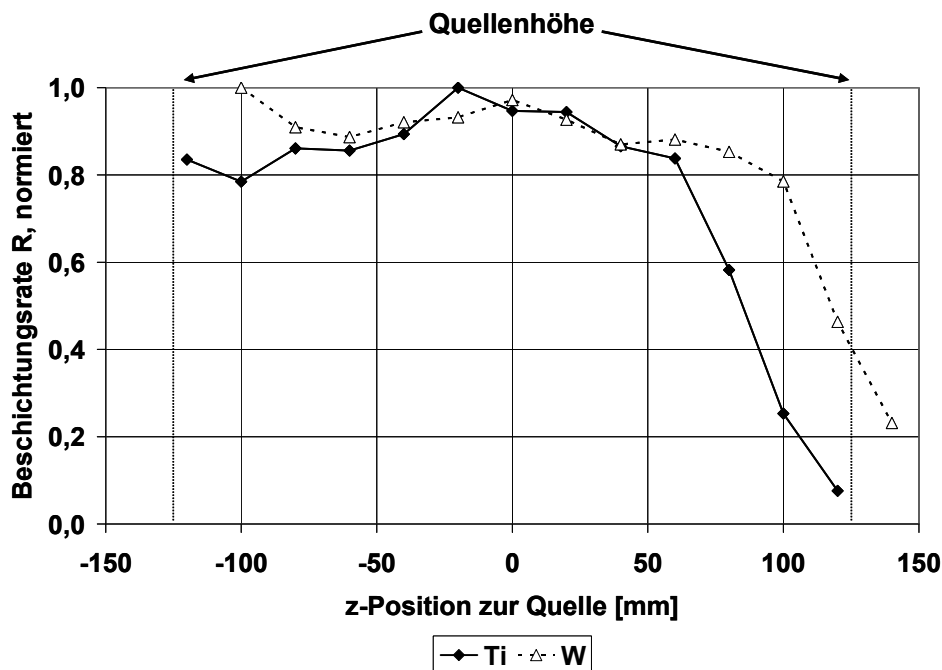


Abb. 4.2: Nutzbereich der GFS-Quelle in z-Richtung bei einem Substratabstand von 90 mm

Beide Werkstoffe zeigen eine ähnliche Verteilungen entlang der y- und z-Achse. Die Unterschiede sind nur marginal. In y-Richtung nimmt die Beschichtungsrate von Titan gradliniger ab. Bei Wolfram zeigt sich eine glockenförmige Verteilung mit einem 40 mm breiten Plateau mit einer konstanten Rate. Nach ± 50 mm entspricht bei beiden Werkstoffen die Rate noch 50% vom Ausgangswert, Abb. 4.1. Auffällig bei beiden Materialien ist der starke Abfall der Beschichtungsrate in positiver z-Richtung, Abb. 4.2. Dafür existieren mehrere Gründe. Die verwendete Probe mit einer Länge von 310 mm endet in negativer z-Richtung bündig auf der Bodenplatte des Halters.

Diese Platte und der darunter befindliche Probenstisch, stellen für die Strömung ein Hindernis dar. Sie begrenzen die Gasströmung in ihrer Freiheit, sich nach unten hin weiter aufzuweiten. Nach oben hin in positiver z-Richtung kann das Gas sich ungehindert auffächern. Dadurch sinkt die Konzentration an Targetatomen. Es gelangt weniger Schichtmaterial in den oberen als in den unteren Bereich der Probe. Zudem befindet sich die Absaugung, bezogen auf die Quellenposition, leicht unterhalb des Mittelpunkts und könnte eine leichte Verschiebung der Strömung in den negativen z-Achsenbereich bewirken.

Für Wolfram erstreckt sich der Bereich, der noch 75% der maximalen Beschichtungsrate aufweist, von -25 bis +25 mm in y-Richtung und von -100 bis +100 mm in z-Richtung. Bei Titan liegt der Bereich zwischen ± 22 mm und ± 190 mm in y- bzw. z-Richtung. Dies entspricht einer Gesamtnutzfläche von 100 cm^2 für W und rd. 84 cm^2 für Ti mit einer nahezu gleichbleibenden Beschichtungsrate bei einer Entfernung von 90 mm von der Quelle. Sie ist somit 25 bzw. 9 cm^2 größer als die Fläche der Quellenöffnung, die eine Breite von 30 mm und eine Höhe von 250 mm besitzt.

Strom-Spannungskennlinien

Zur weiteren Quantifizierung der Arbeitsweise der GFS-Beschichtungsquelle erfolgte eine Aufnahme der Strom-Spannungskennlinien (U-I-Kennlinien) für die Targetwerkstoffe Titan und Wolfram bei verschiedenen Kammerdrücken. Die angelegte Targetleistung wurde in 0,5 kW-Schritten erhöht, bis Instabilitäten bei der Leistungsaufnahme auftraten oder die U-I-Werte die Schutzgrenzen der Spannungsversorgung erreichten.

Abb. 4.3 zeigt die Kennlinien für reines Titan bei drei verschiedenen Drücken. Die Drücke von 0,35 und 0,65 mbar befinden sich im unteren bzw. oberen Druckbereich, der für die GFS-Quelle zulässig ist. Dementsprechend verlaufen auch deren U-I-Kennlinien unruhiger im Vergleich zum Standarddruck von 0,47 mbar. Alle drei Kurven zeigen beim Erhöhen der Leistung von 0,5 auf 1,0 kW einen deutlichen Anstieg der Spannung bei gleichzeitig geringer Zunahme der Stromstärke. Beim Standarddruck von 0,47 mbar konnte ohne Stabilitätsprobleme eine Gesamtleistung von 7,5 kW erreicht werden. Bei 0,35 mbar flacht die Kurve nach 3,5 kW ab und bei einer vergleichbaren Spannung liegt die Leistung bei nur 5,5 kW. Der Kurvenverlauf bei erhöhtem Druck zeigt ab 1,5 kW nahezu proportionales Verhalten. Die Spannung nimmt im Vergleich zur Stromstärke nur geringfügig zu. Sie liegt bei ihrer Maximalleistung von 6,0 kW deutlich niedriger als bei 0,35 bzw. 0,47 mbar.

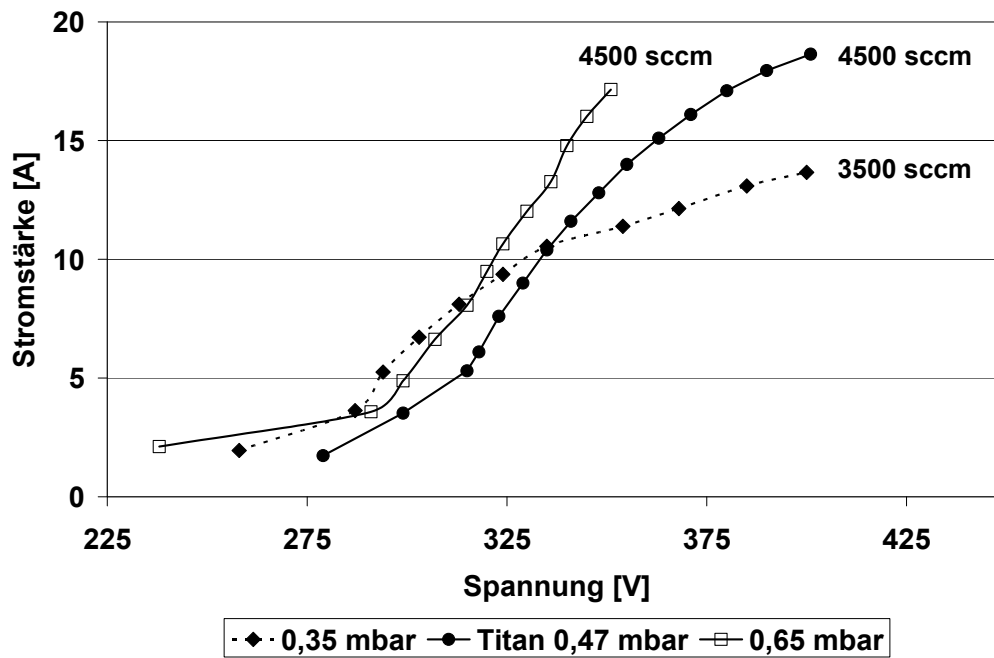


Abb. 4.3: Strom-Spannungskennlinie für Titan bei unterschiedlichen Drücken

Bei Wolfram liegt der optimale Arbeitsdruck bei 0,56 mbar, Abb. 4.4. Ein Absenken des Drucks auf einen Wert von unter 0,40 mbar verursachte einen instabilen Prozess und die Maximalleistung wurde bei den Beschichtungsversuchen mit niedrigem Druck auf 3,0 kW begrenzt. Daher erfolgte die Aufnahme des U-I-Verlaufs bei einem unteren Druck von 0,47 mbar. Wie bei Titan flacht hier die U-I-Kurve schneller ab als bei höherem Standarddruck. Ab 2,5 kW nähert sich die Stromstärke asymptotisch einem Grenzwert an, während die Spannung sprunghaft zunimmt. Eine Maximalleistung von 4,0 kW wurde erreicht. Beim Standarddruck von 0,56 mbar und bei einem Druck von 0,67 mbar wurde eine Leistung von 4,5 kW erreicht. Bei der oberen Druckgrenze verläuft die Kennlinie ähnlich wie bei Titan linear. Ein Abflachen der Kennlinie kann nicht beobachtet werden. Auffallend ist, dass zu Beginn die Entladespannung im Vergleich zu den anderen Drücken wesentlich höher ist. Außerdem wird nur hier wie bei Titan der sprunghafte Anstieg zu Beginn der Leistungserhöhung beobachtet. Die beiden anderen Kurven steigen kontinuierlich an und liegen bis 1,5 kW gleich auf.

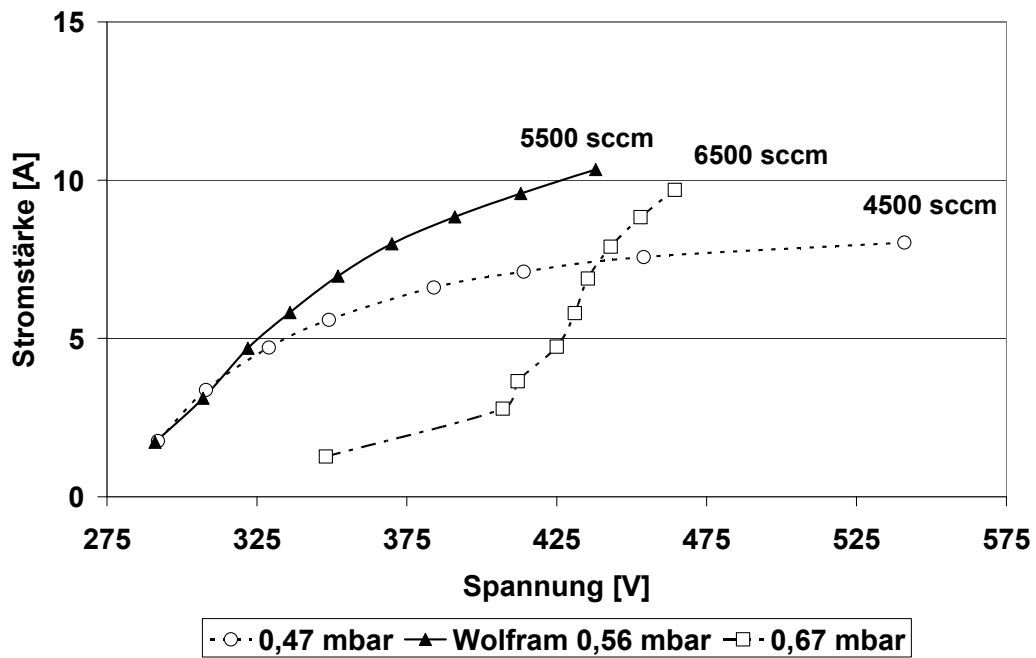


Abb. 4.4: Strom-Spannungskennlinie für Wolfram bei unterschiedlichen Drücken

Die Spannung bei einer Leistung von 0,5 kW ist nicht ausreichend für einen effizient arbeitenden Hohlkathodeneffekt [Mic96]. Erst bei einer höheren Spannung bzw. Leistung wird der Effekt wirksam, was im sprunghaften Anstieg der Spannung bei der Leistungserhöhung von 0,5 auf 1,0 kW zu beobachten ist. Bei Wolfram zeigen die Kurven für 0,47 und 0,56 mbar diesen Sprung nicht. Aufgrund des unterschiedlichen Drucks ist dieser zu niedrigen Spannungen bzw. niedrigeren Leistungen verschoben. Da die Startleistung stets 0,5 kW betrug, wurde dieser untere Bereich nicht erfasst. Sowohl bei Titan als auch bei Wolfram führt die Verringerung des Drucks zu einem Abflachen der U-I-Kennlinie. Da die Druckverminderung durch Reduktion des Gasflusses erzielt wurde, nimmt somit auch die Anzahl der Argonatome ab, die zur Ionisation zur Verfügung stehen. Folglich wird auch die erreichbare Stromstärke geringer und kann nicht durch eine höhere Spannung gesteigert werden. Außerdem würde eine zu hohe Spannung eine Implantation der auftreffenden Ionen ins Targetmaterial verursachen [Hae87]. Bei umgekehrter Betrachtung führt der höhere Gasfluss zu einer höheren Stromstärke, da eine größere Anzahl an Argonatomen vorhanden ist und ionisiert werden kann. Folglich wird bei vergleichbarer Entladespannung eine höhere Stromstärke erzielt. Dies ist nur so lange gültig, wie der Druck nicht den Hohlkathodeneffekt beeinträchtigt.

Der erhöhte Druck von über 0,6 mbar (Abb. 4.3 und Abb. 4.4) führt zu einer kleineren, mittleren freien Weglänge der Spezies im Plasma. Durch die höhere Stosswahrscheinlichkeit entstehen mehr Ladungsträger. Bei vergleichbarem Gasfluss und vergleichbarer Spannung wird eine höhere Stromstärke gemessen, siehe Abb. 4.3. Gleichzeitig wird der Bereich des negativen Glimmlichtes schmaler. Dadurch kommt es zu einer geringeren Überlagerung der Glimmlichter und der Hohlkathodeneffekt

wird abgeschwächt [Vet00]. Folglich wird auch der Prozess instabiler als beim Standarddruck von 0,47 bzw. 0,56 mbar. Die Erhöhung des Drucks durch eine größere eingelassene Gasmenge bewirkt eine Verschiebung des Kurvenverlaufs zu höheren Spannungen, Abb. 4.4. Die genaue Ursache für die höhere Spannung konnte nicht geklärt werden.

Die Abb. 4.5 zeigt noch einmal im Vergleich, wie unterschiedlich die U-I-Kennlinien bei optimalem Druck für den jeweiligen Targetwerkstoff sind. Die Kreise weisen auf den Arbeitspunkt von 4,5 kW hin. Die Entladungsspannung von 350 V bei Titan liegt 90 V unter der von Wolfram. Abgesehen vom Druck und Gasfluss ist der materialabhängige Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient für die unterschiedlichen Kurvenverläufe von Titan und Wolfram verantwortlich [Kae98a]. Auch die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der Materialien hat einen Einfluss auf die Verläufe. Wolfram besitzt eine 8-fach höhere Wärmeleitfähigkeit als Titan. Dadurch wird das Target effizienter gekühlt, was zu einer Abnahme der thermischen Elektronenausbeute führt [Jaco99]. Infolgedessen entstehen weniger Ladungsträger beim Einsatz von Wolfram. Für die Klärung der genauen Ursachen, die für die unterschiedlichen U-I-Verläufe verantwortlich sind, wäre eine Vielzahl von weiterführenden Versuchen notwendig, was nicht Gegenstand dieser Arbeit war.

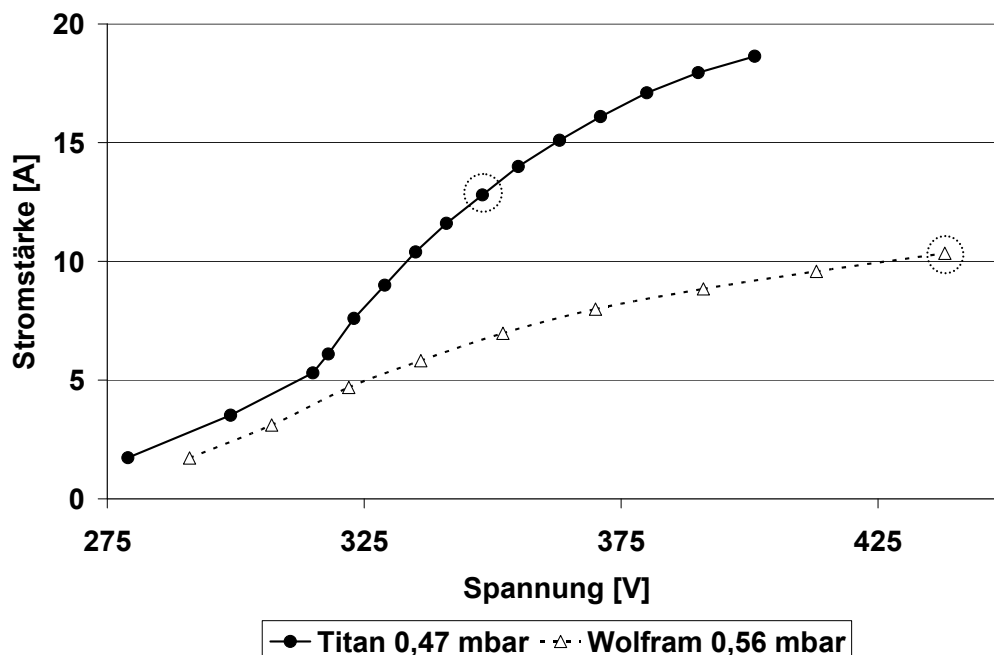


Abb. 4.5: Vergleich der Stromspannungskennlinien von Titan und Wolfram beim jeweiligen Standarddruck

Ausgehend von der Annahme, dass die Argonatome einfach ionisiert sind, ergibt sich die Energie der bombardierenden Ar-Ionen durch die Multiplikation der Entladungsspannung mit der einfachen elektrischen Ladung e ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Abb. 4.6 zeigt die berechnete Korrelation zwischen der Sputterausbeute Y der beiden Targetwerkstoffe

und der Entladungsspannung bzw. der daraus resultierenden Ionenenergie [Ber06]. Anhand des zusätzlichen Kurvenverlaufs von Aluminium zeigt sich deutlich die Materialabhängigkeit der Sputterausbeute.

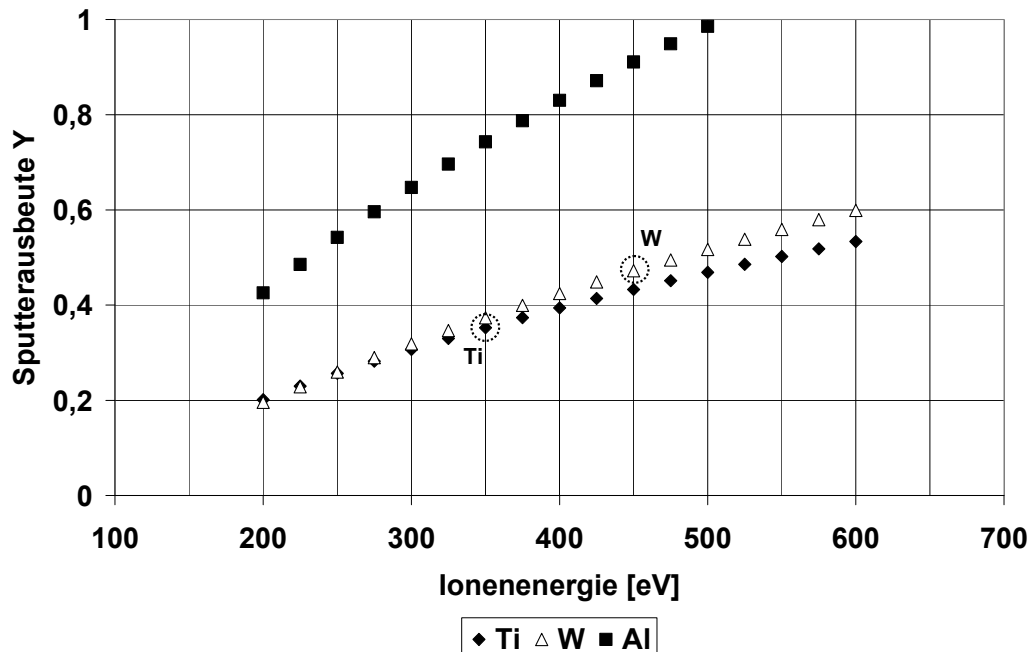


Abb. 4.6: Verlauf der material- und spannungsabhängigen Sputterausbeute Y für Titan und Wolfram mit Argon als Projektil. Zur Übersicht der Verlauf der Sputterausbeute für Aluminium

Die Kurven für Ti und W verlaufen bis zu einer Energie von 300 eV nahezu identisch. Danach liegt die Kurve von W mit zunehmender Ionenenergie über der von Ti. Wird nun die gemessene Entladungsspannung am Arbeitspunkt von 4,5 kW des jeweiligen Werkstoffs miteinbezogen, stellt sich ein signifikanter Unterschied ein. Das Ionen-Bombardement bei Wolfram erfolgt mit ca. 440 eV und eine Sputterausbeute von 0,46 wird erzielt. Im Vergleich dazu erreicht die Ausbeute bei Titan aufgrund der niedrigeren Energie (350 eV) nur einen Wert von 0,37. Weitere Untersuchungen zur Steigerung der Sputterausbeute und Optimierung des GFS-Prozesses sind nicht Ziel dieser Arbeit und wurden dementsprechend nicht weiter verfolgt.

4.2 Einfluss der Prozessparameter auf die Beschichtungsrate und Schichtmorphologie

Beim GFS ist es möglich, durch Variation der Prozessparameter sowohl die Beschichtungsrate als auch die Schichtmorphologie zu beeinflussen. Die wesentlichen Parameter sind Targetleistung P_T , Substratabstand x , Kammerdruck p bzw. Gasfluss q_{Ar} , Substrattemperatur T und Bias-Spannung U_B . Zur Untersuchung ihrer Wirkungsweise wurden Schichten aus Titan und Wolfram mit unterschiedlichen Prozessparametern auf Flachproben abgeschieden. Die Substratoberfläche befand sich quer zur Strömungsrichtung. Bei der Durchführung der Parameterstudie wurde nur jeweils ein Parameter um den jeweiligen Standardwert variiert. Die übrigen Prozessparameter entsprachen den Werten aus dem Standardparametersatz, siehe Tab. 4.1. Kreuzkombinationen von Prozessparametern wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Aufgrund der niedrigen R_a -Werte der Proben war die Rauheit ohne Einfluss auf die Ausbildung der Schichtmorphologie. Größere Kratzer bildeten sich zwar in der Schicht ab und waren makroskopisch zu sehen, aber die Schichtmorphologie wurde dadurch nicht verändert. Die Untersuchungsergebnisse zum Einfluss der Prozessparameter auf die Beschichtungsrate und Schichtmorphologie für die eingesetzten Targetwerkstoffe werden nun im Einzelnen vorgestellt.

4.2.1 Einfluss der Targetleistung

Wie in Abb. 4.7 zu sehen ist, kann ein linearer Zusammenhang zwischen Beschichtungsrate und angelegter Targetleistung bei Ti und W beobachtet werden. Bei einer Leistung von 4,5 kW erzielt Ti eine Rate von 8 $\mu\text{m}/\text{h}$. Wird die Leistung um 44% auf 6,5 kW erhöht, erreicht die Rate einen Wert von 13 $\mu\text{m}/\text{h}$. Dies bedeutet eine Steigerung von 62%. Bei W liegt die Rate mit 26 $\mu\text{m}/\text{h}$ über dem Dreifachen von Ti bei vergleichbarer Leistung. Eine Reduzierung der Leistung von 4,5 kW auf 3,0 kW führt zu einer Abnahme der Rate auf 19 $\mu\text{m}/\text{h}$. Dies entspricht einer Änderung von 37% bei einer Leistungsrücknahme von 33%. Aufgrund von Prozessinstabilitäten bei W musste auf Leistungen höher als die Standardleistung von 4,5 kW verzichtet werden.

Die niedrigere Beschichtungsrate von Ti im Vergleich zu W resultiert aus dem in Abb. 4.5 gezeigten Verlauf der U-I-Kennlinie. Bei vergleichbarer Leistung wird bei Ti eine niedrigere Entladespannung gemessen, was zu einer niedrigeren Sputterausbeute führt, Abb. 4.6.

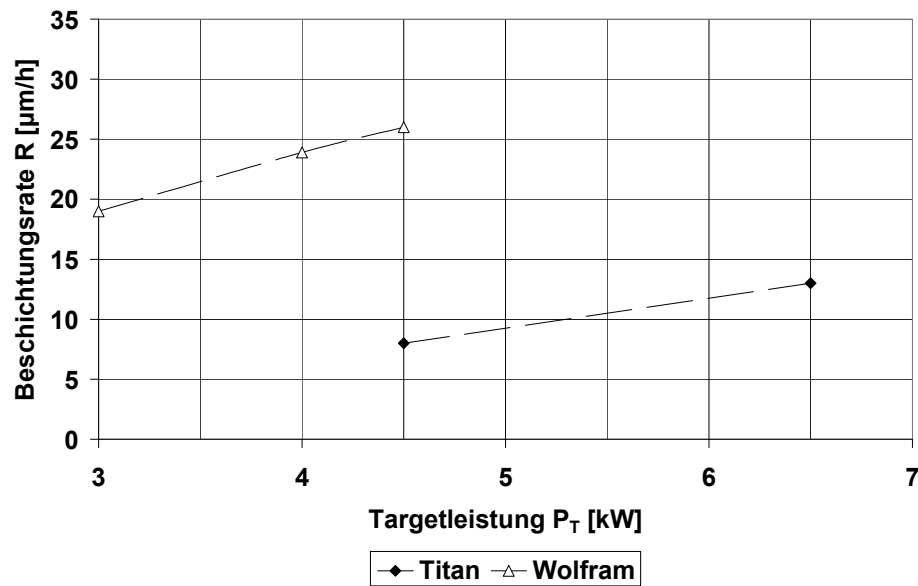


Abb. 4.7: Beschichtungsrate R als Funktion der Targetleistung P_T für Ti und W

Die Mikrostrukturen der Ti- und W-Schichten in Abhängigkeit der hier verwendeten Targetleistungen sind in Abb. 4.8 und Abb. 4.9 dargestellt.

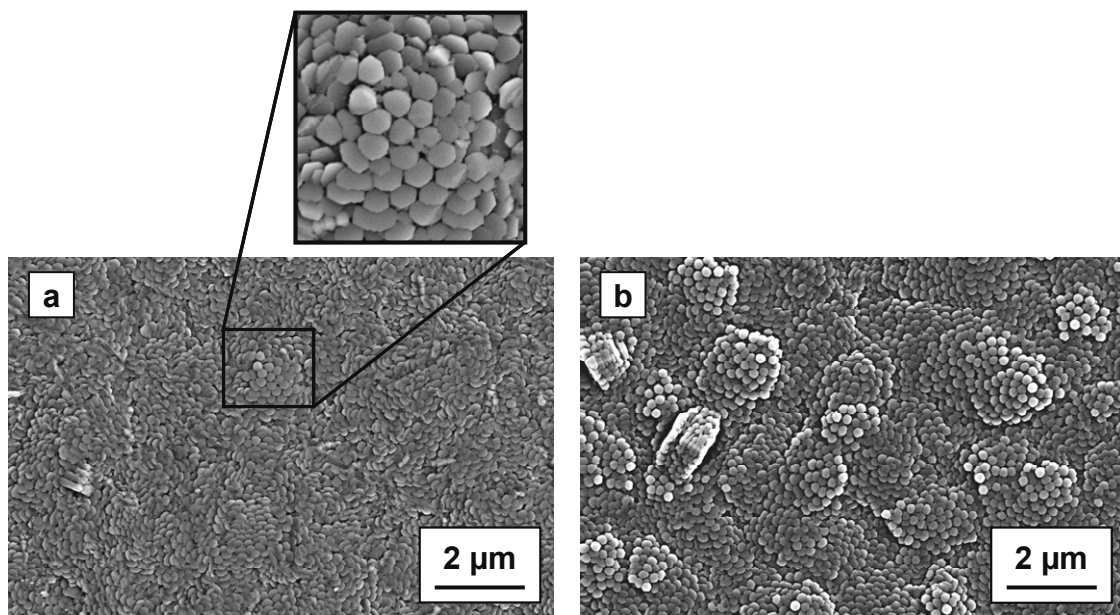


Abb. 4.8: Oberflächenstruktur von Ti abgeschieden bei a) 4,5 kW und b) 6,5 kW

Unter Verwendung des Standardparametersatzes für Ti (4,5 kW, 4,5 slm Ar, 0,47 mbar und 90 mm Abstand) bildet sich eine schuppenartige Oberflächenstruktur aus, Abb. 4.8 a). Jede Schuppe besitzt eine Größe von $<0,5 \mu\text{m}$ und weist ansatzweise die hexagonale Grundform des α -Titans auf, Abb. 4.8 a) Vergrößerung. Dieses schuppenartige Aussehen wird für die weitere Diskussion als Standardmorphologie definiert. Wird die Leistung auf 6,5 kW erhöht, (b) entstehen vereinzelte Erhebungen, aber die Schuppenstruktur bleibt erhalten.

Abb. 4.9 zeigt den Einfluss der Targetleistung auf die Schichtmorphologie bei Wolfram. Unabhängig von der Leistung besteht die W-Schicht aus Strukturen mit einer rechteckigen Grundform und spitz zulaufendem Ende. Sie erscheinen bei einer Leistung von 3,0 kW (a) in ihrer Gestalt leicht verändert im Vergleich zu der bei 4,0 und 4,5 kW (b und c).

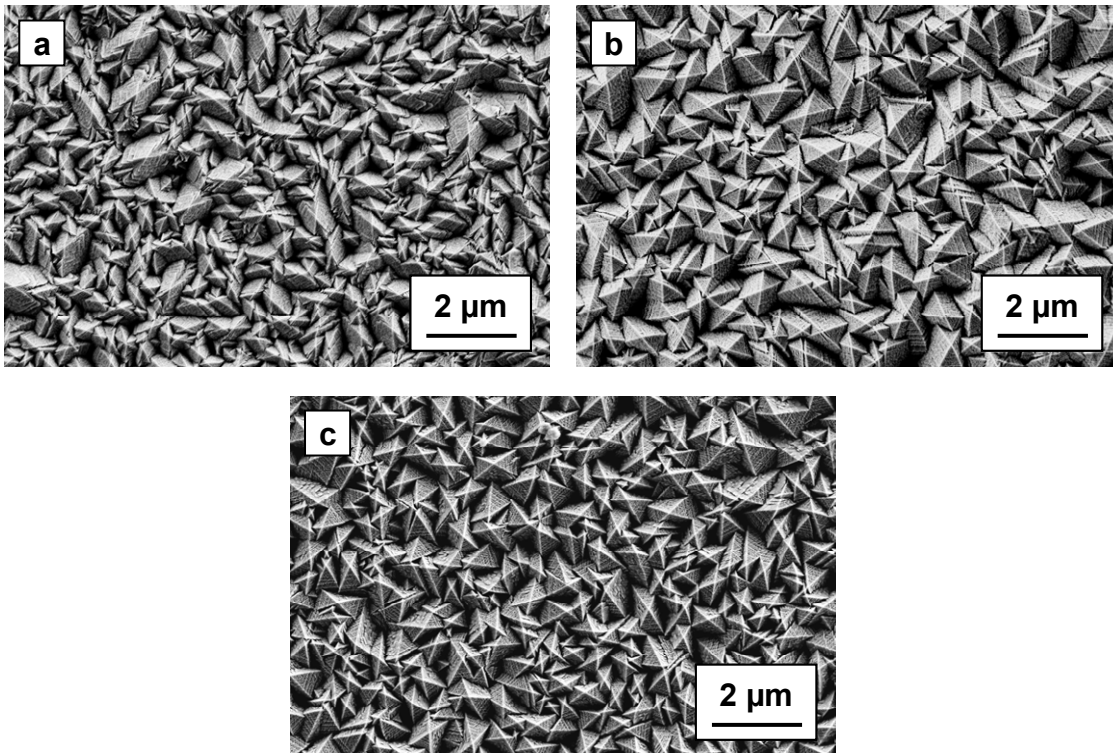


Abb. 4.9: Oberflächenstruktur von W abgeschieden bei a) 3,0 kW, b) 4,0 kW und c) bei 4,5 kW

An der Bruchfläche der Ti-Schicht mit 4,5 kW (Abb. 4.10) ist zu erkennen, dass die schuppenähnliche Oberflächenstruktur durch die Enden feiner Stängel gebildet wird. Der Stängel an sich ist dicht, zeigt keine Porosität und steht aufgrund der gerichteten Schichtabscheidung senkrecht zur Substratoberfläche. Die Bruchfläche der Ti-Schicht mit 6,5 kW unterscheidet sich nur unwesentlich von der gezeigten.

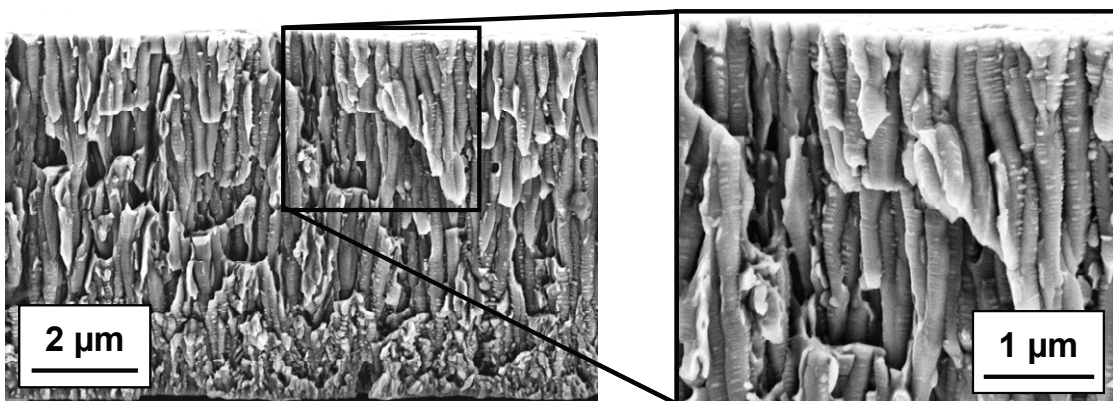


Abb. 4.10: Bruchfläche der Ti-Standardschicht

Die Auswertung der Bruchflächen der W-Schichten zeigte, dass unabhängig von der Targetleistung die Schichten eine annähernd gleiche Morphologie besitzen. Daher wird nur die Bruchfläche der Schicht, die mit der Standardleistung von 4,5 kW abgeschieden worden ist, diskutiert, siehe Abb. 4.11. Wie bei Titan handelt es sich um einen stängelförmigen Schichtaufbau. Die Stängel sind durch Zwischenräume voneinander getrennt. Bei höherer Vergrößerung kann an den Wolfram-Kolumnen eine federähnliche Unterstruktur beobachtet werden. Diese nicht dichte Form der Stängel wird als die Standardmorphologie für Wolfram definiert.

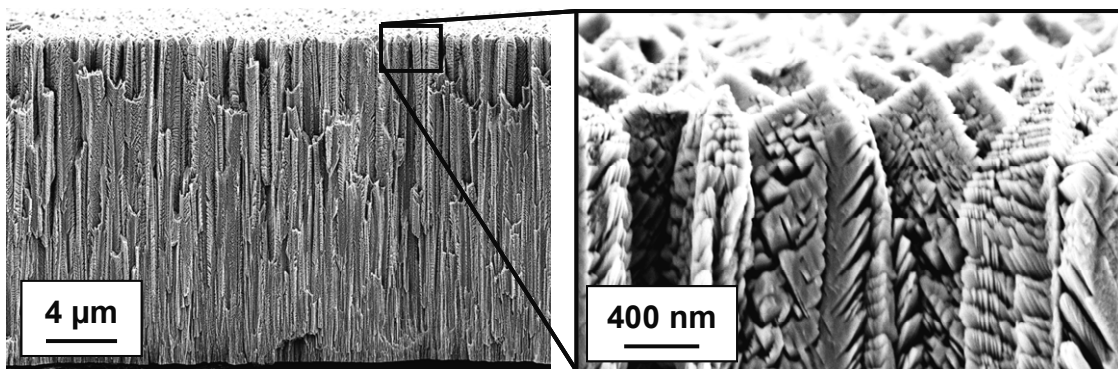


Abb. 4.11: Bruchfläche der W-Standardschicht bei 4,5 kW mit höherer Vergrößerung. Federähnliche Unterstruktur an den Stängeln erkennbar

Der in Abb. 4.7 gezeigte lineare Anstieg der Beschichtungsrate in Abhängigkeit von der Targetleistung kann auf den erhöhten Materialabtrag an den Kathoden zurückgeführt werden. Dadurch steigt die Konzentration an Targetatomen im gerichteten Gasstrom und folglich wird eine höhere Abscheidungsrate am Substrat erzielt. Der lineare Zusammenhang zwischen Rate und Leistung ist unabhängig vom Targetmaterial und Quellendesign [Ish89, Iwa09, Ban07, Jaco99]. Die ermittelten Werte für die Ti-Rate entsprechen in guter Näherung den Literaturangaben. Bei [Kae98a] wurde mit einem unterschiedlichen Gasfluss und Druck mit einer Leistung von 4,0 kW eine Rate von 5,5 µm/h erzielt. Für das Beschichten mit Wolfram sind aus der Literatur zum GFS keine Angaben zu den Beschichtungsraten und auch zu den Mikrostrukturen bekannt.

Die Steigerung der Beschichtungsrate und die damit verbundene selektive Wachstumsauslese verursachen die Erhebungen bei der Ti-Schicht in Abb. 4.8 b. In Bezug auf das Strukturzonenmodell von [Tho77a] korreliert die Morphologie der Ti-Schicht (Abb. 4.10) und die Temperatur während der Beschichtung von 365°C bzw. 0,33 T/T_m mit dem als charakteristisch für die Zone T beschriebenen Erscheinungsbild bzw. Temperaturbereich. Typisch für die Mikrostruktur in dieser Zone sind die dicht gepackten, faserförmigen Stängel. Die Ausbildung der Mikrostruktur wird durch das Einsetzen von Oberflächendiffusion beeinflusst.

Bei Wolfram verursacht die >25% höhere Beschichtungsrate bei 4,0 kW bzw. 4,5 kW eine schnellere selektive Wachstumsauslese und lässt die Stängel in ihrem Durchmesser anwachsen. Dies erklärt das unterschiedliche Erscheinungsbild bei Abb. 4.9 a) im Vergleich zu b) und c). Die Substrattemperatur erreichte 430°C bei der Abscheidung der in Abb. 4.11 dargestellten W-Schicht unter Standardprozessbedingungen. Die im Vergleich zur Ti-Abscheidung höhere Substrattemperatur wird verursacht durch den höheren Standardgasfluss von 5,5 slm Ar, der den Wärmetransport durch Konvektion begünstigt. Gleichzeitig führt der höhere Kammerdruck von 0,56 mbar zu einer besseren Wärmeleitung. Ein weiterer Wärmeeintrag erfolgt aufgrund der hohen Beschichtungsrate und der damit eingebrachten Kondensationswärme der auftreffenden Targetatome. Trotz der höheren Temperatur entspricht die homologe Temperatur bei Wolfram nur einem Wert von 0,19. Demzufolge unterliegt das Schichtwachstum den Abschattungseffekten und Diffusionsvorgänge sind nicht zu erwarten. Dies führt zu der Entstehung einer offen porösen Schicht, bestehend aus Stängeln mit Federarmen, Abb. 4.11. Diese Mikrostruktur korreliert mit der beschriebenen Struktur der Zone 1 des Strukturzonenmodells nach Thornton, Abb. 2. 8. Typischerweise wird diese federförmige Mikrostruktur bei der Herstellung von Wärmedämmschicht aus teilstabilisiertem Zirkondioxid mittels EB-PVD beobachtet. Dort werden mithilfe von Rotation künstlich Abschattungseffekte erzeugt. Dadurch entstehen trotz der hohen Abscheidungstemperaturen von bis 1000°C Stängel mit Federarmen [Ren06].

4.2.2 Einfluss des Substratabstands

Die Vergrößerung des Abstands zwischen Substrat und Quelle führte zu einer Reduzierung der Beschichtungsrate, Abb. 4.12. Wurde der Abstand um 44% von 90 auf 130 mm erhöht, fiel die Rate von Ti von 8 auf 4,9 µm/h. Dies entspricht einer Änderung von 39%. Bei Wolfram zeigte die Abstandserhöhung einen etwas geringeren Einfluss auf die Rate. Dort bewirkte die gleiche Abstandsvergrößerung wie bei Ti eine Abnahme der Rate von 26 auf 17 µm/h, was einer relativen Änderung von nur 35% entspricht.

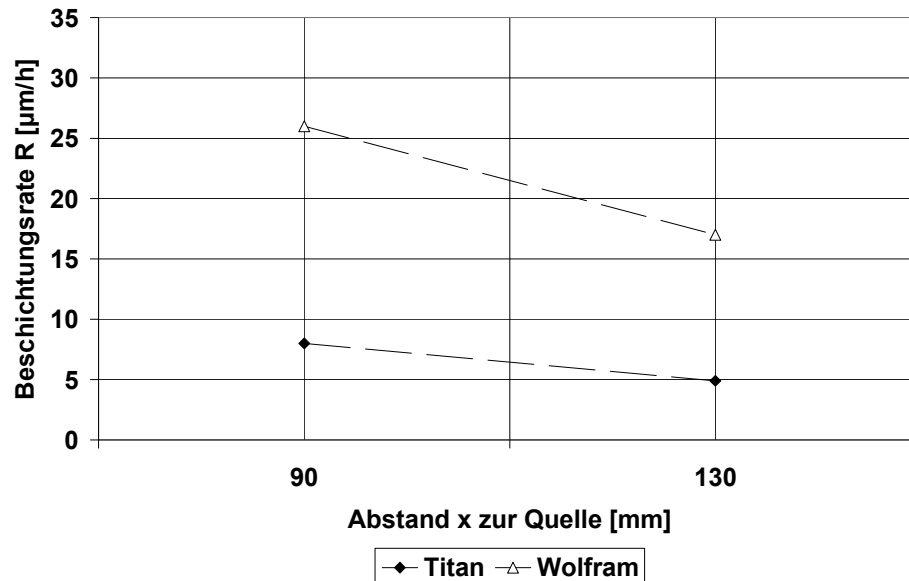


Abb. 4.12: Beschichtungsrate R von Ti und W als Funktion des Substratabstands x

Abb. 4.13 zeigt die Änderung der Schichtmorphologie von Ti durch den vergrößerten Abstand. Die schuppig wirkenden Strukturen stellen noch den Hauptbestandteil der Ti-Schicht, aber im Vergleich zu a) sind nadel- und punktförmige Strukturen auf der Oberfläche sichtbar, Abb. 4.13 b).

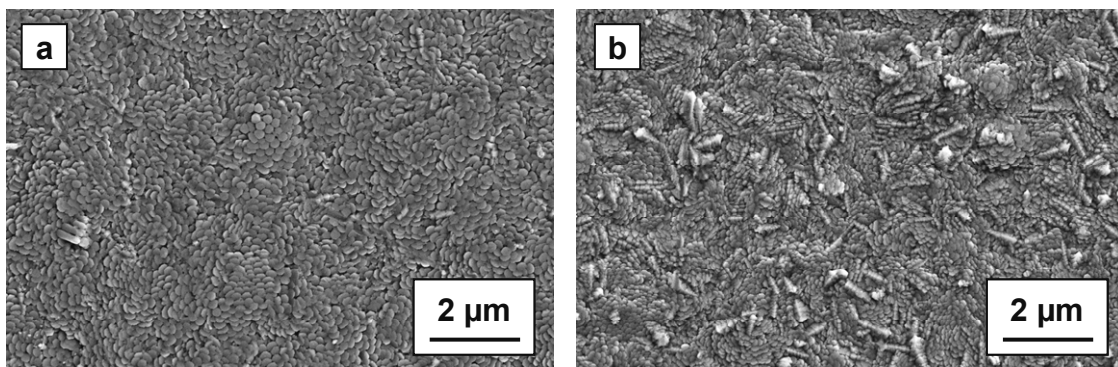


Abb. 4.13: Oberflächenstruktur von Ti abgeschieden bei a) 90 mm Standard und b) 130 mm

Durch den größeren Abstand des Substrats von der GFS-Quelle hat sich bei Wolfram der Stängeldurchmesser verändert. Er ist wesentlich kleiner geworden und liegt deutlich bei $<1 \mu\text{m}$, Abb. 4.14 b). Sie besitzen aber weiterhin eine rechteckige Grundform mit spitz zulaufendem Ende.

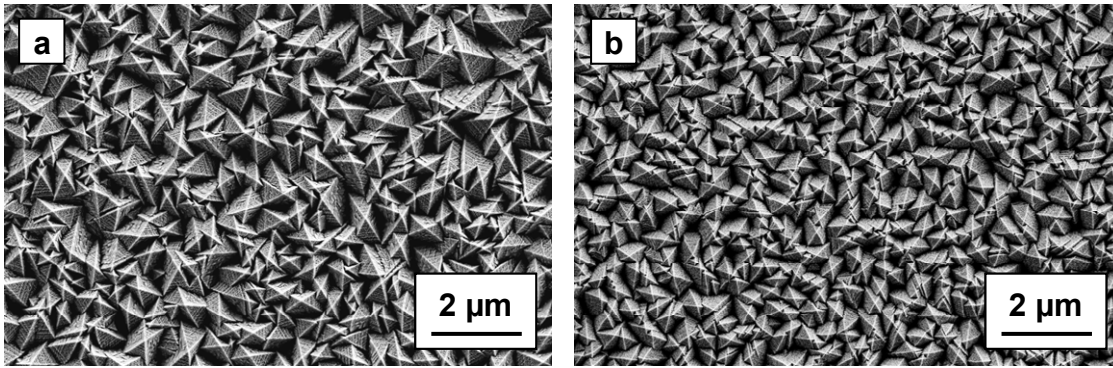


Abb. 4.14: Oberflächenstruktur von W abgeschieden bei a) 90 mm und b) 130 mm

An der Bruchfläche der Ti-Schicht, die bei größerem Substratabstand abgeschieden worden ist (Abb. 4.15 b), ist im Vergleich zur Standardmorphologie (a) keine klar definierte Form erkennbar. Die faserförmigen Stängel, die typischerweise bei 90 mm Abstand entstehen, sind nicht zu erkennen.

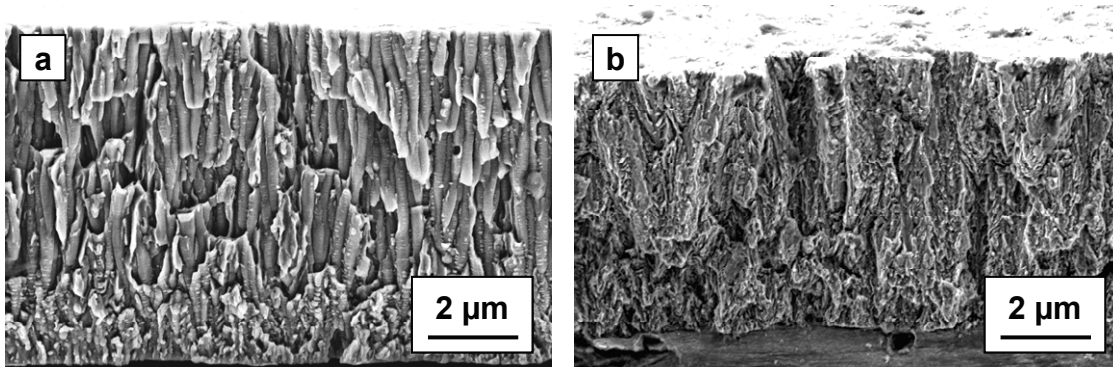


Abb. 4.15: Bruchfläche von Ti abgeschieden bei a) 90 mm Standard und b) 130 mm

In Abb. 4.16 ist zu sehen, dass die W-Stängel unabhängig vom Substratabstand ein federförmiges Aussehen besitzen. Die Federarme bei größerem Abstand b) erscheinen feiner als bei a).

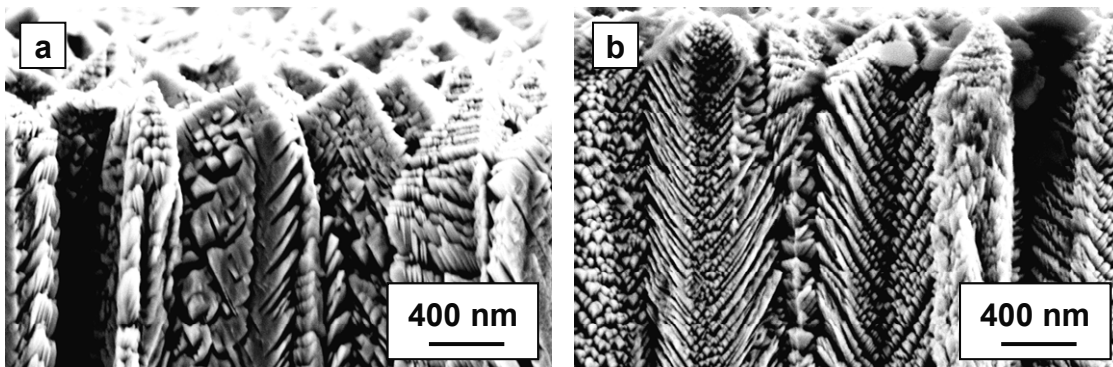


Abb. 4.16: Bruchfläche von W abgeschieden bei a) 90 mm Standard und b) 130 mm

Der lineare Zusammenhang zwischen Beschichtungsrate und Substratabstand (Abb. 4.12) korreliert mit den Beobachtungen von [Vet01]. Dort wird der Verlauf in zwei Abschnitte eingeteilt. Im ersten Abschnitt, direkt nach Verlassen der Quellen, ist eine stärkere Abnahme feststellbar. Mit zunehmendem Abstand flacht die Kurve ab und die Rate nähert sich asymptotisch einem Endwert. Ursache ist die dreidimensionale Aufweitung der Gassäule nach dem Verlassen der Hohlkathode, wodurch die Konzentration an Schichtmaterial im Gasstrom durch Diffusion zu Beginn schneller abnimmt. Der hier gezeigte Zusammenhang in Abb. 4.12 entspricht für beide Werkstoffe dem zweiten Bereich. Bei W konnte zwar gegenüber Ti eine geringere relative Änderung der Rate in Abhängigkeit vom Substratabstand beobachtet werden, aber die Änderungen liegen mit 39% bei Ti und 35% bei W auf einem ähnlichen Niveau. Die absolute Rate von W ist bei einem Abstand von 90 und 130 mm um das Dreifache höher als bei Ti.

Hinsichtlich der Mikrostrukturausbildung bedeutet die niedrige Beschichtungsrate ein langsames Aufwachsen der Schicht. Dies bewirkt bei Ti und W eine Veränderung der Mikrostruktur im Vergleich zum Standard (Abb. 4.15 und Abb. 4.16), da die selektive Wachstumsauslese nur im geringeren Maße stattfinden kann. Bei Ti bleiben beim größeren Abstand die weniger günstig orientierten Kristallebenen erhalten bzw. werden von den schneller wachsenden Ebenen nicht verdrängt. Dies zeigt sich in den nadel- und punktförmigen Strukturen der Schicht bei größerem Abstand, (Abb. 4.13 b). Sie deuten auf eine andere kristallographische Wachstumsrichtung hin. Ein weiterer Einflussfaktor auf die Schichtausbildung ist die Tatsache, dass der Gasstrom mit zunehmender Ausbreitung abkühlt. Wurde bei 90 mm Abstand eine Temperatur von 365°C gemessen, so sind es bei 130 mm nur noch 320°C. Die homologe Temperatur sinkt von 0,33 auf 0,30. Infolge der verminderten Adatom-Mobilität muss sich zwangsläufig eine geänderte Morphologie ausbilden.

Auch bei Wolfram sinkt die Substrattemperatur mit dem Abstand. Sie fällt von 430 auf 380°C. Aber aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Wolfram bewirkt dies nur eine Reduzierung der homologen Temperatur um 0,01 auf 0,18. Daher erfolgt keine signifikante Änderung der Mikrostruktur und sie kann weiterhin der Zone 1 der SZM nach Thornton zugeordnet werden. Der kleinere Durchmesser der Stängel ist auf die niedrigere Beschichtungsrate zurückzuführen, (Abb. 4.16 b).

4.2.3 Einfluss des Kammerdrucks

Die Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom Gasfluss/Kammerdruck ist in Abb. 4.17 zu sehen. Bei Wolfram war eine Druckabsenkung unter 0,39 mbar nicht möglich, da es zu Prozessinstabilitäten gekommen ist. Um bei dem niedrigen Druck von 0,39 mbar mit einem stabilen Prozess arbeiten zu können, wurde die Targetleistung von 4,5 auf 3,0 kW reduziert. Daher unterteilen sich die Untersuchungsergebnisse zur Druckvariation bei Wolfram in eine Kurve für 3,0 bzw. für 4,5 kW auf.

Ein Absenken des Ti-Standarddrucks von 0,47 mbar auf 0,31 bzw. auf 0,35 mbar durch Reduzierung des Gasflusses führte weder zu einer Steigerung, noch zu einer Abnahme der Rate. Erst eine Erhöhung des Drucks auf 0,66 mbar zeigte einen Effekt. Die Rate fiel um 37% von 8 auf 5 $\mu\text{m/h}$. Wurde bei konstantem Kammerdruck von 0,47 mbar der Gasfluss von 4,5 auf 5,5 slm Argon erhöht, fiel die Rate um 12% auf 7 $\mu\text{m/h}$. Ein Vergleich der Kurvenverläufe von Wolfram mit dem Verlauf von Titan zeigt eine unterschiedliche Reaktion auf die Druckvariation. Während bei Titan die Rate nur bei einer Druckerhöhung mit einer Abnahme reagierte, zeigte der Druck bei Wolfram einen starken Einfluss auf die Beschichtungsrate. Eine Steigerung der Beschichtungsrate um 36% von 14 auf 19 $\mu\text{m/h}$ bei einer Leistung von 3,0 kW konnte erzielt werden, wenn der Druck von 0,39 auf 0,55 mbar erhöht wurde. Eine weitere Erhöhung des Drucks von 0,55 auf 0,67 mbar bewirkte einen Anstieg der Beschichtungsrate um 15% von 26 auf 30 $\mu\text{m/h}$ bei einer Leistung von 4,5 kW.

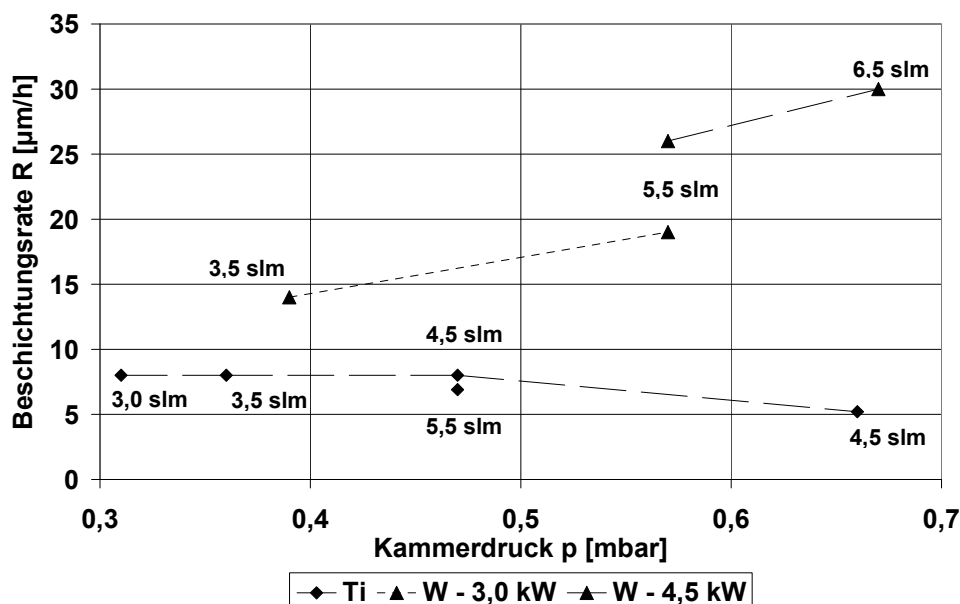


Abb. 4.17: Beschichtungsrate R von Ti und W als Funktion des Kammerdrucks p. Der Druck wurde zum Teil über den Gasfluss und über die Reduzierung des Saugvermögens geregelt

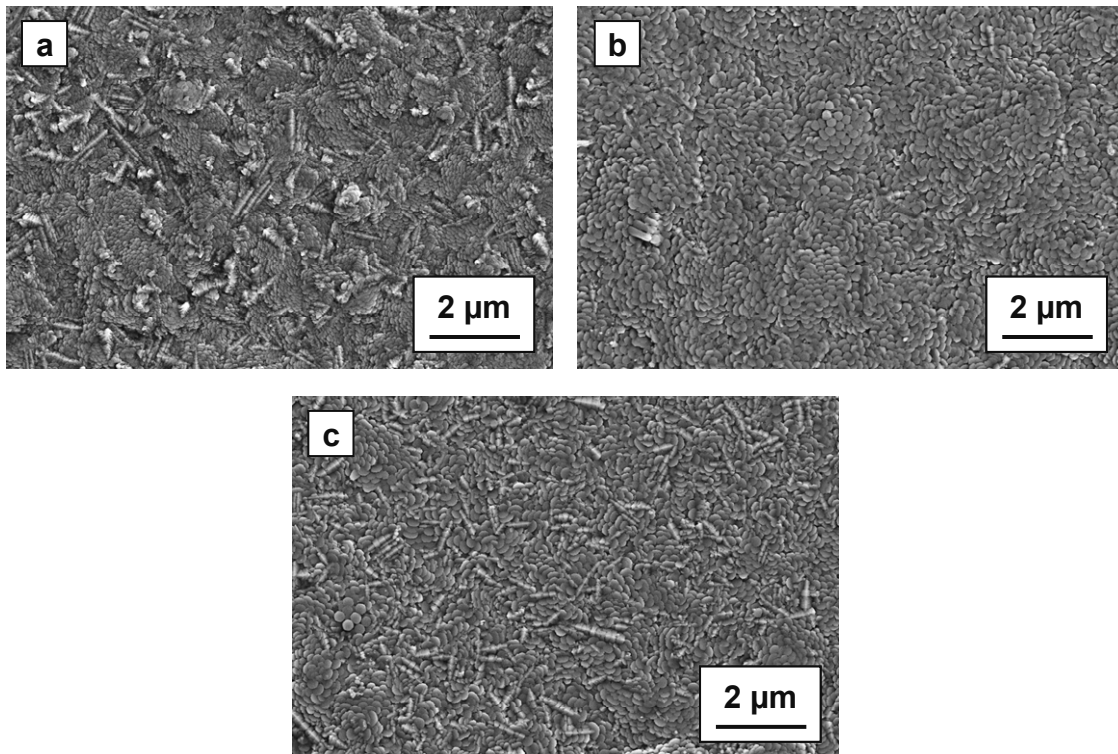


Abb. 4.18: Oberflächenstruktur von Ti abgeschieden bei a) 0,31 mbar, b) 0,47 mbar und c) 0,66 mbar

Durch die Veränderung des Drucks sind Unterschiede an den Ti-Morphologien zu erkennen, Abb. 4.18. Die Schichtmorphologie bei 0,31 mbar (a) ähnelt der von 130 mm, vgl. Abb. 4.13 b). Beide setzen sich aus den schuppen-, nadel- und punktförmigen Strukturen zusammen. Bei einem Druck von 0,66 mbar (c) entstehen nur die nadelförmigen Strukturen zusätzlich zu den Schuppen, die sich typischerweise beim Ti-Standarddruck von 0,47 mbar bilden (b).

Die Untersuchung der Bruchflächen und Querschliffe der Ti-Schichten führte zu keinen neuen Erkenntnissen. Die Morphologien entsprechen weitestgehend der Morphologie bei 90 bzw. 130 mm Abstand. Aus diesem Grund wird auf eine Darstellung der Ti-Schichten im Querschnitt verzichtet.

Der Einfluss des Kammerdrucks auf die Schichtmorphologie bei der Abscheidung von Wolfram ist in Abb. 4.19 dargestellt. Bei einem Druck von 0,39 mbar (a) entstehen im Vergleich zum W-Standarddruck (b) feinere Stängel mit einem Durchmesser $<1 \mu\text{m}$. Im Gegensatz dazu bewirkt die Erhöhung des Drucks auf 0,67 mbar (c) eine Änderung der Stängelform. Zwar besitzen sie noch ein spitz zulaufendes Ende, aber in ihrer Grundform erscheinen sie länglicher.

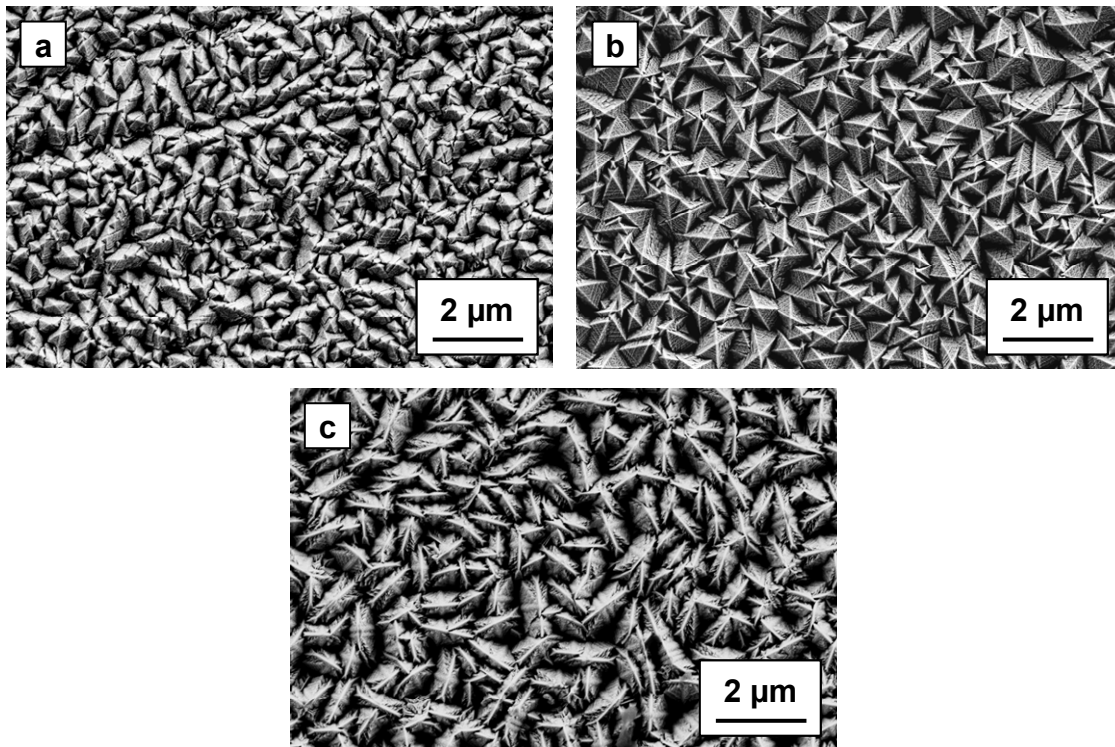


Abb. 4.19: Oberflächenstruktur von W abgeschieden bei a) 0,39 mbar, b) 0,55 mbar und c) 0,67 mbar

Zur Beurteilung der W-Schichtmorphologie wurden die Querschliffe der W-Schichten herangezogen. Ein signifikanter Unterschied im Schichtaufbau wurde nur bei erhöhtem Druck festgestellt. Wie in Abb. 4.20 zu sehen ist, besitzt die W-Schicht bei 0,66 mbar (b) eine vergleichbare federförmige Mikrostruktur, wie die Standardmorphologie in (a). Im unteren Bereich der Schicht in (b) kann eine 3 µm große Zone gefunden werden, die sich optisch deutlich vom restlichen Bereich unterscheidet. Wie in der Vergrößerung zu sehen ist, stehen dort die Stängel sehr dicht gedrängt und ihre Federarme sind nur ansatzweise ausgebildet. Im weiteren Verlauf des Schichtaufbaus nimmt der Stängeldurchmesser zu. Die Stängel sind klar voneinander getrennt und die Federarme sind erkennbar.

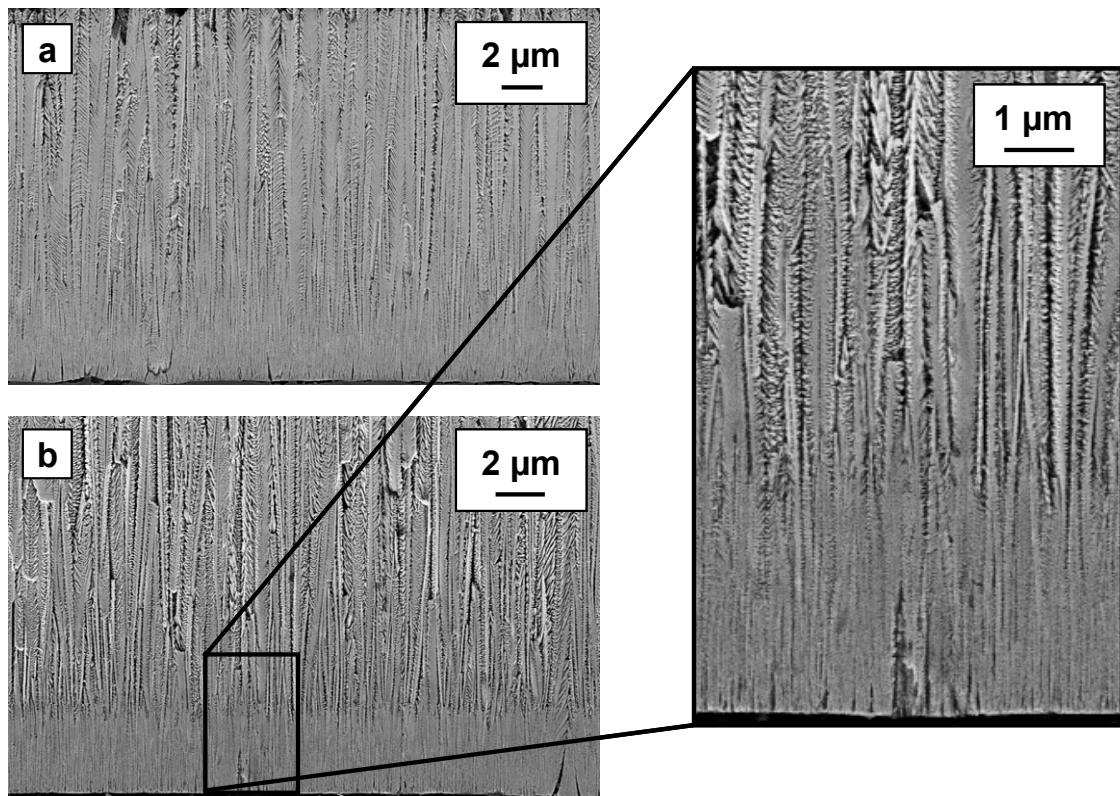


Abb. 4.20: Vergleich der Mikrostruktur von a) W-Schicht bei 0,55 mbar und b) bei 0,67 mbar abgeschieden. Bei b) ist die wachstumsbedingte Auslese sichtbar

Bei [Kae98a] wurde mit einer baugleichen Linearquelle ein Druckoptimum für Ti bei 0,3 mbar ermittelt. Sowohl eine Erhöhung des Drucks auf 0,5 mbar, als auch ein Absenken auf 0,1 mbar ließ die Rate auf ein bzw. zwei Drittel des Ausgangswerts sinken. Für Wolfram gibt es keine Angaben aus der Literatur. Sowohl die Druckerhöhung, als auch die Druckabsenkung bewirken, dass die GFS-Quelle außerhalb des Optimums für den Hohlkathodeneffekt operiert. Zudem ändert sich die mittlere freie Weglänge. Die Wahrscheinlichkeit der Re-Deposition innerhalb der Quelle reduziert den Anteil an schichtbildenden Targetatomen im Gasstrom [Vet01, Kae98a]. Wie in Abb. 4.3 gezeigt worden ist, beeinflusst der Druck auch die Strom-Spannungscharakteristik der GFS-Quelle und folglich auch den Materialabtrag an den Targets. Somit sind der Einfluss und der Bereich des optimalen Drucks auf die Rate materialabhängig. Während hier bei Ti eine Abhängigkeit der Rate vom Druck (Abb. 4.17) nur in Richtung einer Druckerhöhung ermittelt werden konnte, nahm bei Wolfram die Rate kontinuierlich mit dem Druck zu. Der optimale Arbeitsbereich bei Wolfram ist zu höheren Drücken verschoben. Für die Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom Druck könnte auch eine unterschiedliche Dichte der Ti- und W-Schichten verantwortlich sein. Dies würde die konstant bleibende Ti-Beschichtungsrate bei niedrigem Druck begründen. Aber aufgrund der strömungsabhängigen Schichtabscheidung wurden die Kanten und auch die Rückseite der Flachproben mitbeschichtet, so dass eine Gewichtsbestimmung der Schicht an sich nicht durch-

föhrbar war. Außerdem entsteht, wie später in Kap. 4.4.1 zu sehen ist, eine ungleichmäßige Schichtdickenverteilung entlang der Substratoberfläche. Dies gilt für Ti und W. Eine genaue Bestimmung der Dichte ohne größere Abweichung war somit nicht möglich.

Wurde bei konstantem Druck der Gasfluss erhöht, konnte eine leichte Abnahme der Ti-Beschichtungsrate festgestellt werden. Nach Gl. 3.2 bedeutet dies eine Zunahme der mittleren Strömungsgeschwindigkeit um 22% von 21,7 auf 26,5 m/s. Dies sollte zu einer Steigerung der Beschichtungsrate föhren, da vermehrt abgesputterte Atome abtransportiert werden und der Materialverlust durch seitliche Diffusion verringert wird [Kae98a]. In einem Geschwindigkeitsbereich von 30-45 m/s werden sämtliche Targetatome aus der Quelle abtransportiert, es kommt zu keiner weiteren Erhöhung der Rate und sie bleibt konstant [Mic96]. Erst ab sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten wird eine Abnahme der Rate beobachtet [Ort03], was vermutlich die Ursache für die Abnahme der Rate war. Eine weitere Optimierung der Beschichtungsrate war nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Eine Bestimmung der Dichte wäre auch hier aufschlussreich, konnte aber, wie bereits oben erwähnt, nicht durchgeführt werden.

Hinsichtlich der Schichtmorphologie zeigte eine Variation des Drucks bei Titan einen vergleichbaren Effekt wie das Vergrößern des Substratabstands. Die nadel- und punktförmigen Strukturen deuten auf eine andere kristallographische Orientierung hin. Sie entstehen bei einem Druck von $<0,47$ mbar, obwohl die Beschichtungsrate konstant bei $8 \mu\text{m/h}$ liegt, was vermutlich durch eine unterschiedliche Dichte hervorgerufen wird. Ein weiterer Faktor auf die Ausbildung der Schichtmorphologie ist die Substrattemperatur. Sie betrug nur 270°C und war damit 95°C kühler als bei der Schichtabscheidung bei $0,47$ mbar. Die homologe Temperatur betrug nur $0,28$ und ist vergleichbar mit der homologen Temperatur von $0,30$ bei größerem Abstand. Beide Temperaturen liegen unterhalb der homologen Temperatur von $0,33$, die sich unter Standardbedingungen einstellt. Eine Druckminderung und eine Abstandsvergrößerung bewirken einen Rückgang der Temperatur am Substrat und eine Verringerung der Beweglichkeit der Adatome. Dadurch kommt es zu der Ausbildung einer ähnlichen Schichtmorphologie bei beiden Prozessvarianten. Die durch Reduzierung der Absaugleistung erzielte Druckerhöhung auf $0,66$ mbar föhrte zu einer langsameren mittleren Strömungsgeschwindigkeit. Sie lag im Vergleich zu den anderen Drücken mit $15,5$ m/s um über 5 m/s niedriger. Dadurch nimmt auch der Wärmetransport durch Konvektion ab und eine ähnlich niedrige Substrattemperatur von nur 275°C wurde gemessen. Somit unterlag das Schichtwachstum bei niedrigem und hohem Druck ähnlichen Bedingungen wie bei größerem Substratabstand, siehe Kap. 4.2.2. Diese Überlegungen treffen zum Teil auch auf das Schichtwachstum bei Wolfram zu. Die Substrattemperatur von 390°C und die Beschichtungsrate von $14 \mu\text{m/h}$ bei $0,39$ mbar entsprechen in guter Näherung den Bedingungen, wie sie bei der Schichtabscheidung bei größerem Abstand gefunden worden sind, siehe Kap. 4.2.2. Daher

ähneln sich die Schichtmorphologien in Abb. 4.14 b) und in Abb. 4.19 a). Beide Schichten bestehen aus Stängel, die dem Zone 1-Typ des SZM zugeordnet werden können. Durch den höheren Kammerdruck von 0,67 mbar, der über den Gasfluss geregelt wurde, kommt es zu einer stärkeren Wärmeübertragung ins Substrat. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit bleibt konstant bei 22 m/s. Die bessere Wärmeleitung durch den höheren Druck und der Wärmetransport durch die Konvektion bewirken einen Anstieg der Substrattemperatur von 430°C auf 480°C. In homologer Temperatur ausgedrückt, steigt das Verhältnis T/T_m von 0,19 auf 0,20. Mit dem Druck stieg auch die Beschichtungsrate auf 30 $\mu\text{m}/\text{h}$. Infolge des schnellen Aufwachsens der Schicht kann eine Zweiteilung im Aufbau gefunden werden. Dabei handelt es sich nicht um eine Unterbrechung oder Störung im Wachstum, sondern sie entsteht durch den Prozess der selektiven Wachstumsauslese [Rod01], siehe Kap. 2.2.1. Bis zu einer kritischen Höhe (der Übergangsbereich) konkurrieren die Keime miteinander um die auftreffenden Targetatome und um den freien Raum. Sie scheinen noch gleichmäßig schnell anzuwachsen. Wird die kritische Höhe überschritten, setzen sich die schnell wachsenden bzw. günstig orientierten gegenüber den ungünstig orientierten und langsam wachsenden Keimen durch. Sie werden am Wachstum behindert und Poren können entstehen, siehe Abb. 2.11. Dadurch reduziert sich die Stängelanzahl, die am weiteren Schichtwachstum beteiligt sind. Diese nehmen im weiteren Verlauf an Breite zu und bilden in diesem Falle federförmige Stängel aus. Der beschriebene Bereich kann auch bei der W-Standardmorphologie (Abb. 4.20 a) in einer Höhe der Schicht von 2 μm gefunden werden, aber aufgrund der geringeren Beschichtungsrate entsteht ein weicher Übergang. Bei Titan ist durch die noch geringere Beschichtungsrate diese Zone nur ansatzweise erkennbar. Sie ist gekennzeichnet durch die größere Anzahl an Zwischenräumen zu Beginn im Schichtaufbau, siehe Abb. 4.21 unterhalb weißer Linie.

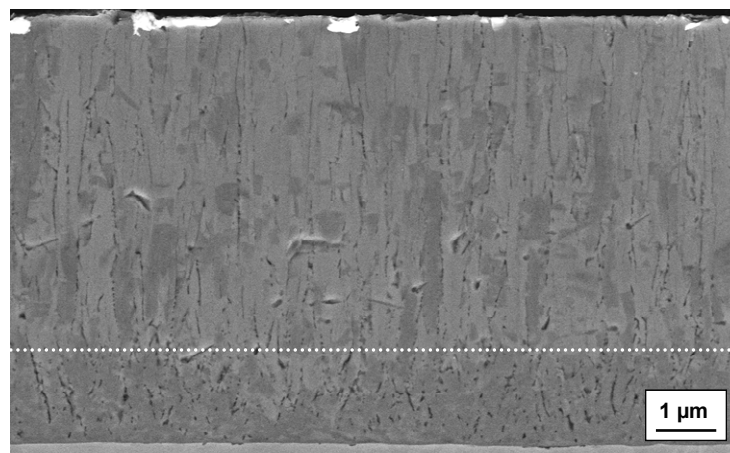


Abb. 4.21: Ti-Schicht unter Standardbedingungen abgeschieden. Unterhalb der weißen Linie ist die Zone der wachstumsbedingten Auslese anhand der Zwischenräume sichtbar

4.2.4 Einfluss der Substrattemperatur

Den Effekt einer erhöhten Substrattemperatur auf die Beschichtungsrate zeigt Abb. 4.22. Ohne vorherige Erwärmung steigt die Substrattemperatur während der Beschichtung auf 365°C bei Titan bzw. 430°C bei Wolfram an.

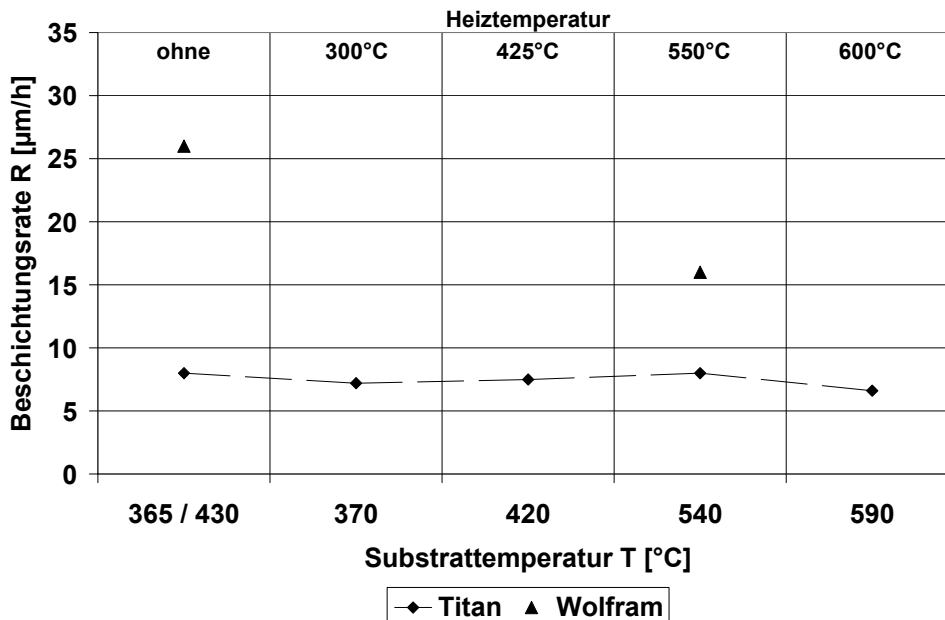


Abb. 4.22: Beschichtungsrate R als Funktion der Substrattemperatur T für Ti und W

Bei Titan konnte ein unterschiedlicher Effekt der Substrattemperatur auf die Beschichtungsrate festgestellt werden. Auffallend ist, dass bei einer Substrattemperatur von 540°C die Beschichtungsrate mit 8 µm/h genauso hoch ausfällt, wie beim Beschichtungsversuch ohne Vorheizen (Standard). Bei 370°C und 420°C nahm die Rate zwischen 6 und 10% ab. Erst bei der höchsten Substrattemperatur von 590°C, die hier untersucht worden ist, nahm die Rate signifikant ab. Sie fiel im Vergleich zum Standard um 17% auf 6,6 µm/h. Während bei Ti eine Substrattemperatur von 540°C im Vergleich zum Versuch „ohne Vorheizen“ keinen Einfluss auf die Beschichtungsrate zeigte, bewirkte diese bei der Wolframabscheidung eine Verringerung der Rate um 39% von 26 auf 16 µm/h.

Die temperaturinduzierte Entwicklung der Mikrostrukturen von Ti und W ist in Abb. 4.23 bzw. Abb. 4.24 dargestellt. Bei einer Heiztemperatur von 300°C war der Wärmeeintrag durch den Gasstrom bei Ti höher als die voreingestellte Temperatur. Die Schichtmorphologie unterscheidet sich nicht von der in Abb. 4.23 a gezeigten Ti-Standardmorphologie. Auf eine Darstellung der Mikrostruktur wird daher verzichtet.

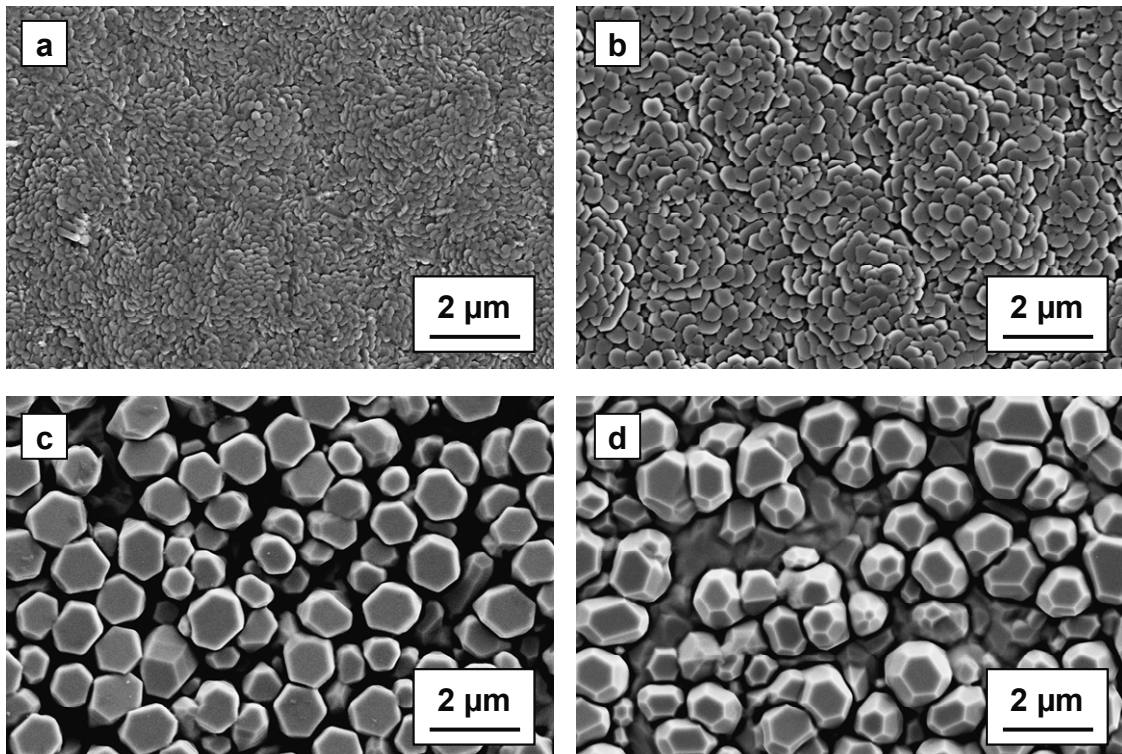


Abb. 4.23: Oberflächenstruktur von Ti abgeschieden bei einer Substrattemperatur von a) 365°C, b) 420°C, c) 540°C und d) 590°C

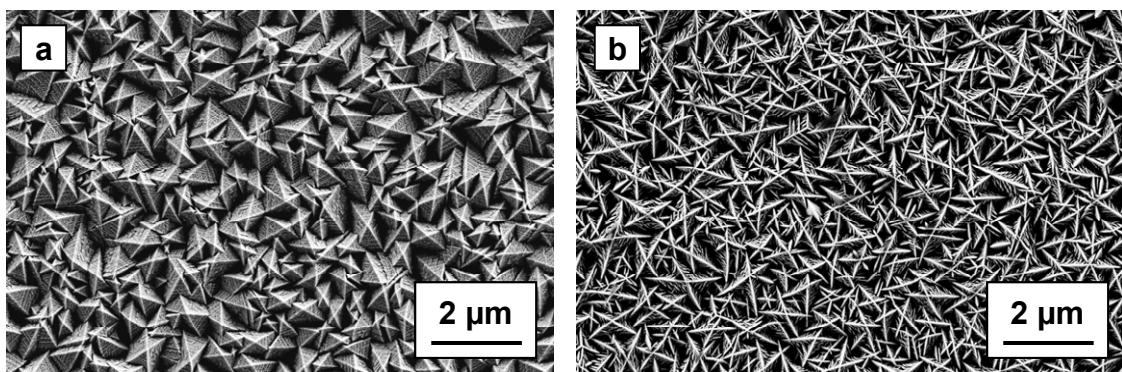


Abb. 4.24: Oberflächenstruktur von W abgeschieden bei einer Substrattemperatur von a) 430°C und b) 540°C

Ausgehend von einer homologen Temperatur von 0,33 unter Ti-Standardprozessbedingungen (Abb. 4.23 a) bewirkt eine Temperaturerhöhung auf 420°C bzw. 0,36 T/T_m eine Vergrößerung des Durchmessers der faserartigen Stängel (b). Eine Erhöhung der Substrattemperatur um weitere 120°C auf 540°C bzw. 0,42 T/T_m lässt eine komplett veränderte Schichtmorphologie entstehen. Es bilden sich Stängel mit einem Durchmesser von bis zu 1 µm (c). Sie besitzen eine hexagonal-prismatische Form, die gut anhand der Basalebene zu erkennen ist. Ein weiteres Merkmal dieser Schicht sind die großen Stängelzwischenräume. Wird eine Substrattemperatur von 590°C bzw. 0,45 T/T_m eingestellt, verändert sich die Gestalt der Stängel ein weiteres Mal. Die Stängel wachsen in Form eines hexagonalen Pris-

mas mit pyramidaler Basis auf. Charakteristisch ist dabei das kuppelförmige Ende der Stängel durch die leichte Verjüngung des Durchmessers. Zudem sind an einigen Stellen die Stängel aneinander gewachsen und im Stängelzwischenraum kann verdichtetes Schichtmaterial, das keine definierte Form besitzt, gefunden werden, Abb. 4.23 d).

Bei Wolfram bewirkt die höhere Substrattemperatur eine Änderung der Stängelform. In der Draufsicht (Abb. 4.24 b) zeigen die Stängel ein sternförmiges Aussehen mit vier Zacken, an denen sich jeweils Federarme befinden. Die Seitenflächen, die bei (a) die Spitze der Stängel bilden, sind nicht mehr zu sehen. Die Stängel wirken zudem sehr dicht gedrängt und zum Teil ineinander verschachtelt.

An den Bruchflächen der Ti-Schichten ist deutlich die Zunahme der Stängelgröße und die damit verbundene Umwandlung der Morphologie in Abhängigkeit von der jeweiligen untersuchten Temperatur erkennbar, Abb. 4.25. Im Vergleich zu (a) verlaufen die Stängel bei (b) durchgehend über die Schichtdicke. Sie wirken zudem gerichteter. Der untere Bereich der Ti-Schichten in (c) und (d) ist durch ein dichtes Aussehen gekennzeichnet. Erst mit weiterem Anwachsen der Schicht bilden sich die Stängel aus.

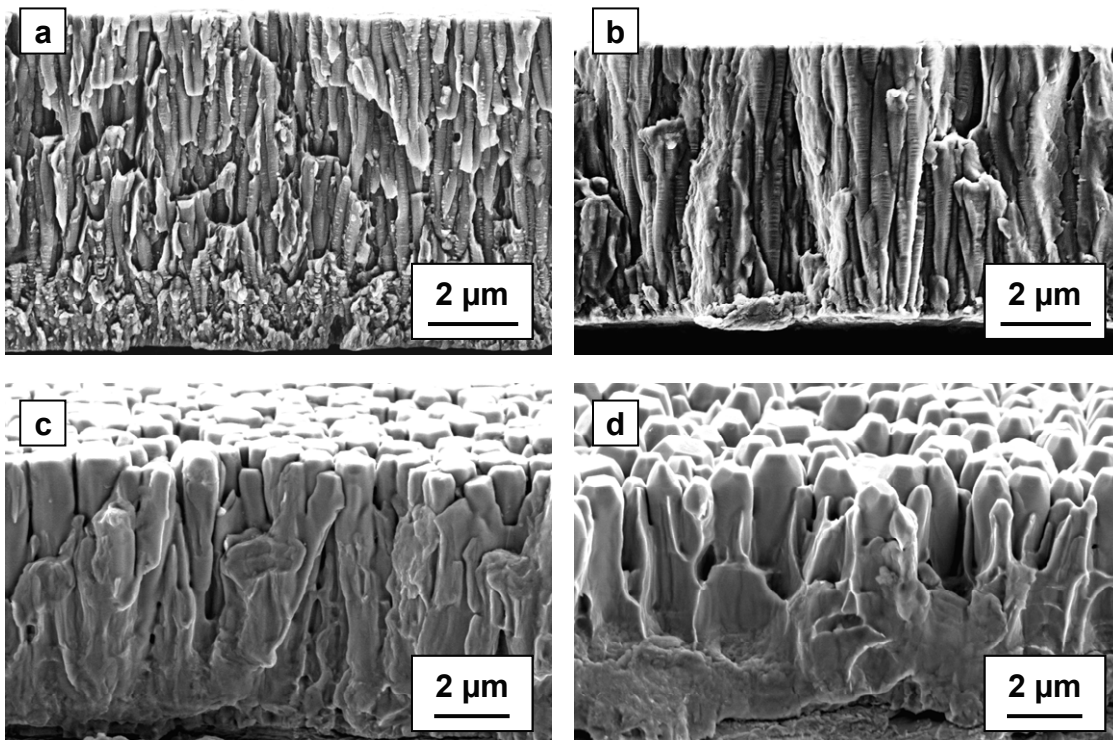


Abb. 4.25: Bruchflächen der Ti-Schichten abgeschieden bei einer Substrattemperatur von a) 365°C, b) 420°C, c) 540°C und d) 590°C

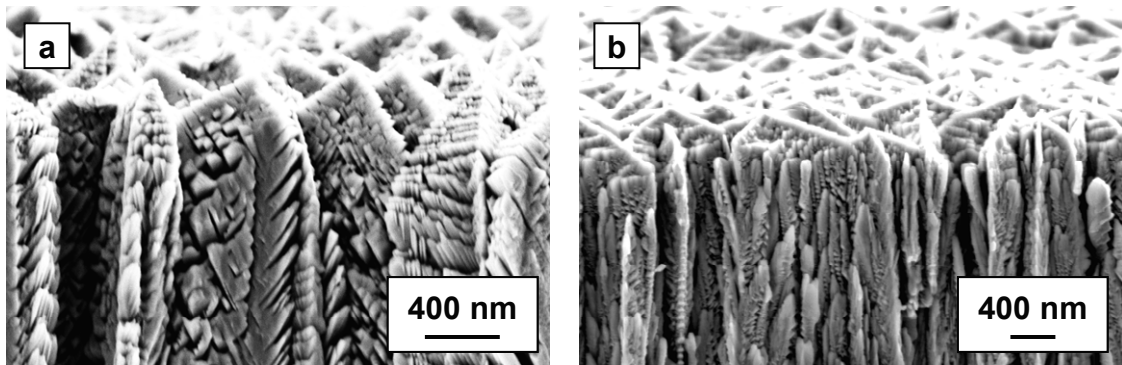


Abb. 4.26: Bruchflächen der Wolframschichten a) 430°C (Standard) und b) 540°C

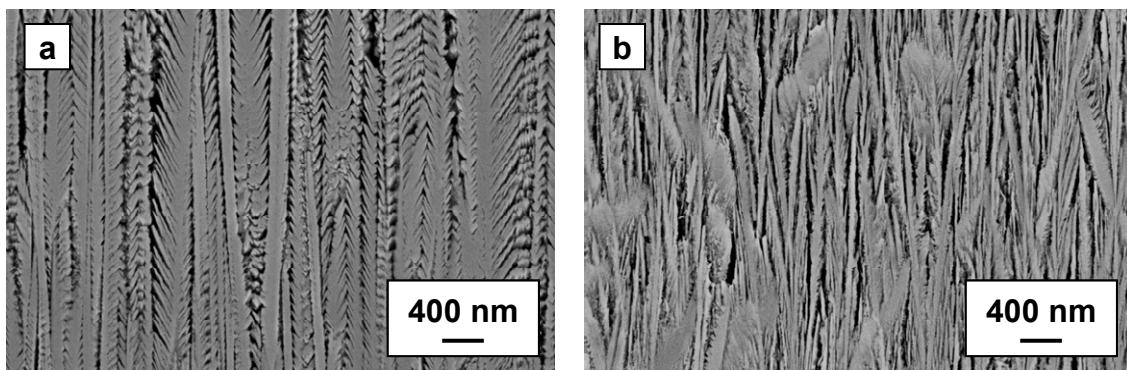


Abb. 4.27: Änderung der Mikrostruktur bei Wolfram a) 430°C (Standard) und b) 540°C

Aus den Abb. 4.26 und Abb. 4.27 geht hervor, dass durch die Temperaturerhöhung bei Wolfram eine Modifikation der federförmigen Stängel stattgefunden hat. Im Vergleich zur Standardmorphologie hat sich bei den Stängeln das spitz zulaufende Ende deutlich abgeflacht, Abb. 4.26 b). Die Federarme haben sich größtenteils zurückgebildet und sind nur noch im Ansatz vorhanden. Der Schaft, von dem die Federarme ausgehen, hat an Breite verloren und zeigt eine faserförmige Struktur, Abb. 4.27 b). Die Änderung der Schichtmorphologie bei Ti und W mit zunehmender Substrattemperatur beruht auf die Erhöhung der Adatom-Beweglichkeit. Mit der Morphologie ändert sich auch die Beschichtungsrate. Bei der Ti-Abscheidung erreicht allein durch den Wärmetransport der Gasströmung das Substrat eine Temperatur von 365°C. Sie liegt damit höher als die Vorheiztemperatur von 300°C. Eine leichte Abnahme der Beschichtungsrate wurde festgestellt, obwohl sich beide Morphologien gleichen, Abb. 4.23 a). Das Vorheizen verkürzte vermutlich die Aufheizzeit der Proben. Dies führte zu einer anfangs dichteren Schichtbildung. Die Beobachtung, dass bis zu einer Substrattemperatur von 540°C die Beschichtungsrate wieder auf den Ausgangswert von 8 $\mu\text{m}/\text{h}$ ansteigt, scheint durch eine unterschiedliche Dichte der Schichten hervorgerufen zu werden. Wie in Abb. 4.23 c) zu sehen ist, nimmt zwar der Stängeldurchmesser zu, aber es bilden sich große Zwischenräume, was eine hohe Porosität bedeutet. Bei d) wird ein ähnlicher Effekt beobachtet, aber es kann infolge der Diffusionsvorgänge dicht zusammengewachsene Bereiche in den Stängelzwischenräu-

men ohne definierte Kristallstruktur gefunden werden. Die Schicht ist somit im Vergleich dichter und eine niedrigere Beschichtungsrate bei der hohen Substrattemperatur von 590°C ist die Folge. Wie bereits in Kap. 4.2.3 erwähnt, konnte eine Bestimmung der Dichte nicht durchgeführt werden. Bezogen auf das SZM von [Tho74] kann die Ti-Schichtmorphologie bei $0,36 T/T_m$ (Abb. 4.25 b) dem oberen Bereich der Zone T zugeordnet werden. Die homologen Temperaturen von $0,42$ und $0,45 T/T_m$ und die gefundene Morphologie (c und d) entsprechen der Zone 2 des SZM.

Bei Wolfram führt das Vorheizen auf 540°C zu einem Anstieg der homologen Temperatur um $0,03$ von $0,19$ auf $0,22 T/T_m$. Die thermisch eingebrachte Energie regte zu Oberflächendiffusion an, die dazu führte, dass sich die Federarme an den Stängeln zurückbildeten. Die neuformierte äußere Gestalt der Stängel tendiert vom Strukturtyp in Richtung Zone T. Die Änderung der Schichtmorphologie bedeutet auch eine Verdichtung der Schicht, was den starken Rückgang der Beschichtungsrate erklärt.

Beim Beschichtungsversuch mit einem erhöhten Druck von $0,67$ mbar stieg die Temperatur am Substrat auf 480°C , was einer homologen Temperatur von $0,20 T/T_m$ entspricht. Trotz des Temperaturanstiegs unterscheidet sich ihre Mikrostruktur gänzlich zum Temperaturversuch mit 540°C , vgl. Abb. 4.19 c) und Abb. 4.24 b). Zudem konnte beim Versuch mit $0,67$ mbar eine Zweiteilung im Schichtaufbau gefunden werden. Sie wird verursacht durch wachstumsbedingte Auslese.

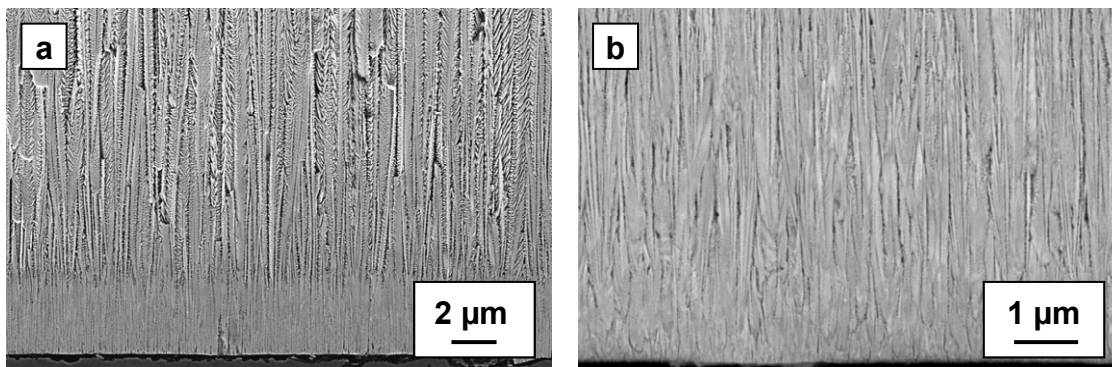


Abb. 4.28: Vergleich zwischen a) $0,66$ mbar und b) 540°C zeigt die unterschiedliche wachstumsbedingte Auslese bei der Wolfram-Abscheidung

Dies kann bei erhöhter Substrattemperatur nicht in der Deutlichkeit wie bei der reinen Druckerhöhung auf $0,67$ mbar gefunden werden. Zum einen lag hier mit $14 \mu\text{m/h}$ eine 47% niedrigere Beschichtungsrate im Vergleich zum Druckversuch vor, wo die Rate $30 \mu\text{m/h}$ betrug. Zum anderen sorgte die erhöhte Substrattemperatur schon direkt zu Beginn der Schichtabscheidung dafür, dass die Adatome einen größeren Bewegungsradius besaßen, energetisch ungünstigere Gitterplätze einnahmen und dadurch sich eine unterschiedliche Schichtmorphologie bilden konnten. Wie später in Kap. 4.3.2.2 und Kap. 4.3.3 gezeigt wird, wachsen die Kristalle dadurch mit einer anderen Orientierung auf. Dies schwächte den Ausleseprozess ab, da nicht mehr die

Gitterebene mit der höchsten Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung des einfallenden Materialeinfalls wächst, Abb. 2. 11.

Die Veränderung der Schichtmorphologie in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei GFS konnte für Ti und W mithilfe der Überlegungen zu den Strukturzonenmodellen von [Mov69] und [Tho74] erklärt werden, obwohl die Modelle für das Verdampfen bzw. für das Sputtern entwickelt worden sind. Und trotz der hohen Arbeitsdrücke beim GFS von 0,47 mbar für Ti und 0,55 mbar für W behält das SZM von [Tho74] seine Gültigkeit und die entstandenen Schichtmorphologien können den verschiedenen Zonen zugeordnet werden.

4.2.5 Einfluss der Bias-Spannung

Die Wirkung der Bias-Spannung auf die Beschichtungsrate zeigt Abb. 4.29.

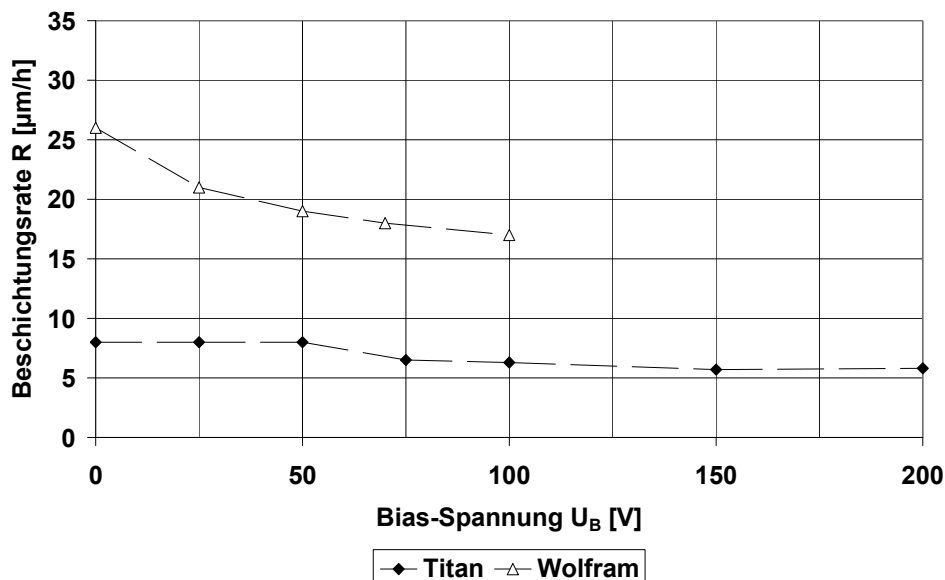


Abb. 4.29: Beschichtungsrate R als Funktion der Bias-Spannung U_B für Ti und W

Bei Titan lässt sich der Kurvenverlauf in drei Bereiche einteilen. Bis 50 V bleibt die Rate unverändert bei 8 $\mu\text{m/h}$. Ab 75 bis 100 V fällt sie um 20% von 8 auf 6,4 $\mu\text{m/h}$. Mit 150 und 200 V Bias erreicht die Rate 5,7 $\mu\text{m/h}$, was nur noch 71% vom Startwert sind. Auffällig an der hier untersuchten 200 V Spannung ist, dass trotz der hohen Bias-Spannung die Rate nicht weiter abnimmt, sondern konstant bleibt.

Im Gegensatz zu Titan kann bei Wolfram ein wesentlich stärkerer Einfluss der Bias-Spannung auf die Beschichtungsrate beobachtet werden. Ausgehend von 26 $\mu\text{m/h}$ ohne Bias fällt die Rate auf 21 $\mu\text{m/h}$ bei einer Spannung von 25 V, was einer Änderung von 20% entspricht. Wird die Bias-Spannung verdoppelt auf 50 V, erreicht die Rate nur 19 $\mu\text{m/h}$. Bezogen auf den Anfangswert von 26 $\mu\text{m/h}$ nimmt die Rate um 27% ab. Bei einer weiteren Verdopplung der Spannung auf 100 V, ist die Beschich-

tungsrate mit $17 \mu\text{m/h}$ 35% geringer als im Vergleich zur Rate ohne Bias-Einsatz. Am Verlauf der Kurve ist zu erkennen, dass die Rate kontinuierlich mit steigender Bias-Spannung abnimmt.

Abb. 4.30 zeigt die Entwicklung der Ti-Oberflächenstruktur als Funktion der Bias-Spannung. Da die Schichtmorphologie bei 150 V Bias sich nicht von der bei 100 und 200 V signifikant unterscheidet, wurde auf eine Darstellung verzichtet.

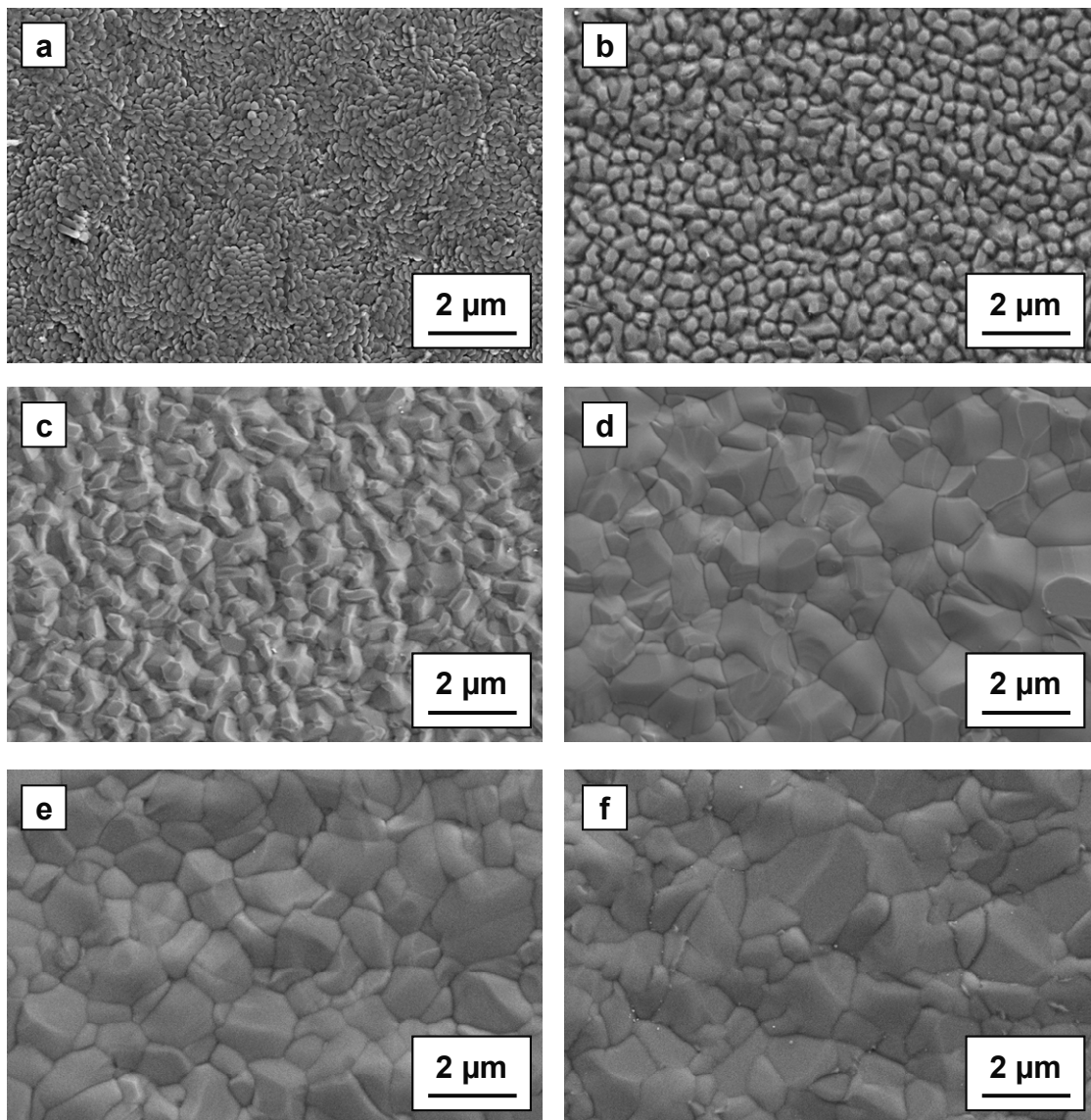


Abb. 4.30: Oberflächenstruktur von Ti abgeschieden bei einer DC-Bias-Spannung von a) kein Bias, b) 25V, c) 50 V, d) 75 V, e) 100 V und f) 200 V

Ausgehend von der Standardstruktur (a) bewirken 25 V Bias-Spannung (b), dass die Fasern zu Stängeln mit fast identischem Durchmesser anwachsen. Diese erscheinen gerichtet und sind dicht gepackt, aber ihre Korngrenzen scheinen noch nicht im direkten Kontakt zueinander zu stehen. Im Vergleich zu den höheren Spannungen (c,d,e und f) zeichnen sich die Abstände zwischen den Stängeln stärker ab. Ab 50 V beginnen sich die Stängel in Körner umzuformen und es sind geschlossene Korn-

grenzen zu erkennen. Die Erhöhung der Spannung auf 75 V führt zu einer grobkörnigen Gefügeausbildung. Ihr Erscheinungsbild ähnelt der Gestalt, die typischerweise bei hohen homologen Temperaturen zu erwarten ist [Tho77b]. Körner mit einer Größe von bis zu 1 μm haben sich gebildet. Beim Einsatz von 100 und 200 V bleibt die Mikrostruktur der Schicht nahezu unverändert. Bei 200 V existieren einige Körner mit 2 μm Durchmesser. Mit der Zunahme der Korngröße nimmt zugleich die Gesamtfläche der Korngrenzen ab. Die Schichten von (d) bis (f) wirken im Vergleich zu (a) bis (c) glatter.

Das Ergebnis der Bias-Variation auf die Schichtmorphologie von Wolfram zeigt Abb. 4.31.

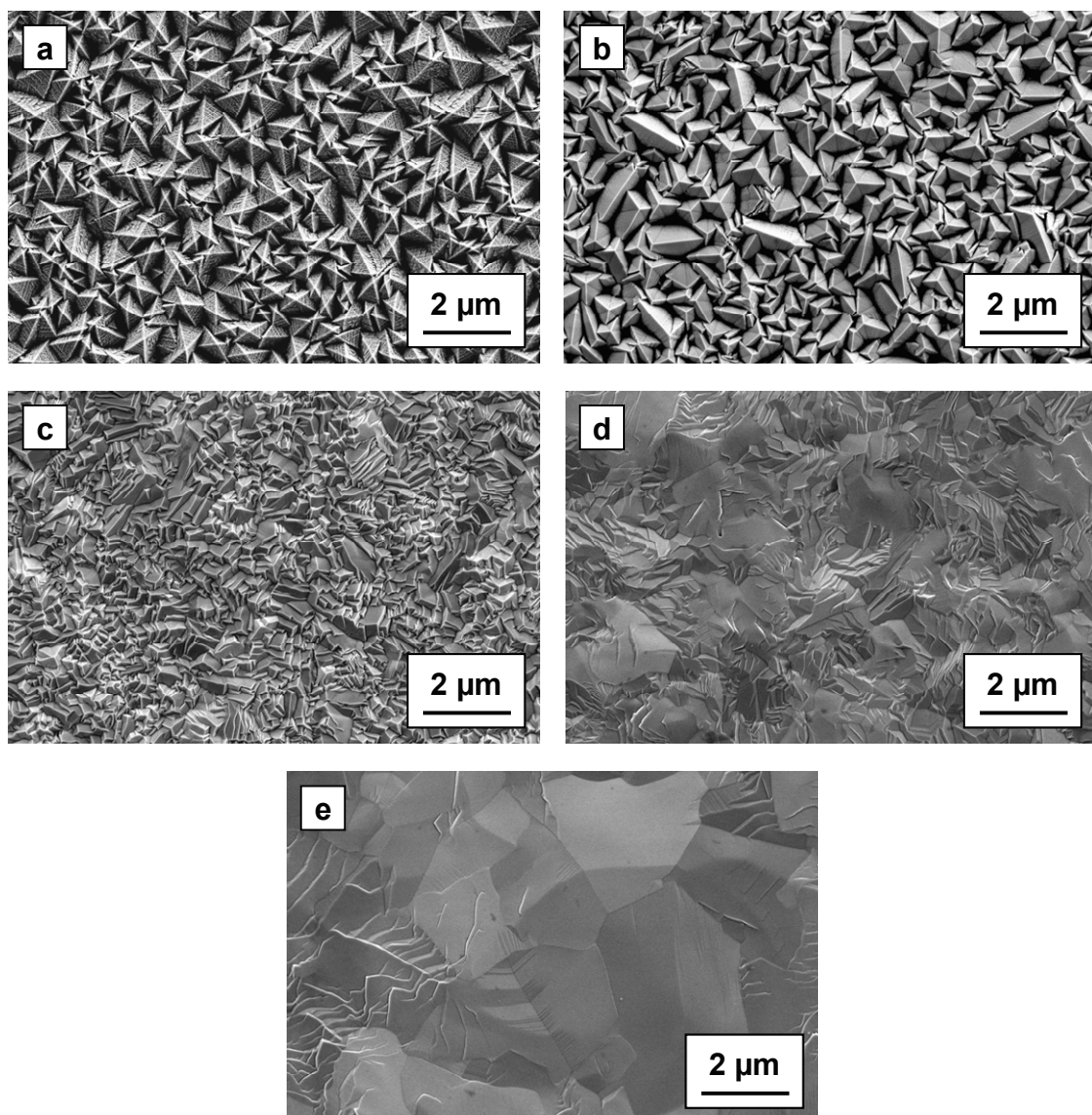


Abb. 4.31: Oberflächenstruktur von W abgeschieden bei einer DC-Bias-Spannung von a) kein Bias, b) 25V, c) 50 V, d) 75 V und e) 100 V

Die anfängliche poröse Stängelstruktur (a) wandelt sich kontinuierlich mit der Höhe der Bias-Spannung in ein dichtes Gefüge um. Bei einer Bias-Spannung von 25 V (b)

kann immer noch eine stängelige Mikrostruktur gefunden werden. Ab 50 V (c) entsteht eine dichte Schicht und offene Korngrenzen sind nicht mehr vorhanden. Wie bei Titan zeigt sich das Erscheinungsbild eines Hochtemperatur-Gefüges [Tho77b] ab einer Spannung von 75 V. Insbesondere ab einer Spannung von 100 V entsteht ein Gefüge mit einer glatten Oberfläche (e). Es sind regellos gewachsene Körner mit einer Größe von bis zu 2 μm zu erkennen. Das Gesamterscheinungsbild gleicht einem rekristallisierten Gefüge und im Vergleich zu anderen Schichten in (a) bis (c) sind weniger Rauheitsspitzen zu sehen. Auch hier an den W-Schichten kann der Glättungseffekt durch die Bias-Spannung beobachtet werden.

Abb. 4.32 zeigt die Bruchflächen der Ti-Schichten für die jeweiligen Bias-Spannungen.

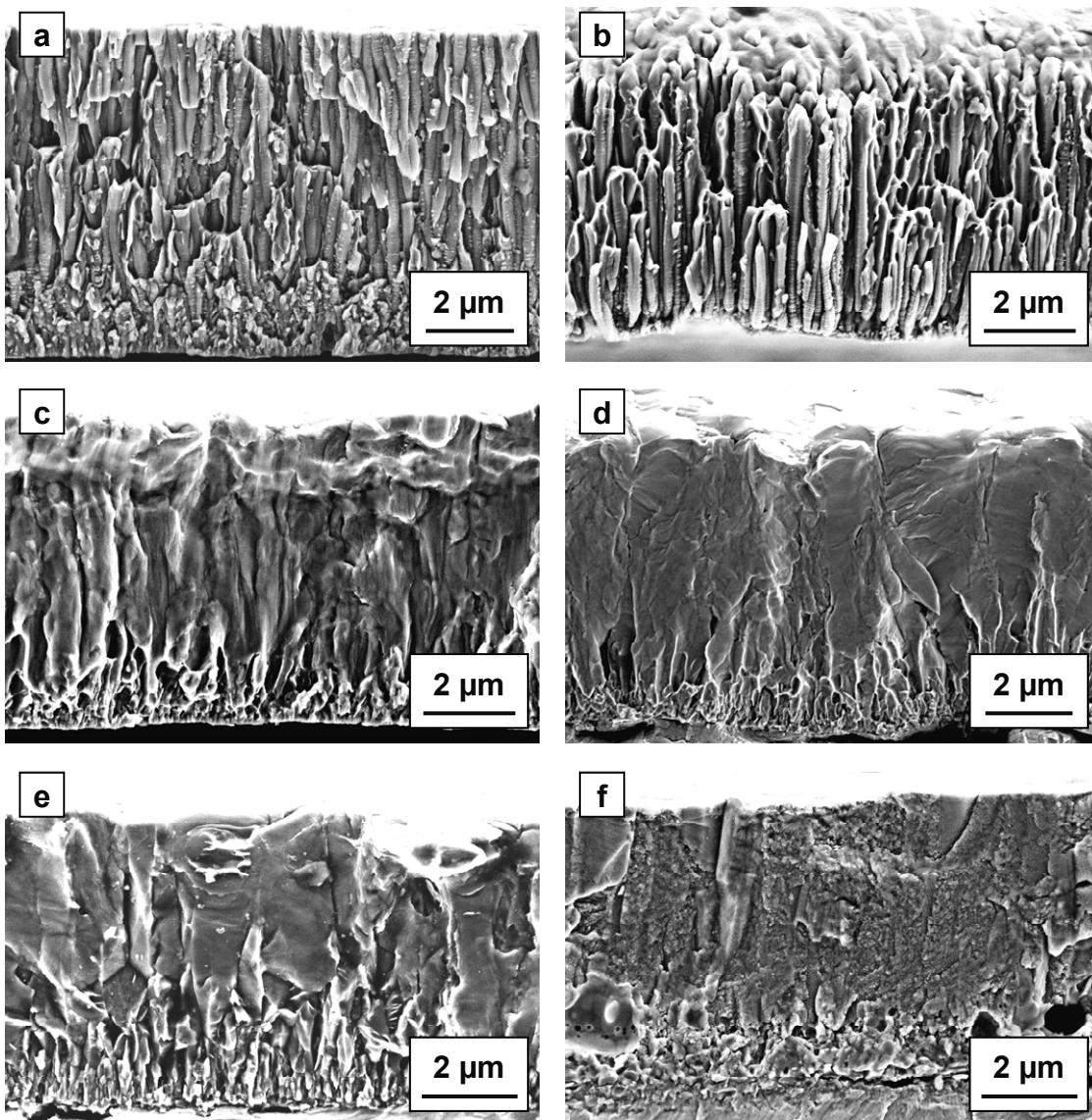


Abb. 4.32: Bruchflächen von Ti abgeschieden bei einer DC-Bias-Spannung von a) kein Bias, b) 25V, c) 50 V, d) 75 V, e) 100 V und f) 200 V

Bei 25 V Bias (b) ist die noch stängelförmige Struktur mit den offenen Korngrenzen sichtbar. Im Vergleich zum Standard (a) wirken die Stängel bei (b) gerichteter und weniger gebogen. Die Bruchflächen der höheren Bias-Spannungen (c, d und e) zeigen, dass es sich um dichte Schichten handelt. Die Korngrenzen oder die Form der Körner sind nur schemenhaft zu erkennen. Unter der Verwendung der 200 V Bias-Spannung (f) ist eine Vielzahl von unterschiedlich großen Hohlräumen im unteren Bereich der Schicht entstanden. Zudem präsentiert sich die Bruchfläche im Vergleich zu 100 V (e) rauer.

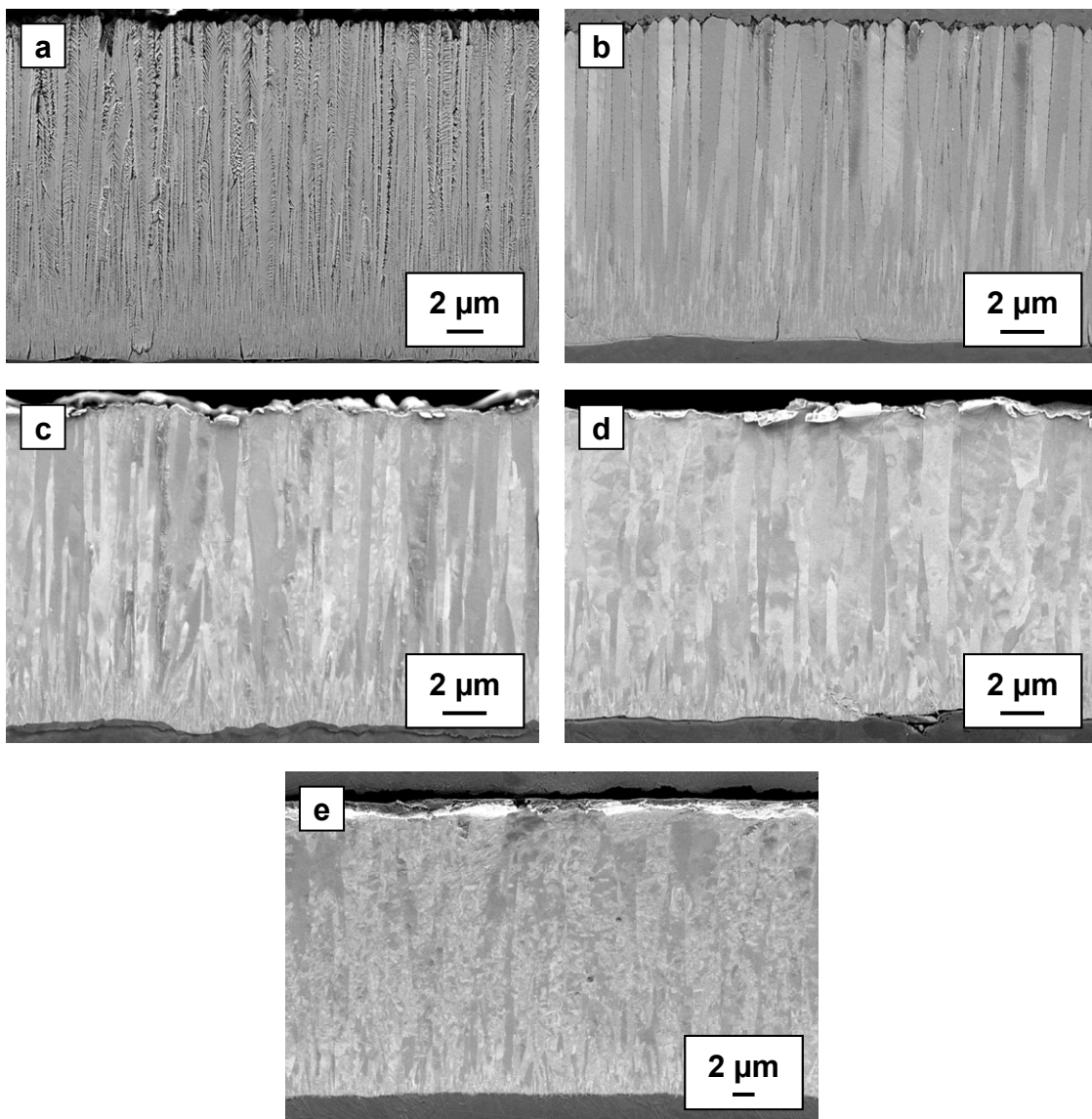


Abb. 4.33: Querschliffe der Wolframschichten mit a) kein Bias, b) 25V, c) 50 V, d) 75 V und e) 100 V. Bei e) lag die Beschichtungsdauer bei 2h

Die Standardmorphologie des Wolframs (Abb. 4.33 a) besteht aus federförmigen Stängeln mit offenen Korngrenzen. Bei 25 V (b) verdichten sich die Stängel und nur noch im oberen Bereich der Schicht sind offene Korngrenzen vorhanden. Ab 50 V hat sich eine dichte Schicht gebildet. Die Stängelstruktur ist aber anhand der unter-

schiedlichen Kontraste im Querschliff noch deutlich zu erkennen (c). Mit einer Bias-Spannung von 70 V (d) verlaufen nur noch wenige Kristallite über die gesamte Schichtdicke und es existieren Bereiche ohne Ausgangspunkt von der Substratoberfläche. Oberhalb von 70 V (e) sind die Kontrastbereich im Vergleich zu den anderen Schichten wesentlich kleiner und zeigen keine klar definierte Form.

Ähnlich wie bei der Substrattemperatur zeigt die Bias-Spannung bei Wolfram im Vergleich zu Titan einen stärkeren Einfluss auf die Beschichtungsrate. Die Rate nimmt kontinuierlich mit der Höhe der Bias-Spannung ab. Das Anlegen einer negativen Bias-Spannung an die Substrate während des Beschichtungsprozesses führt zu einem Bombardement der aufwachsenden Schicht durch Argon-Ionen. Durch Impulsübertragung erhöht sich die Adatom-Beweglichkeit, die Porosität wird reduziert und Schichtmaterial wird in Rauheitstäler umverteilt. Die Bias-Spannung bewirkt zusätzlich ein Abtragen von Oberflächenrauheitsspitzen [Bla74, Dug76]. Dadurch wirken die Oberflächen der Ti- und W-Schichten bei hohen Bias-Spannungen glatter und ebener als die Schicht mit niedrigem Bias, Abb. 4.30 und Abb. 4.31. Außerdem begünstigt die ständige Störung des Schichtwachstums durch den Beschuss der Substratoberfläche mit Ar-Ionen die Neubildung von Keimansatzpunkten [Bla74, Dug76]. Die federförmige Mikrostruktur der Wolfram-Stängel bedeutet eine höhere Anfangsporosität als bei Titan. Durch die Verdichtung der Schicht bzw. durch die Reduzierung der Porosität infolge der genannten Effekte durch den Bias erfolgt die Abnahme der Beschichtungsrate schon bei niedriger Bias-Spannung. Bei Ti sind dagegen die Stängel dicht (Abb. 4.10) und die Porosität liegt nur in Form von Stängelzwischenräumen vor. Die Beschichtungsrate bleibt bis 50 V konstant, da auch die Zwischenräume weiterhin vorhanden sind. Ab dieser Spannung liegen die Ti- und W-Schichten im nahezu dichten Zustand vor, Abb. 4.32 c) und Abb. 4.33 c). Wird die Spannung weiter erhöht, nimmt bei beiden die Rate ab. Durch die hohe Bias-Spannung ist die Energie der auftreffenden Ionen höher als die Oberflächenbindungsenergie der Atome in der anwachsenden Schicht. Es kommt zum Effekt des Wiederabstäubens von bereits abgeschiedenem Targetmaterial von der Substratoberfläche (Resputtering). [Bir04b] konnte dies ebenfalls beim Abscheiden von Ti mittels GFS feststellen. Dort fiel durch den Einsatz einer gepulsten 100 V Bias-Spannung die Rate im Vergleich zur Beschichtung ohne Bias um 28%. Die hohe Bias-Spannung von 200 V sollte durch ein höheres Resputtering zu einem weiteren Rückgang der Rate führen, was in Abb. 4.29 nicht festgestellt werden konnte. Wie an der Bruchfläche der Ti-Schicht (Abb. 4.32 f) zu sehen ist, entstanden zum Teil große Hohlräume im unteren Bereich der Schicht. Die Bildung der Hohlräume reduziert die Dichte der Schicht und erklärt damit die vermeintlich konstante Rate bei 200 V. Aufgrund von Instabilitäten der Anlage zum Zeitpunkt der Experimente erfolgte bei Wolfram kein Beschichtungsversuch mit Bias-Spannungen über 100 V. Aber es kann davon ausgegangen werden, dass,

wie bei Ti, die hohe Bias-Spannung von 200 V auch zu einem Resputtering von bereits abgeschiedenen Targetatomen und zu einer Änderung der Dichte führt.

Innerhalb der Wolframschichten sind Kontrastunterschiede zu sehen, Abb. 4.33. Bis 50 V können die länglichen Kontrastbereiche, die senkrecht zur Substratoberfläche verlaufen, den Stängeln zugeordnet werden. Die Unterschiede ergeben sich vermutlich durch das Anschleifen unterschiedlicher kristallographischer Ausrichtungen bzw. durch die Verdrehung der Kristalle um ihre Längsachse. Die gleichmäßigere Verteilung der Kontraste bei 75 und 100 V (d und e) deutet auf eine Bildung neuer Wachstumskeime hin. Es entstehen keine durchgehenden Kristallite in der Schicht. Die Ti- und W-Stängel wandeln sich aufgrund der veränderten Wachstumsbedingungen zu Körnern um. Die Schichtmorphologie korreliert in Bezug auf das SZM mit den Strukturen der Zone 3, die üblicherweise bei Temperaturen jenseits von $0,7 T/T_m$ zu finden sind. Weiterhin kommt es durch den Bias-Einsatz zu einer Erwärmung des Substrats, siehe Kap. 2.2. Die Substrattemperatur steigt bei Titan von 365°C ohne Bias auf bis zu 430°C bei 200 V Bias an. Bei Wolfram erwärmt sich das Substrat mit 485°C bei 100 V um 55°C mehr als ohne Bias. Da die Schichtmorphologie im Vergleich zu den Temperaturversuchen in Kap. 4.2.4 sich gänzlich unterscheiden (vgl. Abb. 4.23 b und Abb. 4.30 f), kann ein Einfluss der erhöhten Substrattemperatur ausgeschlossen werden.

Allgemein kann festgehalten werden, dass die Wirkung des Bias auf die Ausbildung der Schichtmorphologie und die auftretenden Nebeneffekte durch den Beschuss mit energiereichen Ionen beim GFS und konventionellen Sputtern identisch sind. In Abhängigkeit von der Höhe der Bias-Spannung konnte ein Effekt auf die Rate, auf die Schichtmorphologie und auf die Substrattemperatur festgestellt werden [Fra04, Ber06, Nao91]. Es konnte zudem gezeigt werden, dass der Effekt materialspezifisch ist.

4.2.6 Einfluss durch Substrat-Rotation

Die Untersuchungen zur Beschichtungsrate und Schichtmorphologie an rotierenden Substraten wurden repräsentativ an Titan durchgeführt. Als Prozessparameter wurden die Standardparameter für Ti verwendet. Die Untersuchung erfolgte an zwei verschiedene Rotationsvarianten (Abb. 3. 3) mit zwei unterschiedlichen Umdrehungszahlen. Bei einer Drehzahl von 15 U/min liegen die Beschichtungsraten von der Großkreisrotation und um die Längsachse bei $2,4 \mu\text{m}/\text{h}$. Bei Reduzierung der Umdrehungszahl auf 3 U/min nimmt die Beschichtungsrate für Rotation um die Längsachse leicht zu auf $2,8 \mu\text{m}/\text{h}$, während die für die Großkreisrotation auf $2,1 \mu\text{m}/\text{h}$ abnimmt. Im Vergleich zu stehenden Beschichtungsversuchen mit vergleichbaren Prozessbedingungen wurde eine Rate von $4,9 \mu\text{m}/\text{h}$ bei einem Abstand von 130 mm gemessen, siehe Abb. 4.12. Durch Interpolation ist eine Beschichtungsrate von

5,7 $\mu\text{m}/\text{h}$ bei 120 mm zu erwarten, wo sich die Rotationsachse befindet. Die Position der Achse ist aufgrund des Probentisches vorgegeben. Die Beschichtungsrate nimmt je nach Rotationsversuch zwischen 50% und 63% im Vergleich zur stehenden Beschichtung ab. Bei den hier untersuchten Bedingungen spielen die Rotationsart und Geschwindigkeit nur eine untergeordnete Rolle hinsichtlich der Rate.

Der Effekt auf die Schichtmorphologie in Abhängigkeit der Rotationsbedingungen ist in Abb. 4.34 dargestellt. Die Änderung der Umdrehungszahl von 15 auf 3 U/min zeigt keinen Einfluss auf die Morphologie bei Rotation um die Längsachse, Abb. 4.34 b) und d). Die Oberfläche zeigt schuppen- und nadelförmigen Strukturen. Bei der Großkreisrotation (a) ist neben den genannten Strukturen auch eine Vielzahl von Materialanhäufungen zu finden. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich hierbei um Cluster, die sich bei längerer Flugzeit/-strecke bilden können [Ish96, Ish98]. Diese sind nicht mehr zu finden, wenn das Substrat mit nur 3 U/min rotiert (c) und die Strukturen der zwei Rotationsvarianten unterscheiden sich nur noch geringfügig. Die verlangsamte Rotationsbewegung bewirkt, dass sich die Wachstumsbedingungen an die der stehenden Substrate annähern. Bezüglich der Mikrostrukturen besitzen beide Schichtstrukturen Gemeinsamkeiten zu den Schichten, die mit 130 mm Abstand (Abb. 4.13) oder mit geändertem Druck (Abb. 4.18) abgeschieden worden sind. Aufgrund der niedrigen Beschichtungsrate können sich unterschiedliche kristallographische Orientierungen ausbilden.

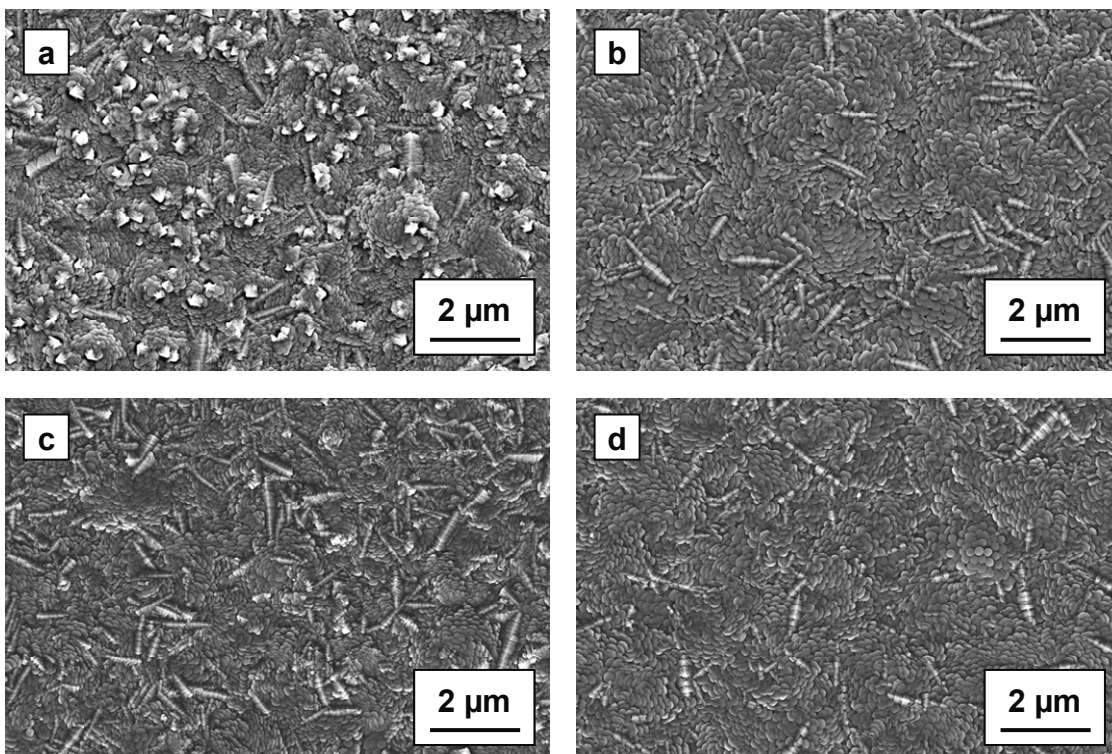


Abb. 4.34: Oberflächenstruktur von Ti mit 15 U/min a) Großkreisrotation und b) Rotation um Längsachse; mit 3 U/min c) Großkreisrotation und d) Rotation um Längsachse

Die Beschichtungsrate durch Rotation der Substrate verringert sich beim GFS deutlich weniger im Vergleich zu anderen PVD-Verfahren. [Ter01] leitete für das EB-PVD mathematisch her, dass durch Rotation der zu beschichtenden Oberfläche sich die Beschichtungsrate um den Faktor $\frac{1}{\pi}$ reduziert. Hier beim GFS konnte in guter Näherung nur eine Halbierung der Rate festgestellt werden. Die strömungsabhängige Schichtabscheidung sorgt dafür, dass die Substratoberfläche, auch wenn sie parallel zur Strömungsrichtung steht oder sich NLOS zur Quelle befindet, beschichtet wird. Dies wird ausführlich in Kap. 4.4 diskutiert. Die Schwerpunkte dieser Arbeit liegen auf der Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter auf die Ausbildung der Schichtmorphologie und auf die Beschichtung von NLOS-Bereichen bei stehenden Substraten. Die Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter bei rotierenden Substraten bietet sich für nachfolgende Studien an.

4.3 Zusammenhang zwischen Prozessparametern, Schichtmorphologie, kristallographischer Vorzugsorientierung und Härte

4.3.1 EDX-Analyse

Zur Beurteilung der Schichtzusammensetzung wurde eine EDX-Analyse durchgeführt. Es soll ausgeschlossen werden, dass durch Einbau von Fremdatomen eine Änderung der Schichtmorphologie verursacht wurde. Allgemein konnten keine Verunreinigungen der Schichten mit Fremdatomen festgestellt werden. Der Argon-Anteil lag bei den Ti- und W-Schichten unter 1 at%. Nur bei der Ti-Schicht mit 200 V Bias-Spannung wurden Bereiche mit einem Gehalt ≥ 1 at% gefunden. Außerdem konnte in der Schicht bis zu 20 at% Fe und bis zu 1,5 at% Cr gemessen werden. Durch die hohe Ar-Ionenenergie wurden Substratatome abgestäubt und mit in die Schicht eingebaut.

4.3.2 Phasenanalyse

4.3.2.1 Titan

Die Diskussion über die Entwicklung der Morphologie der Ti-Schichten infolge der Parametervariation erfolgt auf der Basis der Standardmorphologie des GFS-Titans, Abb. 4.8 a. Da reines Titan verwendet wurde, ist nur die hexagonale α -Phase des Titans im Beugungsdiagramm zu erwarten. Eine Übersicht der Reflexe und deren relativen Intensitäten für regellos orientiertes α -Titan befindet sich in Tab. 4.2. Der $(10\bar{1}1)$ -Reflex bei $40,17^\circ 2\theta$ stellt die Hauptintensität.

Tab. 4.2: Lage und relative Intensität der Reflexe bis $90^\circ 2\theta$ für α -Titan bei $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

hkl	2θ	Rel. Intensität
$(10\bar{1}0)$	35,09	25
(0002)	38,42	30
$(10\bar{1}1)$	40,17	100
$(10\bar{1}2)$	53,00	13
$(11\bar{2}0)$	62,95	11
$(10\bar{1}3)$	70,66	11
$(20\bar{2}0)$	74,16	1
$(11\bar{2}2)$	76,22	9
$(20\bar{2}1)$	77,37	6
(0004)	82,29	1
$(20\bar{2}2)$	86,76	1

Das Ergebnis der Phasenanalyse der Ti-Schichten, die mit unterschiedlicher Targetleistung abgeschieden worden sind, ist in Abb. 4.35 dargestellt.

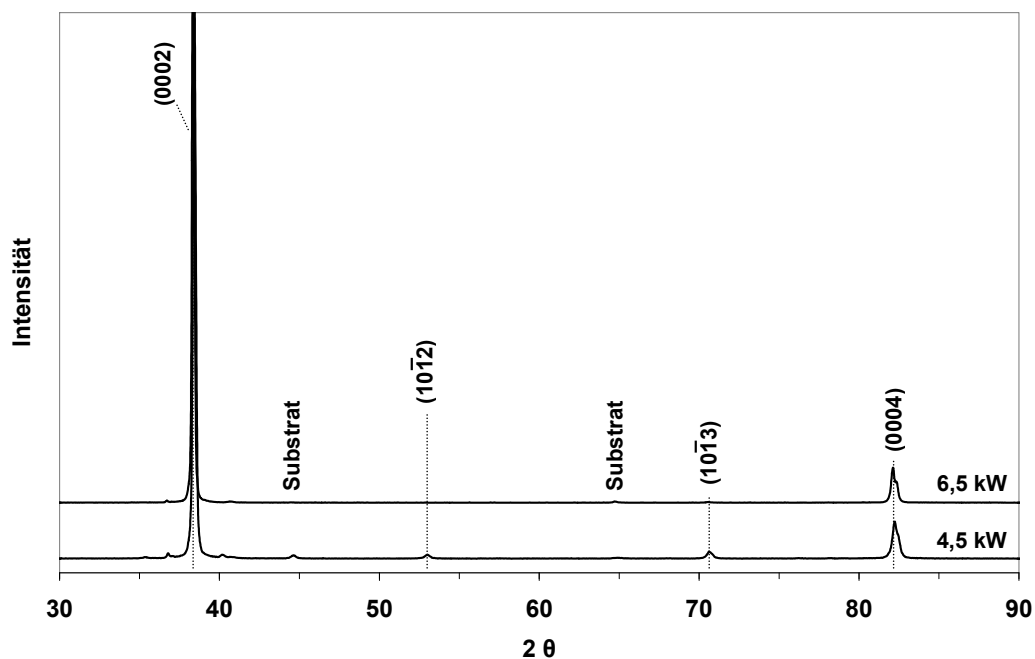


Abb. 4.35: Beugungsdiagramm von Ti in Abhängigkeit der Targetleistung. 4,5 kW Standardleistung

Es wird unabhängig von der Targetleistung ein (0002) -Reflex (Basalebene) mit hoher Intensität gemessen. Neben dem Reflex der (0002) -Ebene bei einer Standardleistung von 4,5 kW (unterer Kurvenverlauf) werden die $(10\bar{1}2)$ - und $(10\bar{1}3)$ -Reflexe

der Pyramidalebene höherer Ordnung des hexagonalen Gitters gemessen. Diese sind nur sehr schwach ausgeprägt. Der (0004)-Reflex wird außer Acht gelassen, da es sich hierbei um den Reflex der Basalebene höherer Ordnung handelt. Bei einer Leistung von 6,5 kW hat die Intensität der $(10\bar{1}2)$ - und $(10\bar{1}3)$ -Reflexe deutlich abgenommen und sie werden im Beugungsdiagramm durch die hohe Intensität des (0002)-Reflexes unterdrückt.

Allgemein kann festgehalten werden, dass die Schichten kristallin aufgebaut sind. Dies wird ermöglicht durch die ausreichende Adatom-Beweglichkeit aufgrund der hohen Substrattemperatur beim GFS. Da ein Großteil der Reflexe der α -Phase bei beiden Schichten im Beugungsdiagramm fehlt, besitzen somit die abgeschiedenen Schichten eine Vorzugsorientierung (Textur) im Kristallwachstum. Sie entsteht aufgrund der hier verwendeten Prozessparameter. Die Adatom-Mobilität ist zwar ausreichend für kristallines Schichtwachstum, aber nicht hoch genug, um die hier auftretenden Abschattungseffekte zu überwinden. Diese dominieren die Schichtausbildung. Um ein Minimum an Oberflächenenergie zu erreichen, wird vorzugsweise die (0002)-Ebene gebildet, da diese die dichtest besetzte Ebene im hexagonalen Kristallgitter ist. Diese Beobachtung stimmt mit denen von [Bir04b] überein. Die dazugehörige Mikrostruktur sind die faserförmigen Stängel mit der ansatzweise hexagonalen Form, Abb. 4.8 a).

Wie Abb. 4.36 zeigt, bewirkt eine Vergrößerung des Abstands zwischen Quelle und Substrat von 90 auf 130 mm, dass der $(10\bar{1}2)$ - und insbesondere der $(10\bar{1}3)$ -Reflex deutlich an Intensität dazu gewinnt. Die Intensität des $(10\bar{1}3)$ -Reflexes ist nur geringfügig schwächer als beim (0002)-Reflex. Es fehlt weiterhin ein Großteil der Reflexe für die α -Phase.

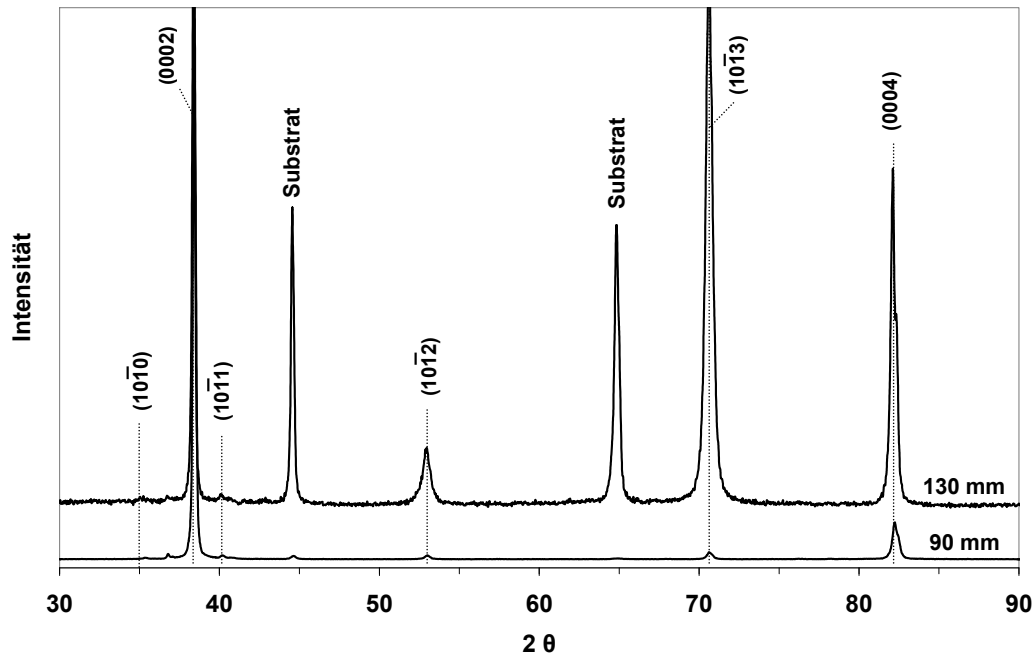


Abb. 4.36: Beugungsdiagramm von Ti in Abhängigkeit des Substratabstands. 90 mm Standardabstand

Der (0002)-Reflex konnte den faserförmigen Stängeln zugeordnet werden. Obwohl bei der Schicht, die bei einem Abstand von 130 mm abgeschieden worden ist, keine Stängel anhand der Bruchfläche sichtbar (Abb. 4.15 b) waren, liegt die Hauptintensität im Beugungsdiagramm bei diesem Reflex. In der Draufsicht bei Abb. 4.13 b) konnte aber die schuppenähnliche Struktur gefunden werden, die durch die Enden der Stängel gebildet wird. Hinsichtlich der Mikrostruktur korrelieren die $(10\bar{1}2)$ - und $(10\bar{1}3)$ -Reflexe mit der Entstehung der nadel- und punktförmigen Strukturen, Abb. 4.13. Die niedrigere Beschichtungsrate und das damit verbundene langsamere Aufwachsen der Schicht bieten ausreichend Zeit, dass sich diese Ebenen ausbilden können, ohne durch die thermodynamisch günstigere, schneller wachsende Basalebene unterdrückt zu werden. Aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der Kristallite zeigt die Bruchfläche eine andere Schichtmorphologie als beim Standard bei Abb. 4.15 a). Die XRD-Analyse der Ti-Schichten, die unter Rotation abgeschieden worden sind, zeigt eine hohe Übereinstimmung mit dem Beugungsdiagramm für die Schicht mit vergrößertem Substratabstand. Die Schichten gleichen sich somit nicht nur von der Morphologie (Abb. 4.34), sondern auch in der kristallographischen Orientierung. Daher wird auf eine Darstellung verzichtet.

Wie anhand Abb. 4.37 zu sehen ist, bewirkt die Variation des Drucks eine Änderung der Intensitäten der (0002)-, $(10\bar{1}2)$ - und $(10\bar{1}3)$ -Reflexe. Die höchste Intensität der $(10\bar{1}2)$ - und $(10\bar{1}3)$ -Reflexe weist die unter einem Druck von 0,31 mbar abgeschiedene Schicht auf. Mit steigendem Druck nimmt ihre Intensität ab und beide erreichen bei 0,47 mbar ihr Minimum. Wird der Druck darüber hinaus weiter erhöht, kann im

Beugungsdiagramm ein Wiederanstieg der Intensität der $(10\bar{1}2)$ - und $(10\bar{1}3)$ -Reflexe beobachtet werden.

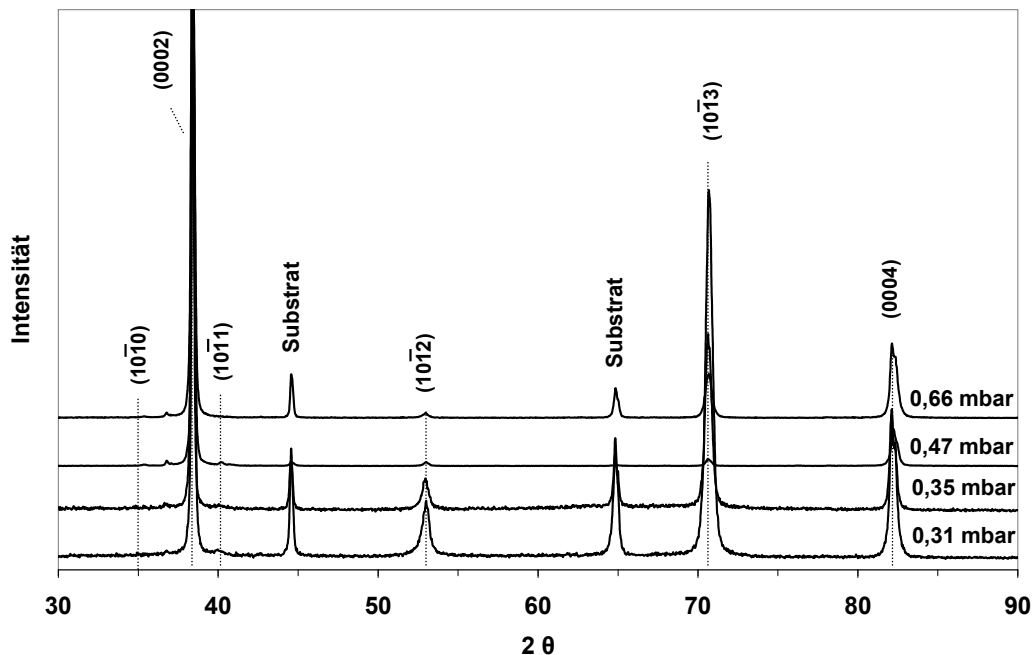


Abb. 4.37: Beugungsdiagramm von Ti in Abhängigkeit des Kammerdrucks. 0,47 mbar Standarddruck

Im Vergleich zu den anderen Drücken konnte bei einem Druck von 0,31 mbar in der Draufsicht der Schicht die größte Anzahl an nadel- und punktförmigen Strukturen gefunden werden, Abb. 4.18 a). Hier wurde auch vergleichsweise die höchste Intensität der $(10\bar{1}2)$ - und $(10\bar{1}3)$ -Reflexe gemessen. Dabei handelt es sich um Kristallite, die bevorzugt mit der Pyramidalebene parallel zur Substratoberfläche wachsen. Bezüglich der Schichtmorphologie zeigt sich hier, dass die Schichten, die mit 130 mm bzw. mit geändertem Druck abgeschieden worden sind, (vgl. Abb. 4.13 b und Abb. 4.18 a und c), sich von der Morphologie und von der kristallographischen Orientierung gleichen. Abb. 4.38 zeigt schematisch den erstmals beschriebenen Zusammenhang zwischen Schichtmorphologie und kristallographischer Orientierung bei Ti-Schichten, die mittels GFS abgeschieden worden sind. Die hexagonal geformten Stängel entsprechen dem (0002) -Reflex der Basalebene im Beugungsdiagramm und entstehen unabhängig von der Targetleistung (a). Wird der Druck erhöht bzw. gesenkt, der Substratabstand vergrößert oder die Probe rotiert, bilden sich nadelförmige Mikrostrukturen, die den $(10\bar{1}2)$ - und $(10\bar{1}3)$ -Reflexe der Pyramidalebene zugeordnet werden können (b).

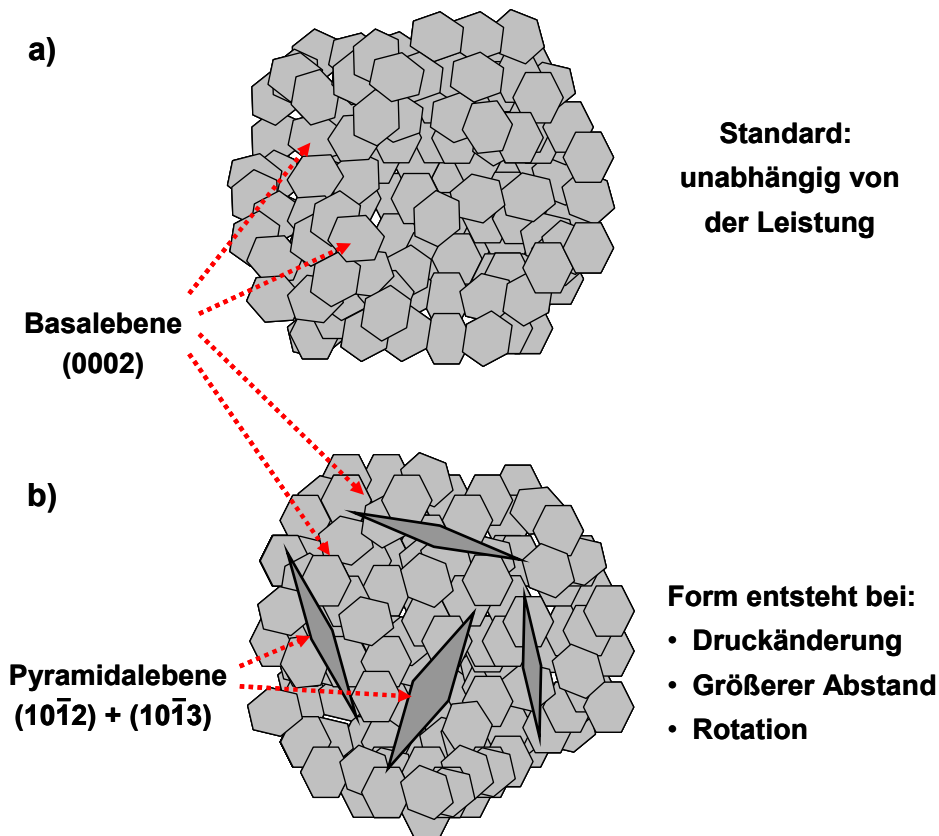


Abb. 4.38: Schematische Darstellung der parallel zur Substratoberfläche wachsenden Mikrostrukturen mit der dazugehörigen kristallographischen Kristallorientierung bei Titan

Unabhängig von der Höhe der eingestellten Substrattemperatur während der Beschichtung ist ein ausgeprägter (0002)-Reflex zu finden, Abb. 4.39. Die Intensität der (1012)- und (1013)-Reflexe, die bei einer Substrattemperatur von 365°C ohne Heizleistung gemessen werden, nimmt mit steigender Temperatur ab. Bei 590°C tritt der (1011)-Reflex mit einer deutlich messbaren Intensität auf. Zusätzlich können mit einer sehr geringen Intensität die (1010)-, (1120)-, (2021)-Reflexe im Beugungsdiagramm festgestellt werden.

Die höhere Substrattemperatur während der Abscheidung bewirkte eine höhere Beweglichkeit der Adatome [Mes84, Mov84, Tho74]. Es kam zu einem Anwachsen des Stängeldurchmessers, Abb. 4.23. Schon ein Temperaturanstieg von 55°C von 365 auf 420°C ließ die Stängel deutlich in ihrer Größe wachsen. Ausgehend von der äußeren Gestalt entstanden ab einer Temperatur von 540°C hexagonal-prismatisch geformte Kristallite, deren Basalebenen sich parallel zur Substratoberfläche befanden. Dadurch kann im Beugungsdiagramm weiterhin der (0002)-Reflex mit einer hohen Intensität gefunden werden. Bei der Substrattemperatur von 590°C tritt vermutlich aufgrund der pyramidalen Basis der Stängel (siehe Abb. 4.23 d) der (1011)-Reflex mit niedriger Intensität im Beugungsdiagramm auf. Die Ebenen bilden die kuppelförmigen Enden der Kristalle. Wie in Abb. 4.39 gezeigt wurde, führt eine Ände-

zung der Substrattemperatur beim Beschichten nur zu einer Veränderung der Schichtmorphologie. Die kristallographische Vorzugsorientierung bleibt unbeeinflusst.

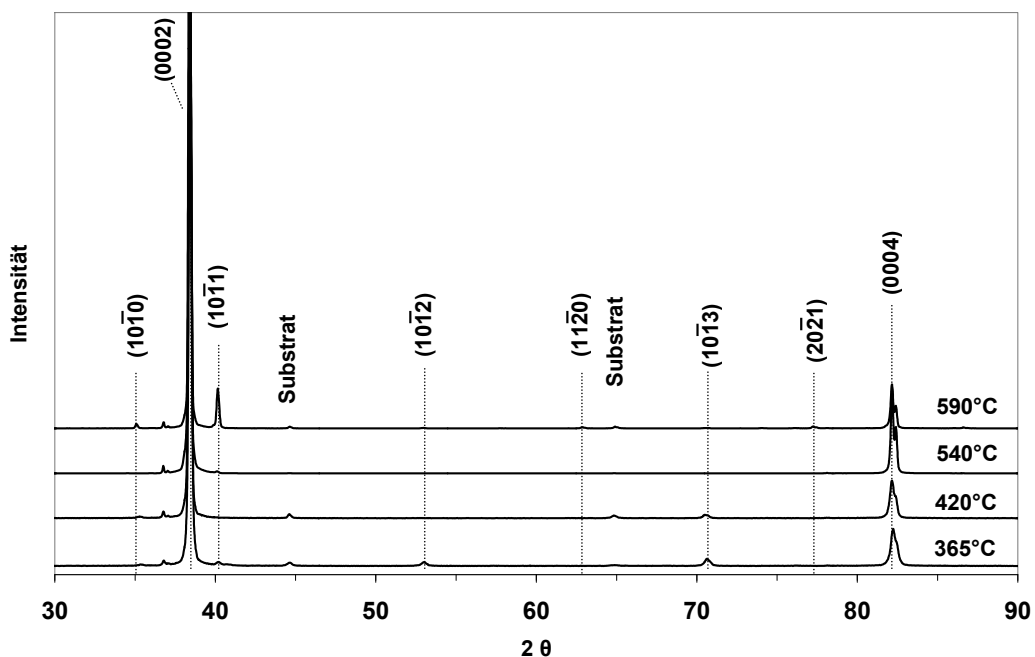


Abb. 4.39: Beugungsdiagramm von Ti in Abhängigkeit der Substrattemperatur während der Abscheidung. Ohne Temperaturunterstützung (= 365°C) Standard

Der gezeigte Zusammenhang zwischen kristallographischer Orientierung und Substrattemperatur steht im Kontrast zu den mit einer DC-Magnetron-Sputterquelle erzielten Ergebnissen von [Son04]. Zwar führte eine Erhöhung der Substrattemperatur bis 320°C auch zu einer Ausprägung des (0002)-Reflexes, aber ab höheren Temperaturen nimmt die Intensität ab und es bildete sich verstärkt die (10 $\bar{1}$ 1)-Ebene aus. Die Unterschiede sind wahrscheinlich auf den Einsatz der Magnetron-Sputterquelle und die Prozessführung zurückzuführen. Die Quelle wurde mit einer Leistung von 0,7 kW betrieben. Die Beschichtungsdauer lag bei 10 min. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Beschichtungsraten niedrig und die untersuchten Schichten weniger als 1 μm dick waren. Eine selektive Wachstumsauslese konnte somit nicht stattfinden.

Um eine Übersichtbarkeit der Kurvenverläufe der Beugungsdiagramme der unter Bias abgeschiedenen Schichten zu gewährleisten, wurden diese in zwei Abbildungen aufgeteilt. Abb. 4.40 präsentiert die Ergebnisse von 0 (Standard) bis 75 V. In der nachfolgenden Abb. 4.41 sind die Ergebnisse bis 200 V dargestellt.

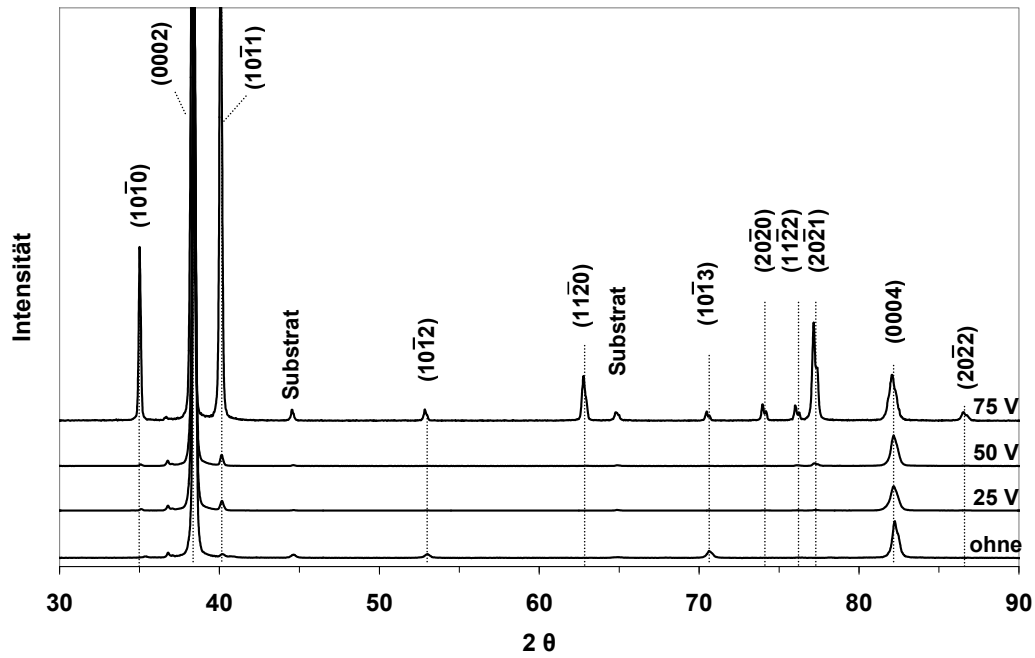


Abb. 4.40: Beugungsdiagramm von Ti in Abhängigkeit der Bias-Spannung bis 75 V. Ohne Bias-Spannung Standard

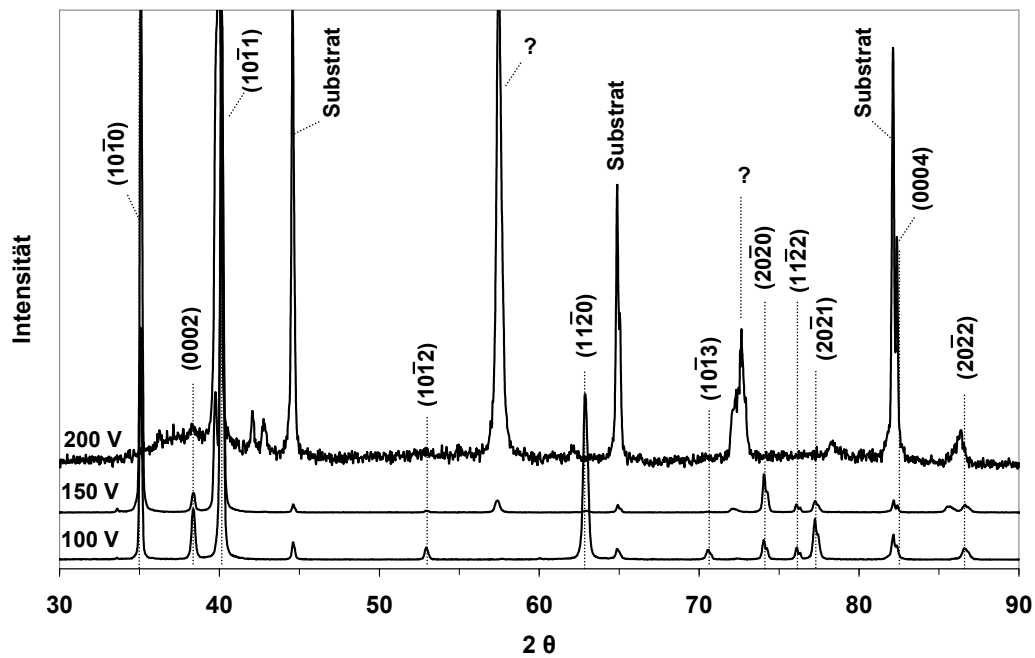


Abb. 4.41: Beugungsdiagramm von Ti in Abhängigkeit der Bias-Spannung von 100 bis 200 V

Auffallend ist, dass durch das Anlegen einer niedrigen Bias-Spannung von 25 oder 50 V der (0002)-Reflex weiterhin die Hauptintensität stellt, obwohl die Mikrostruktur der Schichten sich deutlich verändert hat. Erst ab 75 V, wo die Stängelstruktur durch ein körniges Gefüge ersetzt wurde, tauchen im Bereich von 30 bis $90^\circ 2\theta$ sämtliche Reflexe des α -Titans auf. Die Intensitäten entsprechen aber nicht der Verteilung nach Tab. 4.2. Die Basalebene weist noch die höchste Intensität auf, aber der $(10\bar{1}1)$ -Reflex (Pyramidalebene; 1. Ordnung) besitzt die zweithöchste Intensität, gefolgt vom

$(10\bar{1}0)$ -Reflex (Prismenebene; 1. Ordnung). Wie am Beugungsdiagramm und an der Schichtmorphologie zu sehen ist, führt somit eine Bias-Spannung von 75 V zu einem regelloseren orientierten Schichtwachstum.

Wird nun die Bias-Spannung weiter erhöht, nimmt die Intensität des (0002) -Reflex weiter ab, Abb. 4.41. An den Reflexen der $(10\bar{1}0)$ und $(10\bar{1}1)$ -Ebenen kann eine weitere Zunahme der Intensität verzeichnet werden. Dies korreliert mit den Beobachtungen von [Bir04] überein. Ab 150 V Bias beginnen sich Reflexe bei $57,5$ und $72,7^\circ 2\theta$ zu bilden, die nicht der α -Titan-Phase oder dem Substrat zugeordnet werden können. Die Intensität der Reflexe nimmt mit steigender Bias-Spannung zu. Bei 200 V liegt die Intensität des Reflexes bei $57,5^\circ 2\theta$ auf einem Niveau mit dem Ti-Hauptreflex bei $40,17^\circ 2\theta$. Dies bestätigt die EDX-Messung, dass aufgrund der hohen Bias-Spannung Material vom Substrat abgestäubt wird. Das dann atomar vorliegende Fe bzw. Cr kontaminiert die Ti-Schicht und bildet mit den Ti-Atomen eine intermetallische Phase aus. Wie in Abb. 4.32 zu sehen ist, führt die hohe Bias-Spannung auch zu Porenbildung und besitzt daher keine anwendungstechnische Relevanz mehr. Beim GFS-Beschichten unter Bias ist der $(10\bar{1}0)$ -Reflex von Bedeutung [Bir04]. Dies wird durch die nachfolgende Texturanalyse bestätigt, Kap. 4.3.3.1. Mit der Höhe der verwendeten Spannung änderte sich nicht nur die kristallographische Ausbildung, auch verschiedene Schichtmorphologien wurden erzeugt.

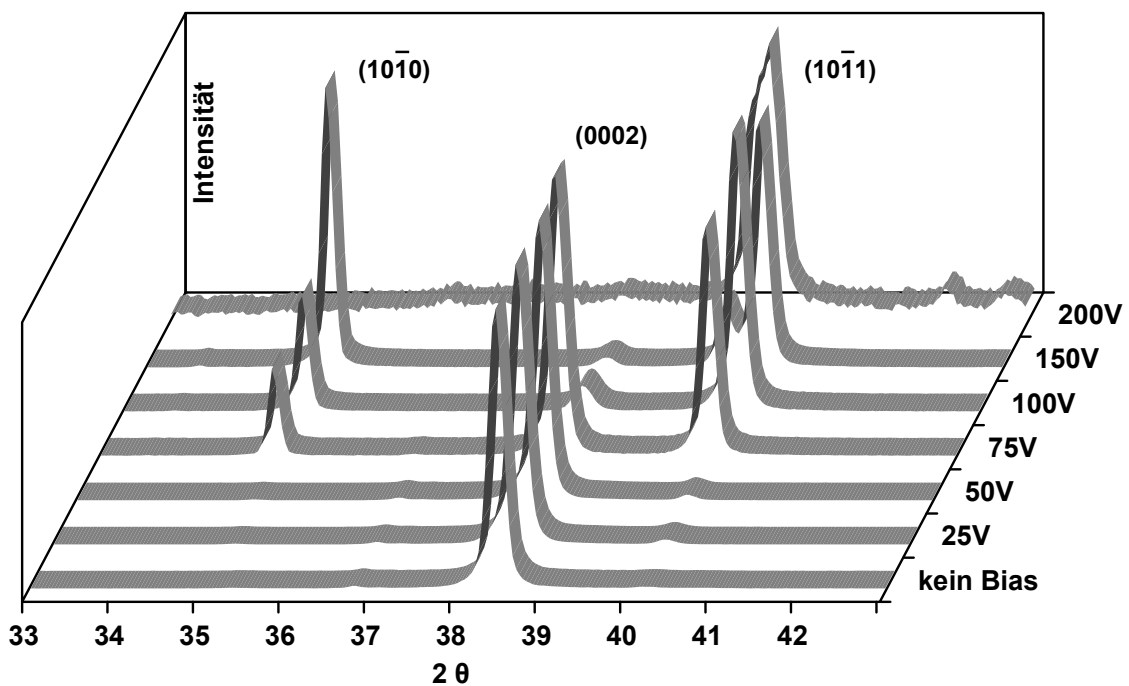


Abb. 4.42: Entwicklung der $(10\bar{1}0)$ -, (0002) - und $(10\bar{1}1)$ -Reflexe bei Ti als Funktion der Bias-Spannung

Abb. 4.42 zeigt zusammenfassend am Beispiel der $(10\bar{1}0)$ -, $(10\bar{1}1)$ - und (0002) -Reflexe die Wirkung der Bias-Spannung auf die Orientierung der aufwachsenden Kristallite in den Ti-Schichten. Die Wirkung des Bias auf die Ti-Mikrostruktur ist sehr unterschiedlich und variiert mit der Höhe der angelegten Spannung. Bis 50 V wird, wie bei der Temperaturerhöhung, eine Verschärfung der Fasertextur festgestellt. Die Schicht verdichtet und grobkörnige Strukturen bilden sich. Ab 75 V bildet sich eine komplett dichte Schicht mit grobkörnigem Gefüge und eine Abnahme der Intensität des (0002) -Reflexes kann festgestellt werden. Bei dieser Spannung und bei 100 V wird eine regellosere Kristallorientierung beobachtet. Bei 150 V Bias-Spannung bildet sich eine neuorientierte Fasertextur in $\langle 10.0 \rangle$ -Richtung. Bei 200 V zeigt sich nur noch ein ausgeprägter $(10\bar{1}1)$ -Reflex. Der $(10\bar{1}0)$ -Reflex wird nicht mehr gemessen. Die hohe Bias-Spannung hat zu einer Verunreinigung der Ti-Schicht durch abgestäubte Substratome geführt. Es bildet sich eine intermetallische Phase aus. Weiterhin kann allgemein festgehalten werden, dass unter Standardbedingungen (4,5 kW, 0,47 mbar bei 4,5 slm Ar und 90 mm Abstand) faserförmigen Kristallite mit einem Durchmesser < 500 nm stehen. Ihre Form kann dem Zone T-Typ des Strukturzonenmodells von Thornton zugeordnet werden. Sie weisen eine Fasertextur in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung auf. Wurde die Temperatur auf 540°C ($0,42 T/T_m$) erhöht, wachsen die Fasern zu $1 \mu\text{m}$ großen hexagonal-prismatisch geformten Stängeln mit offenen Korngrenzen. Die Vorzugsorientierung in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung verstärkt sich deutlich.

4.3.2.2 Wolfram

Wie anhand der XRD-Messung an den Ti-Schichten zu sehen war, wird die Mikrostruktur und damit auch die kristallographische Ausbildung der Schicht unterschiedlich stark von den Prozessparametern beeinflusst. Dabei zeigten die eingestellte Substrattemperatur und die angelegte Bias-Spannung einen signifikanten Einfluss auf die Schichtbildung. Daher werden im Nachfolgenden nur die Untersuchungsergebnisse zu den beiden genannten Prozessparametern vorgestellt. Unabhängig von der Prozessvariation wurden stets kristalline Wolframschichten gefunden. Zur Orientierung ist in Tab. 4.3 die Lage und relative Intensität der Reflexe für regellos orientiertes, polykristallines Wolfram bis zu einem 2θ -Winkel von 120° angegeben. Der Hauptreflex liegt bei $40,26^\circ 2\theta$ für die $\{110\}$ -Ebene.

Tab. 4.3: Lage und relative Intensität der Reflexe bis $120^\circ 2\theta$ für Wolfram bei $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung
[Las99]

hkl	2θ	Rel. Intensität
110	40,26	100
200	58,25	15
211	73,18	23
220	86,99	8
310	100,63	11
222	114,92	4

Wie in Abb. 4.43 zu erkennen ist, zeigt die Standardmorphologie einen dominanten $\{110\}$ -Reflex und die dazugehörigen Ebene höherer Ordnung. Da keine weiteren Reflexe auftauchen, wächst die Schicht mit einer klaren $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Kristalle. Wird nun die Substrattemperatur während der Beschichtung von 430°C auf 540°C erhöht, führt dies zu einer Umwandlung der Vorzugsorientierung der Kristalle (siehe oberen Kurvenverlauf). Der $\{110\}$ -Reflex wird nur noch mit einer sehr niedrigen Intensität erfasst und es zeigt sich ein dominierender $\{222\}$ -Reflex im Beugungsdiagramm. Die Erhöhung der Substrattemperatur während der Abscheidung hatte zur Folge, dass sich die Federstruktur der Standardmorphologie des Wolframs in einen faserförmigen Aufbau mit Ansätzen von Federarmen umgeformt hat. Die Änderung spiegelt sich in den unterschiedlichen Kurvenverläufen der Beugungsdiagramme wider.

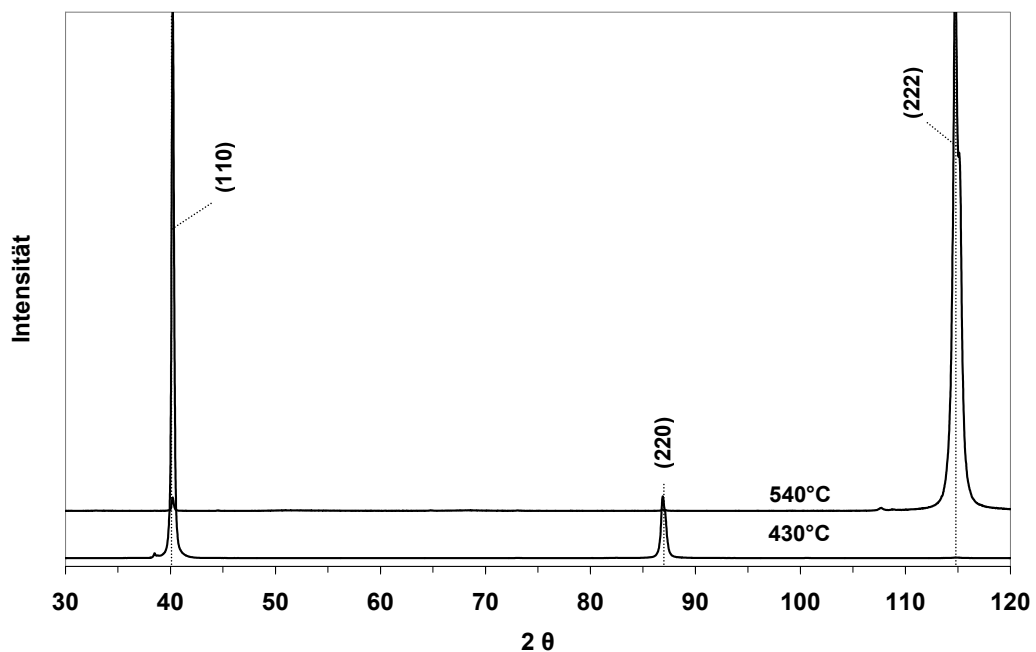


Abb. 4.43: Beugungsdiagramm von W in Abhängigkeit der Substrattemperatur während der Abscheidung. Ohne Temperaturunterstützung (= 430°C) Standard

Die Veränderung der Kristallstruktur infolge der Bias-Spannung ist in den Abb. 4.44 und Abb. 4.45 festgehalten.

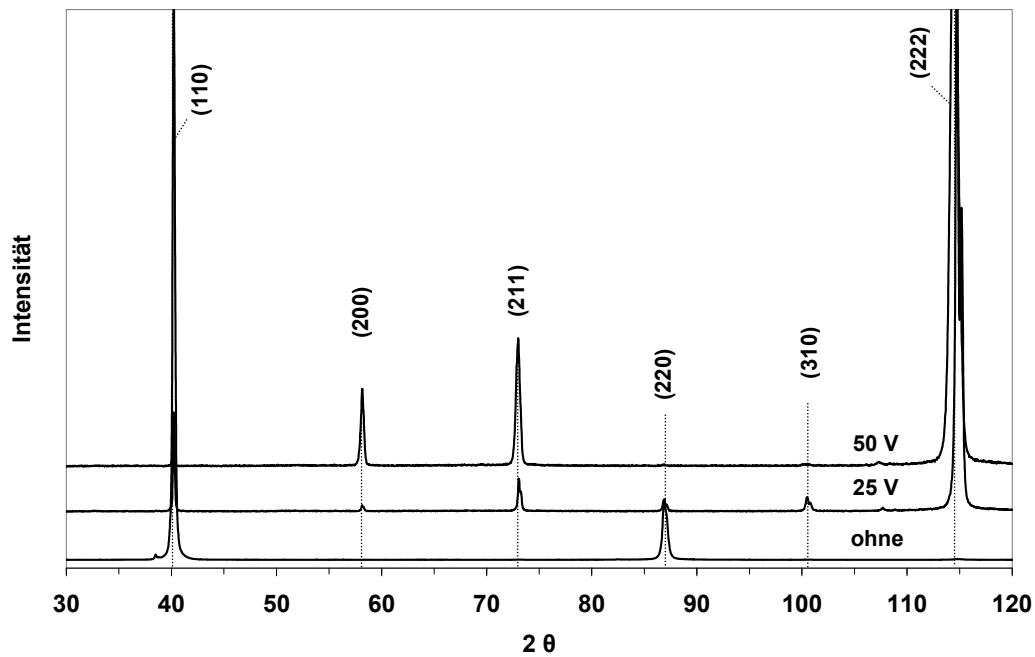


Abb. 4.44: Beugungsdiagramm von W in Abhängigkeit der Bias-Spannung bis 50 V. Ohne Bias-Spannung Standard

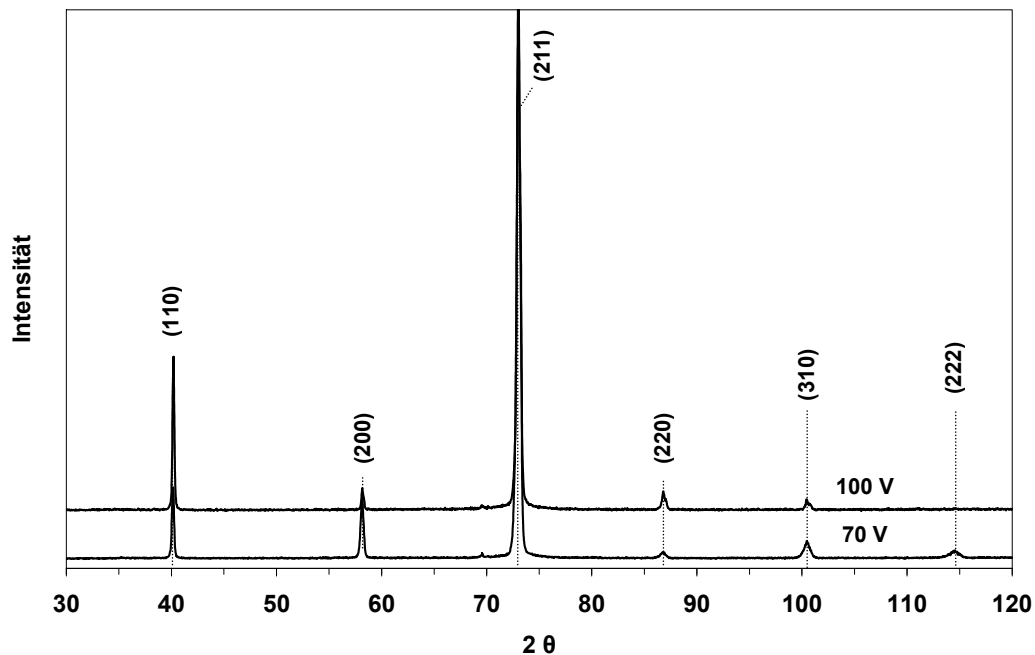


Abb. 4.45: Beugungsdiagramm von W in Abhängigkeit der Bias-Spannung von 70 bis 100 V

Generell wird beobachtet, dass mit zunehmender Bias-Spannung mehr Reflexe im Beugungsdiagramm auftreten. Der Effekt der Bias-Spannung führt dabei zu einer mehrfachen Änderung der kristallographischen Ausrichtung. Eine Spannung bis 50 V wirkt ähnlich wie eine Temperaturerhöhung. Der {222}-Reflex stellt die Hauptintensität

tät. Weitere Gitterebenen bilden sich aus und können mit einer leichten Intensität im Beugungsdiagramm nachgewiesen werden, Abb. 4.44. Dies ändert sich bei 70 V. Dort liegt die Hauptintensität auf dem {211}-Reflex, Abb. 4.45. Der {222}-Reflex ist auf ein Minimum zurückgegangen. Es kann weiterhin eine regellosere Orientierung bzw. schwache Vorzugsorientierung der Kristalle in der Schicht festgestellt werden, da sämtliche Reflexe für polykristallines Wolfram auftreten. Die gemessenen Intensitäten stimmen aber nicht mit der Intensitätsverteilung aus Tab. 4.3 überein. Wird die Spannung auf 100 V erhöht, festigt sich die Vorzugsorientierung der {211}-Ebene. Abb. 4.46 zeigt in einer Zusammenfassung die unterschiedliche Entwicklung der {211}- und {222}-Reflexe bedingt durch die Bias-Spannung. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass bei einer Bias-Spannung von 50 V der {222}-Reflex an Breite gewinnt und sich seine Lage verschiebt. Ein breiter Reflex weist auf einen kleinen mittleren Kristalldurchmesser hin [Sche18]. Die ständige Erschaffung von Keimen durch das Ionen-Bombardement verhindert das Anwachsen zu großen Kristalliten. Dies war sichtbar an den Querschliffen, siehe Abb. 4.33. Die Reflexverschiebung entsteht durch Gitterverzerrungen in Folge von Eigenspannungen in der Schicht. Eine Verzerrung durch Einbau von Fremdatomen kann durch die EDX-Analyse aus Kap. 4.3.1 ausgeschlossen werden.

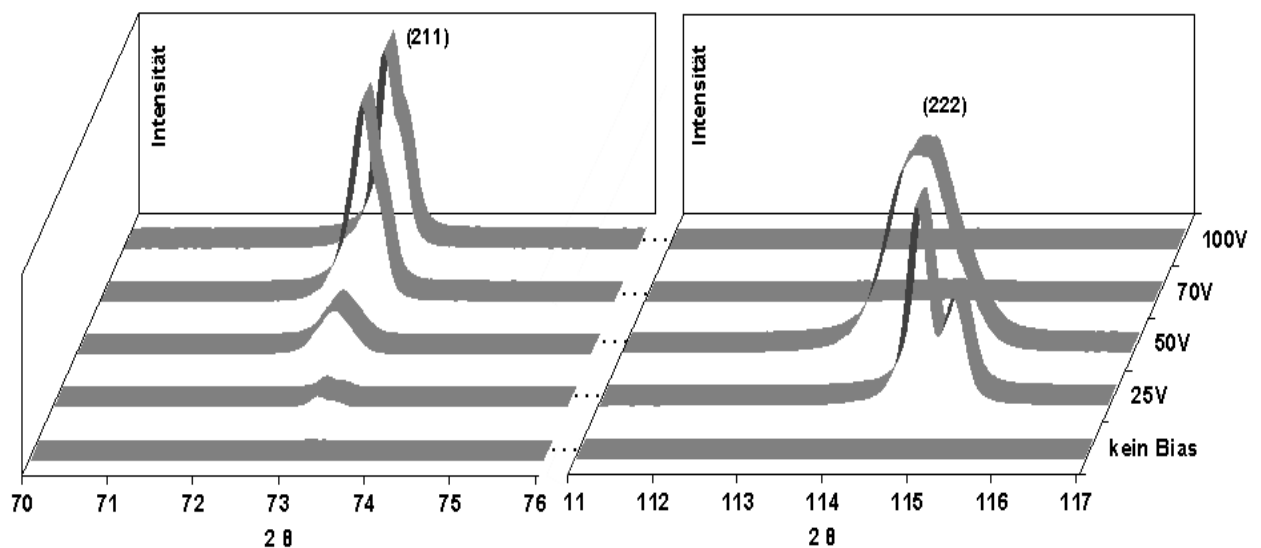


Abb. 4.46: Entwicklung der {211}- und {222}-Reflexe von W als Funktion der Bias-Spannung

Über die Wolframabscheidung konnten folgende allgemeine Erkenntnisse gewonnen werden. Die Standardparameter (4,5 kW, 0,56 mbar bei 5,5 slm Ar und 90 mm Abstand) führen zu einer Stängelbildung mit einer federförmigen Unterstruktur und offenen Korngrenzen. Ihre Form entspricht dem Zone 1-Typ des Strukturzonenmodells von Thornton. Eine Fasertextur in $\langle 110 \rangle$ -Richtung konnte nachgewiesen werden. Die Temperatursteigerung auf 540°C bewirkt, dass die Stängel sich in $\langle 111 \rangle$ -Richtung orientieren. Wie bei Titan bewirkt die Bias-Spannung einen unterschiedli-

chen Effekt auf die W-Mikrostruktur. Eine Bias-Spannung von bis zu 50 V sorgt für den gleichen Effekt wie die Temperatur, obwohl die Mikrostrukturen sich unterscheiden. Ab 70 V wächst die Schicht dicht zusammen und regellos orientierter auf. Eine weitere Erhöhung der Bias-Spannung führt zu einer erneuten Umwandlung der Textur in $\langle 211 \rangle$ -Richtung.

4.3.3 Texturanalyse

Um die Ausprägung und den Schärfegrad der kristallographischen Vorzugsorientierung zu bestimmen, wurde an den Titan- und Wolframschichten eine röntgenographische Texturanalyse durchgeführt. Zur Diskussion werden nur die Ergebnisse derjenigen Prozessparameter herangezogen, bei denen sich deutlich eine Änderung der Mikrostruktur und der kristallographischen Ausbildung abgezeichnet hat. Die Charakterisierung der Schichtmorphologie und die Röntgenbeugung haben die Substrattemperatur und die Bias-Spannung als die Parameter mit dem stärksten Einfluss auf das Schichtsystem identifiziert. Sowohl bei der Schicht mit einer Substrattemperatur von 420°C, als auch bei den Schichten mit geänderter Targetleistung, geändertem Substratabstand, variiertem Druck oder rotierend beschichtet zeigte die Texturanalyse trotz der unterschiedlichen Ergebnisse der Röntgenbeugung aus Kap. 4.3.2 keine signifikanten Unterschiede zur Standardschicht.

Die gestrichelte Linie bei den Polfiguren zeigt den gemessenen maximalen Kippwinkel von $75^\circ\psi$, da es sich hierbei um unvollständige Polfiguren handelt. Der äußere Kreis mit der durchgezogenen Linie steht für einen Kippwinkel von 90° -Winkel. Ein Winkel von 0° entspricht der Senkrechten auf die Substratoberfläche und somit dem Einfallswinkel der Gasströmung.

4.3.3.1 Titan

Zur Beurteilung der kristallographischen Vorzugsorientierung wurden jeweils drei unabhängige Polfiguren von den Ti-Schichten aufgenommen. Abb. 4.47 zeigt im Vergleich die Polfiguren für die (0002)-, $(10\bar{1}0)$ - und $(10\bar{1}1)$ -Ebenen der Schichten, die unter Standardbedingungen bzw. bei erhöhter Substrattemperatur abgeschieden worden sind. Im oberen Bereich der Abbildung befindet sich die farbige Zahlenskala der Höhenlinien, die die Poldichte wiedergeben. Sie ist für alle weiteren gezeigten Polfiguren identisch.

Unter Standardbedingungen (Abb. 4.47, Standard) wachsen die Kristallite bevorzugt in Richtung der Basalebene. Es handelt sich dabei um eine Fasertextur. Die Ausprägung ist aber nicht einheitlich, da eine gewisse Streuung in der Ausrichtung der Kristallite zu erkennen ist. Eine Verkippung von bis zu 30° wird gefunden. Verglichen

mit der Standardschicht wird durch eine Temperatur von 540°C eine 10-fach höhere Poldichte im Zentrum der (0002)-Polfigur aufgenommen, Abb. 4.47 mittlere Spalte. Die Kristallite sind mit einem Winkel von 10° nur leicht aus der Senkrechten verkippt. Wie anhand der (10 $\bar{1}$ 1)-Polfiguren zu sehen ist, bildet die Pyramidalebene eine gleichmäßige Ring-Intensität aus. In der Prismenebene kann eine leicht höhere Poldichte im Bereich des Zentrums beobachtet werden. Bei 590°C nimmt die Stärke der Fasertextur im Vergleich zur 540°C ab und die Verkipfung der Kristallite nimmt wieder zu, Abb. 4.47 rechte Spalte. Die gemessene Poldichte der Basalebene ist aber noch doppelt so hoch als beim Standard. Während die Pyramidalebene eine Ring-Intensität ausbildet, zeigt die Prismenebene wie bei 540°C eine leicht erhöhte Poldichte im Zentrum. Zusätzlich wird ein breiter Ring mit einer Dichte ≤ 1 gemessen.

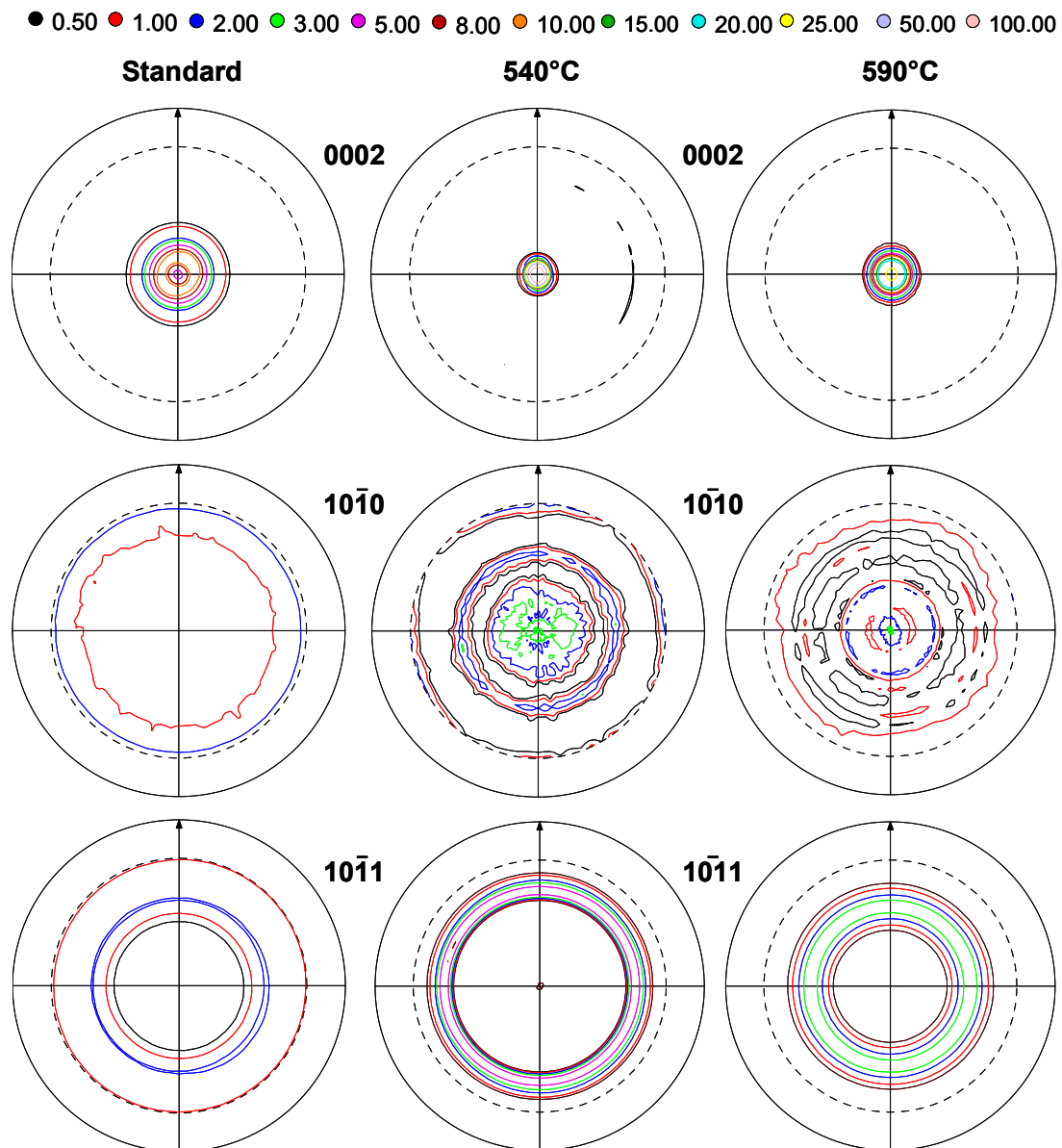


Abb. 4.47: (0002)-, (10 $\bar{1}$ 0) - und (10 $\bar{1}$ 1) -Polfiguren der Ti-Schichten. Von links nach rechts: Standard, 540°C und 590°C

Die hohe Intensität des (0002)-Reflexes für die jeweilige Temperatur und das Fehlen von anderen Reflexen der α -Titanphase im Beugungsdiagramm in Abb. 4.39 ließen auf eine Vorzugsorientierung der Kristalle schließen. Das Ergebnis der Texturanalyse zeigte eindeutig eine Fasertextur. Dies war zu erwarten, da die gerichtete Abscheidung aus der Gasphase eine Texturbildung der Schicht hervorruft [Don98]. Die Zufuhr von thermischer Energie sorgte für eine Erweiterung des Bewegungsradius der Adatome. Die faserförmigen Stängel wandelten sich in hexagonal geformte Kristallite um, deren Basalebene sich parallel zur Substratoberfläche befindet, Abb. 4.23 c) und d). Sie wirken in ihrer Gesamtheit wie ein Einkristall. Dies führt zu der Verschärfung der Fasertexturausbildung und zu einer fast senkrechten Ausrichtung der Kristallite, obwohl die Schichtmorphologie sich verändert hat. Die Ausbildung einer Ringintensität deutet auf eine rotationssymmetrische Verteilung der Kristallite um ihre Längsachse hin.

Wie in Abb. 4.48 zu erkennen ist, begünstigt eine Bias-Spannung von 25 oder 50 V ebenfalls die Ausbildung der (0002)-Fasertextur. Eine hohe Poldichte von 100 wird in der Basalebene gemessen und die Verkippung der Kristallite fällt im Vergleich zum Standard geringer aus. Mit der schrittweisen Erhöhung der Bias-Spannung auf 75 V sind zwei Veränderungen feststellbar. Die Fasertextur in der (0002)-Ebene ist zwar noch vorhanden, hat aber deutlich an Intensität abgenommen und zu höheren Kippungswinkel ψ kann eine Ringverteilung von niedriger Intensität festgestellt werden. Im Zentrum der $(10\bar{1}0)$ -Polfigur ist eine Zunahme der Poldichte zu sehen. Die Ringintensität in der $(10\bar{1}1)$ -Polfigur, die bei niedrigeren Spannungen noch zu sehen war, wird nicht mehr gefunden, sondern eine leicht erhöhte Intensität im Zentrum.

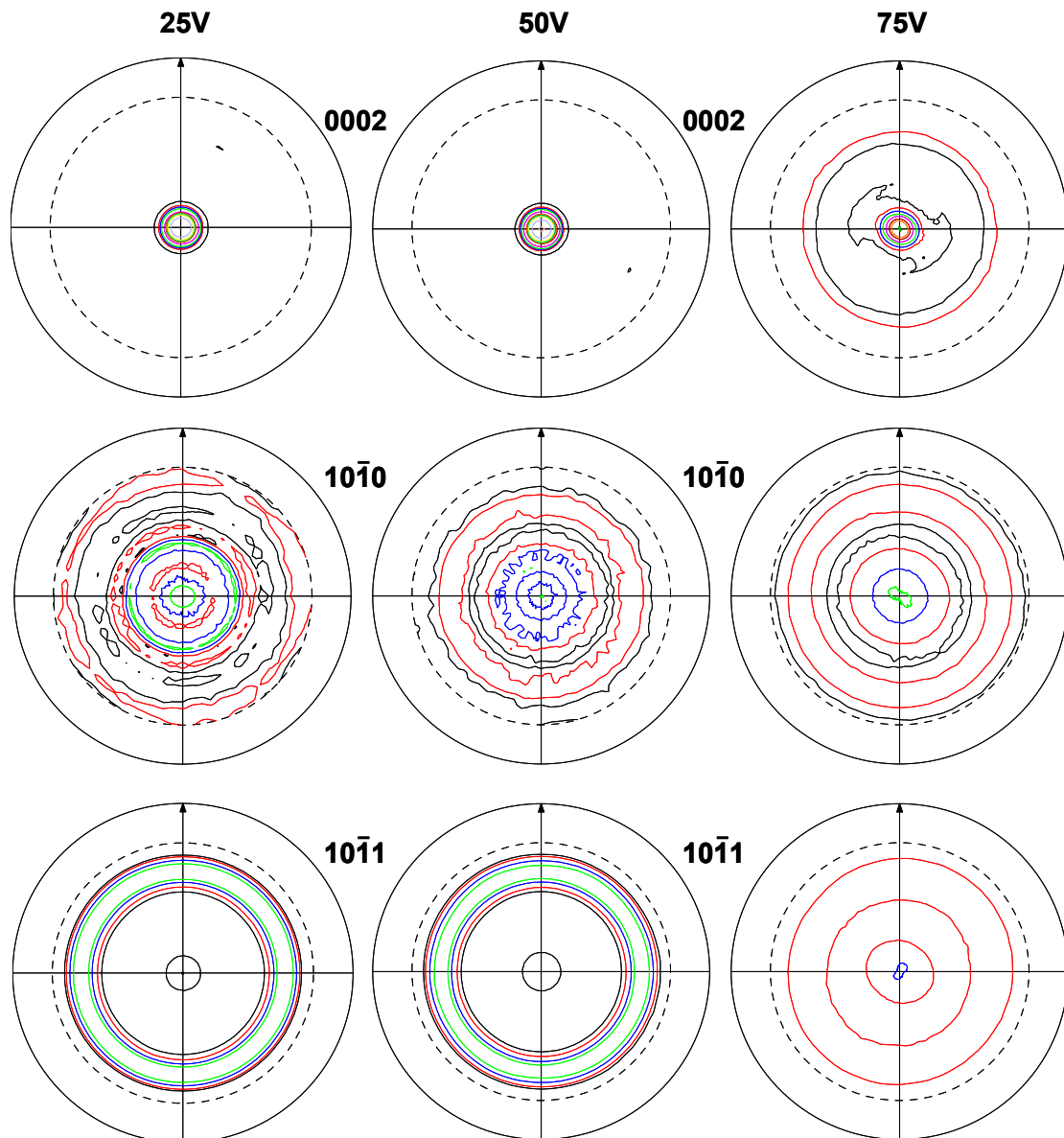


Abb. 4.48: (0002)-, (10 $\bar{1}0$) - und (10 $\bar{1}1$) -Polfiguren der Ti-Schichten. Von links nach rechts:
25 V, 50 V und 75 V

Dieser Trend der Neuorientierung kann weiterhin beobachtet werden, wenn die Bias-Spannung erhöht wird, Abb. 4.49. Während die Kristallite bei Spannungen bis 75 V bevorzugt mit der Basalebene parallel zur Substratoberfläche wachsen, ist ab 100 V nur noch eine geringe Poldichte von 1 im Zentrum der Polfigur zu verzeichnen. Die Polfiguren (Abb. 4.49, mittlere Spalte) für 150 V zeigen eine Ringverteilung in der Basalebene, eine Fasertextur in der Prismenebene und eine leicht erhöhte Intensität im Zentrum in der Pyramidalebene. Mit einer Spannung von 200 V weisen die Polfiguren eine unterschiedlich ausgeprägte Ring-Verteilung auf und legen damit nahe, dass eine neue Fasertexturorientierung und intermetallische Phase entstanden sein könnte.

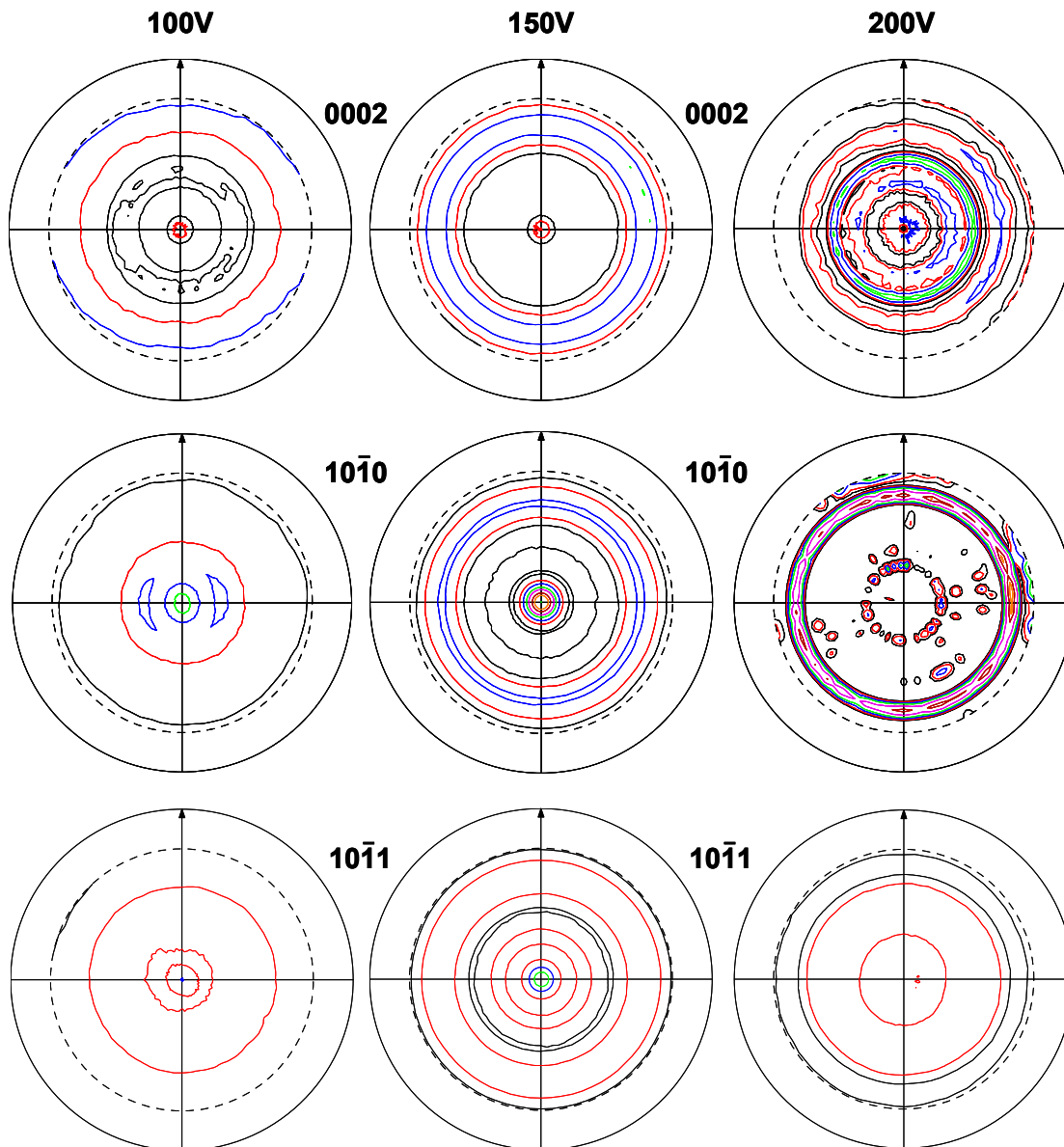


Abb. 4.49: (0002)-, $(10\bar{1}0)$ - und $(10\bar{1}1)$ -Polfiguren der Ti-Schichten. Von links nach rechts: 100 V, 150 V und 200 V

Obwohl die Mikrostrukturen der Schichten mit Bias bis 50 V sich von den Schichten mit erhöhter Substrattemperatur gänzlich unterscheiden (vgl. Abb. 4.23 und Abb. 4.30), wirken sich beide Prozessparameter gleichermaßen verstärkend auf die (0002)-Fasertextur aus, vgl. Abb. 4.47 und Abb. 4.48. Ab einer Bias-Spannung von 75 V bildet sich eine grobkörnige Schichtmorphologie, Abb. 4.30 d). Die Erhöhung der durch das Ionen-Bombardement eingebrachten kinetischen Energie ermöglicht es den Adatomen, energetisch ungünstigere Gitterplätze einzunehmen, so dass die Kristallite auch in andere kristallographische Richtungen zu wachsen beginnen. So konnte bei der XRD-Analyse sämtliche Reflexe des polykristallinen α -Titans festgestellt werden und eine deutliche Intensitätszunahme der $(10\bar{1}0)$ - und $(10\bar{1}1)$ -Reflexe im Beugungsdiagramm wird gemessen, Abb. 4.40. Diese Veränderung spiegelt sich

in den dazugehörigen Polfiguren wider, Abb. 4.48. In der Basalebene ist immer noch eine Fasertextur festzustellen, aber die Intensität hat sich verringert. Auffallend bei den Polfiguren für 100 V ist, dass dort nur eine niedrige Poldichte gemessen wird, insbesondere in der $(10\bar{1}1)$ -Ebene, Abb. 4.49 links. Im Beugungsdiagramm (Abb. 4.41) besitzt der $(10\bar{1}1)$ -Reflex dagegen die höchste Intensität. Die Kristallite wachsen folglich mit einer geringeren Vorzugsorientierung. Eine Bias-Spannung von ≥ 100 V bewirkt, dass sich eine Fasertextur in Richtung der Prismenebene ausbildet, obwohl die Schichtmorphologie im Vergleich zu der bei 75 V nahezu unverändert blieb, s. Abb. 4.30. Dies ist bereits aus [Bir04b] bekannt, dass der Einsatz einer Bias-Spannung von ≥ 100 V die Fasertextur von der Basal- zur Prismenebene verschiebt. Bei 150 V ist die Neuorientierung abgeschlossen und zeichnet sich durch eine hohe Poldichte in der Prismenebene aus. Die hohe kinetische Energie der Ar-Ionen bei 200 V Bias führte zur Porenbildung in der Schicht und eine unerwünschte intermetallische Phase aus Ti und abgestäubten Substratatomten wurde festgestellt, siehe Abb. 4.41, Kap. 4.3.2.1. Da die Aufnahmen der Polfiguren bei den 2θ -Winkeln für reines, hexagonales Titan aufgenommen wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die neugebildete Phase die Aufnahme der Polfiguren beeinflusst hat. Dadurch entstanden im Vergleich zu 150 V die unterschiedlichen Polfiguren.

4.3.3.2 Wolfram

Auch bei Wolfram kann eine Fasertextur festgestellt werden. Unter Standardbedingung wächst diese in $\langle 110 \rangle$ -Richtung, Abb. 4.50 linke Spalte. Die ringförmige Intensitätsverteilung in den anderen Polfiguren bedeutet eine Rotationssymmetrie der Kristallite. Durch das Vorheizen des Substrats auf 540°C kommt es zur Umwandlung der Vorzugorientierung. Obwohl die Temperaturerhöhung gegenüber der Temperatur ohne Vorheizen mit 110°C bzw. $0,03 T/T_m$ gering ist, hat sich eine sehr scharf ausgeprägte $\langle 222 \rangle$ -Fasertextur ausgebildet, Abb. 4.50 rechte Spalte.

● 0.50 ● 1.00 ● 2.00 ● 3.00 ● 5.00 ● 8.00 ● 10.00 ● 15.00 ● 20.00 ● 25.00 ● 50.00 ● 100.00

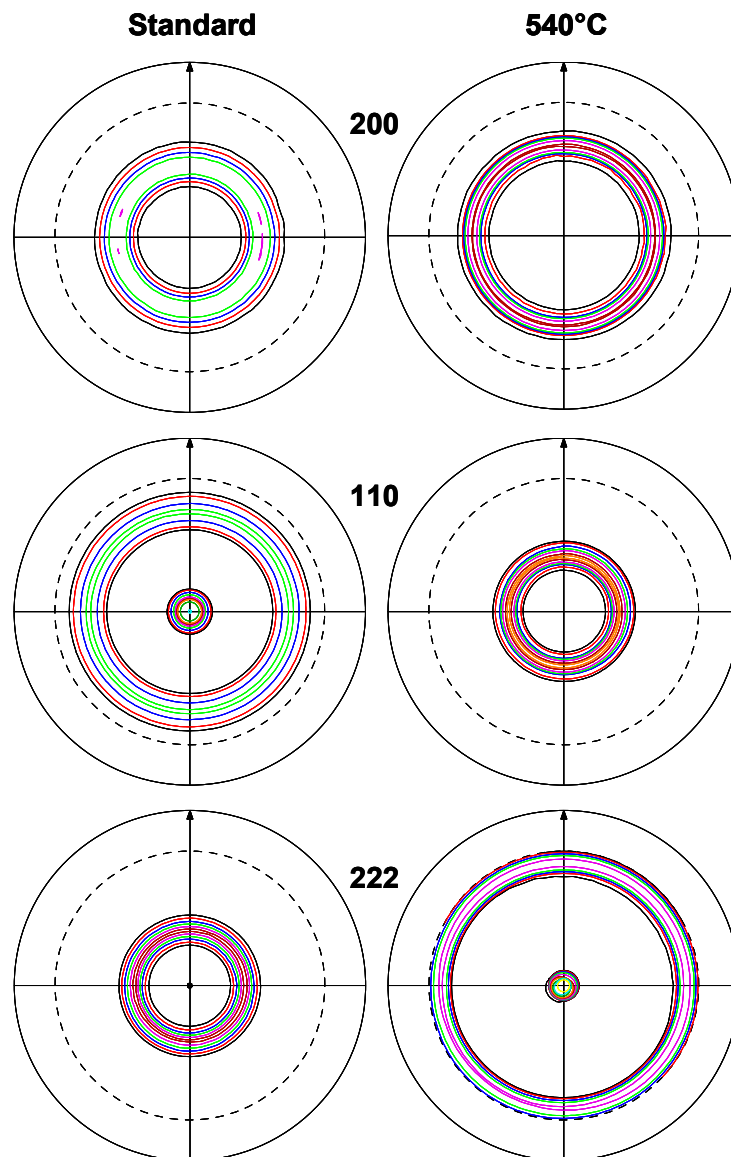


Abb. 4.50: (200)-, (110)- und (222)-Polfiguren der W-Schichten. Links Standard und rechts 540°C

An den Beugungsdiagrammen in Abb. 4.44 und Abb. 4.45 konnte festgestellt werden, dass mit der Höhe der Bias-Spannung die Intensität des (211)-Reflexes zunahm. Daher wird für die weitere Diskussion der Textur in Abhängigkeit von der Bias-Spannung die (110)-, (222)- und (211)-Polfiguren herangezogen. Abb. 4.51 zeigt die Entwicklung der Textur in Abhängigkeit der Bias-Spannung bis 50°V. Abb. 4.52 beinhaltet die Polfiguren für die Spannungen >50 V.

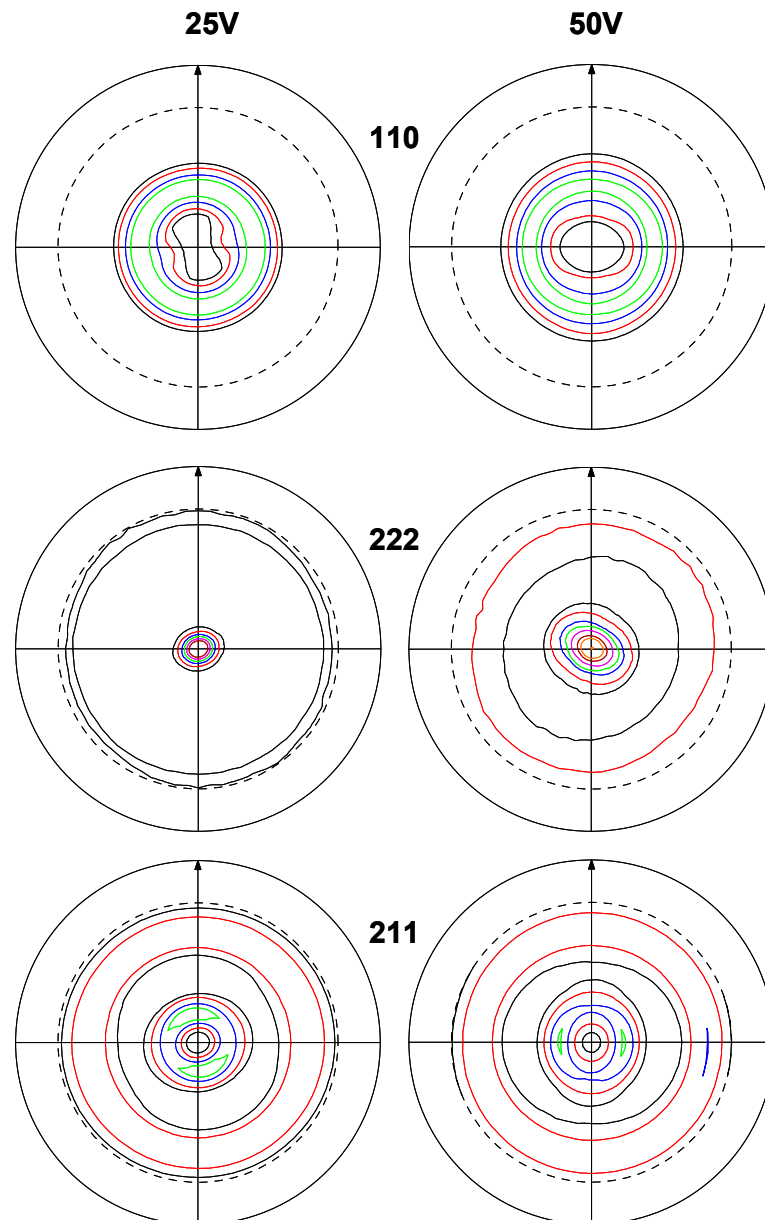


Abb. 4.51: (110)-, (222)- und (211)-Polfiguren der W-Schichten. Links 25 V und rechts 50 V

Eine 25 oder 50 V Bias-Spannung wirkt wie eine erhöhte Substrattemperatur. Die $\langle 222 \rangle$ -Fasertextur bildet sich aus. Mit 50 V Bias wird eine höhere Intensität des Reflexes und eine schärfere Textur als bei 25 V gefunden, Abb. 4.51. Wird die Spannung auf 70 V erhöht, kann eine signifikante Änderung im Beugungsdiagramm (Abb. 4.45) und bei den Polfiguren (Abb. 4.52, links) festgestellt werden. Es werden alle Reflexe von polykristallinem Wolfram gemessen und die Hauptintensität liegt beim (211)-Reflex, aber in der dazugehörigen Polfigur kann keine scharf ausgeprägte Fasertextur gefunden werden. Zwar ist im Zentrum eine leicht erhöhte Poldichte von 2 zu finden, diese Dichte zeigt sich auch in der (222)-Polfigur. Bei der (110)-Polfigur wird auch die Poldichte in dieser Höhe gefunden, aber sie teilt sich in zwei Maxima auf. Sie liegen außerhalb des Zentrums der Polfigur. Bei 100 V Bias ist bei den Polfiguren eine weitere Veränderung zu erkennen, obwohl das Beugungsdiagramm

gramm sich nur geringfügig vom 70 V-Diagramm unterscheidet. Die (110)- und (222)-Polfiguren zeigen jeweils eine Ringverteilung der Intensitäten, Abb. 4.52 rechte Spalte. In der (211)-Polfigur ist zu erkennen, dass sich eine aus dem Zentrum verkippte Fasertextur gebildet hat. Die Kristallite sind um 7° aus dem Zentrum geneigt.

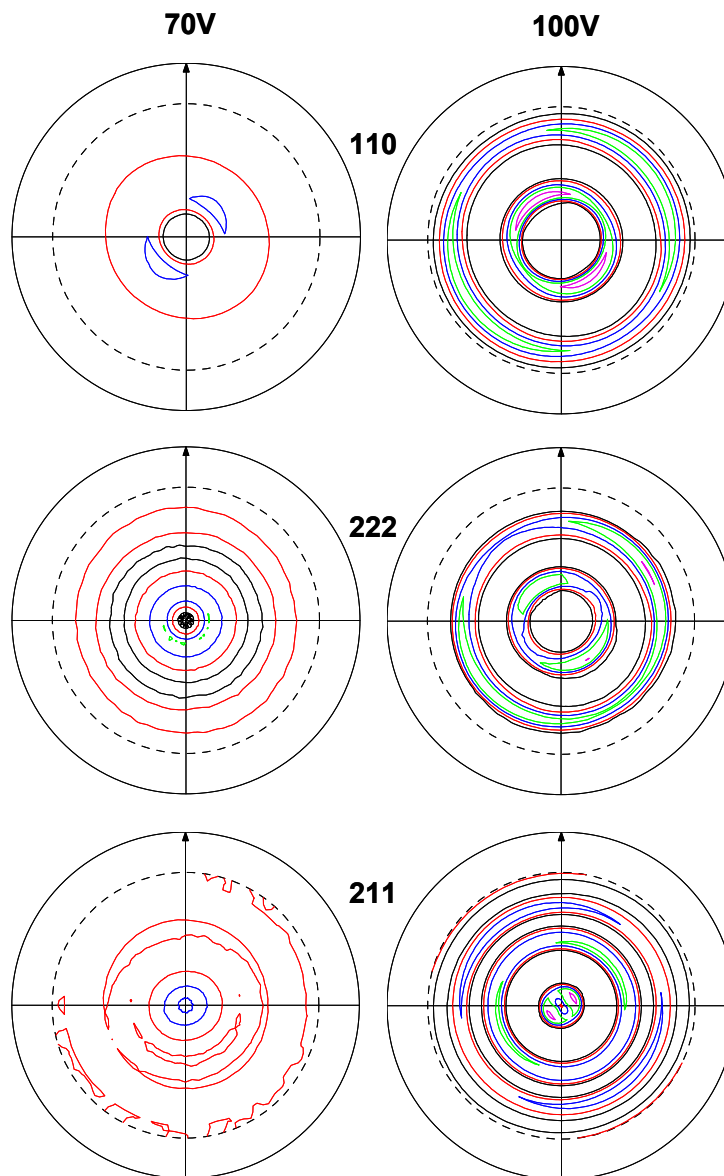


Abb. 4.52: (110)-, (222)- und (211)-Polfiguren der W-Schichten. Links 70 V und rechts 100 V

Wie bei Titan, verursacht die Erhöhung der Beweglichkeit der Adatome nicht nur eine Änderung der Schichtmorphologie, sondern auch eine Änderung der Orientierung der Kristalle. Wird die Substrattemperatur auf 540°C erhöht oder eine Bias-Spannung von bis zu 50 V angelegt, entstehen zwar gänzlich unterschiedliche Schichtmorphologien (Abb. 4.24 und Abb. 4.31), aber in beiden Fällen bilden sich die Federarme zurück. Im Beugungsdiagramm und bei den Polfiguren zeigt sich ein Wechsel der Faserorientierung von $\langle 110 \rangle$ nach $\langle 222 \rangle$. Die Federarme an den Stängeln können somit eindeutig dem (110)-Reflex zugeordnet werden. Der Winkel zwischen Feder-

arm und Orthogonalen zur Faserachse korreliert mit dem Kippwinkel von $60^\circ\psi$ in der (110)-Polfigur. Die Probe muss um diesen Winkel verkippt werden, damit es zur Beugung der Röntgenstrahlen durch die Federarme kommt und die Ring-Intensität gemessen wird, Abb. 4.53. Da die Federarme und die dazugehörige Ring-Intensität auch in den Polfiguren, unabhängig von der Leistung, vom Abstand und vom Druck, zu finden sind, müssen identische Wachstumsbedingungen geherrscht haben. Die homologe Temperatur befand sich zwischen 0,18 und 0,20. Wurde die homologe Temperatur auf 0,22 erhöht, bildete sich eine andere Morphologie und Textur aus durch das Einsetzen von Oberflächendiffusion. Diese Federarme entstehen bei den hier verwendeten Parametern also nur bis zu einer homologen Temperatur von 0,20.

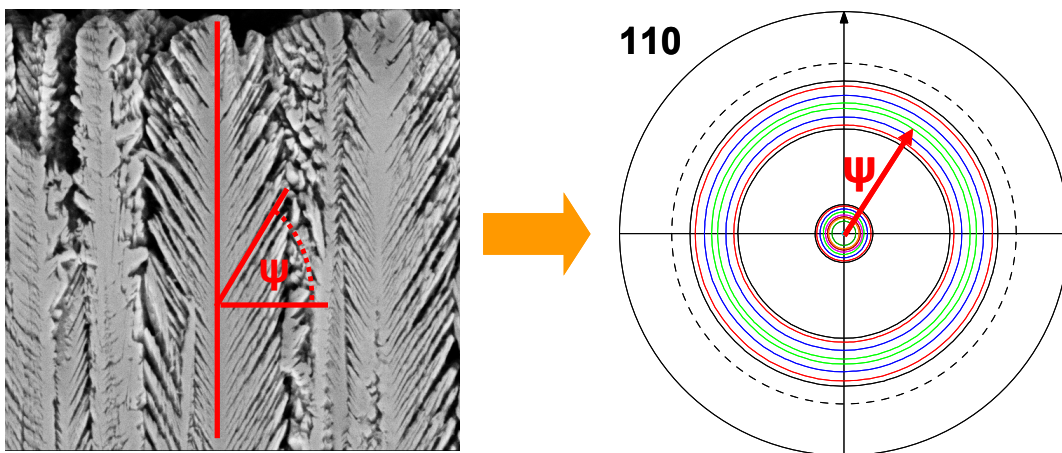


Abb. 4.53: Zusammenhang zwischen Federarme an den W-Stängeln und Ring-Intensität in der (110)-Polfigur

Um eine regellose Orientierung der Kristalle in der Schicht zu erhalten, ist eine Spannung von 70 V ausreichend. Für ein vergleichbares Ergebnis musste bei Ti eine Spannung von 100 V eingesetzt werden. Durch den Ionen-Beschuss gelangen auch Adatome in Rauheitstäler [Bla74, Dug76] und es entsteht eine glatt wirkende Schichtmorphologie, Abb. 4.31 d). Diese Bereiche vergrößern sich, wenn die Schicht unter 100 V Bias abgeschieden wird, Abb. 4.31 e). Die Texturanalyse zeigt, dass sich erneut eine Fasertextur ausbildet, die in $\langle 211 \rangle$ -Richtung orientiert ist.

Zusammenfassende Diskussion Prozessparameter-Mikrostruktur

Für die Targetmaterialien Titan und Wolfram kann festgehalten werden, dass die GFS-Schichten überwiegend eine Fasertextur ausbilden, was üblicherweise auch beim Sputtern beobachtet werden kann [Don98]. Die Ti-Schichten zeigen eine Vorzugsorientierung in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung und die W-Schichten sind in $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert. Der hohe Inertgasstrom beim GFS scheint nur einen geringen Einfluss auf die Schichtausbildung zu haben. Der Übergang der Teilchen aus der Strömung zur Substratoberfläche muss ähnlich wie beim Sputtern durch Diffusion mit einer Winkel-

verteilung erfolgen [Mah00], die ihr Maximum bei senkrechtem Einfall hat. An den Bruchflächen konnte keine Verkippung der Stängel festgestellt werden und die gemessenen Fasertexturen befinden sich mittig in den Polfiguren.

Die Prozessparameter Temperatur und Bias besitzen von den untersuchten Parametern den stärksten Einfluss auf die Schichtmorphologie und auf die Texturausbildung. Es konnte erstmals für das GFS gezeigt werden, dass die Parameter Temperatur und Bias eine vergleichbare Wirkung auf die Schichtmorphologie besitzen wie beim Sputtern. Der Effekt der Prozessparameter fällt dabei an den untersuchten Werkstoffen unterschiedlich aus. Die Entstehung der verschiedenen Schichtmorphologien lässt sich mit den Überlegungen zu den Strukturzonenmodellen zum Schichtwachstum erklären. Damit konnte zum ersten Mal nachgewiesen werden, dass die Strukturzonenmodelle von [Mov69], [Tho74] und [Mes84], die eigentlich für das Verdampfen bzw. für das Sputtern entwickelt worden sind, mit nur leichten Einschränkungen auch auf das GFS anwendbar sind. Zudem konnte bei Ti gezeigt werden, dass eine Änderung des Erscheinungsbilds der Schicht nicht zwangsläufig eine Änderung der Kristallorientierung bedeutet. Eine schematische Übersicht der material- und parameterabhängigen Entwicklung der Schichtmorphologie mit der dazugehörigen Textur ist in Abb. 4.54 dargestellt.

Eine Temperaturerhöhung des Substrats auf $\geq 540^\circ\text{C}$ führte bei Titan und Wolfram zu einer Änderung der Morphologie im Ausgangszustand. Die faserartigen Ti-Stängel formten sich in hexagonale einkristallähnliche Strukturen um. Zudem bildeten sich große Zwischenräume. Durch die Temperatur verdichteten sich bei Wolfram die federartigen Stängel, die Federarme bildeten sich größtenteils zurück und eine faserartige Struktur entstand. Obwohl bei Ti und W eine Änderung der Mikrostruktur stattfand, bewirkte die Temperatur nur bei Wolfram eine Umwandlung der Textur. Die Orientierung ändert sich von ursprünglich $\langle 110 \rangle$ nach $\langle 222 \rangle$. Die (0002)-Fasertextur der Ti-Schicht dagegen blieb nicht nur erhalten, sondern verschärfte sich.

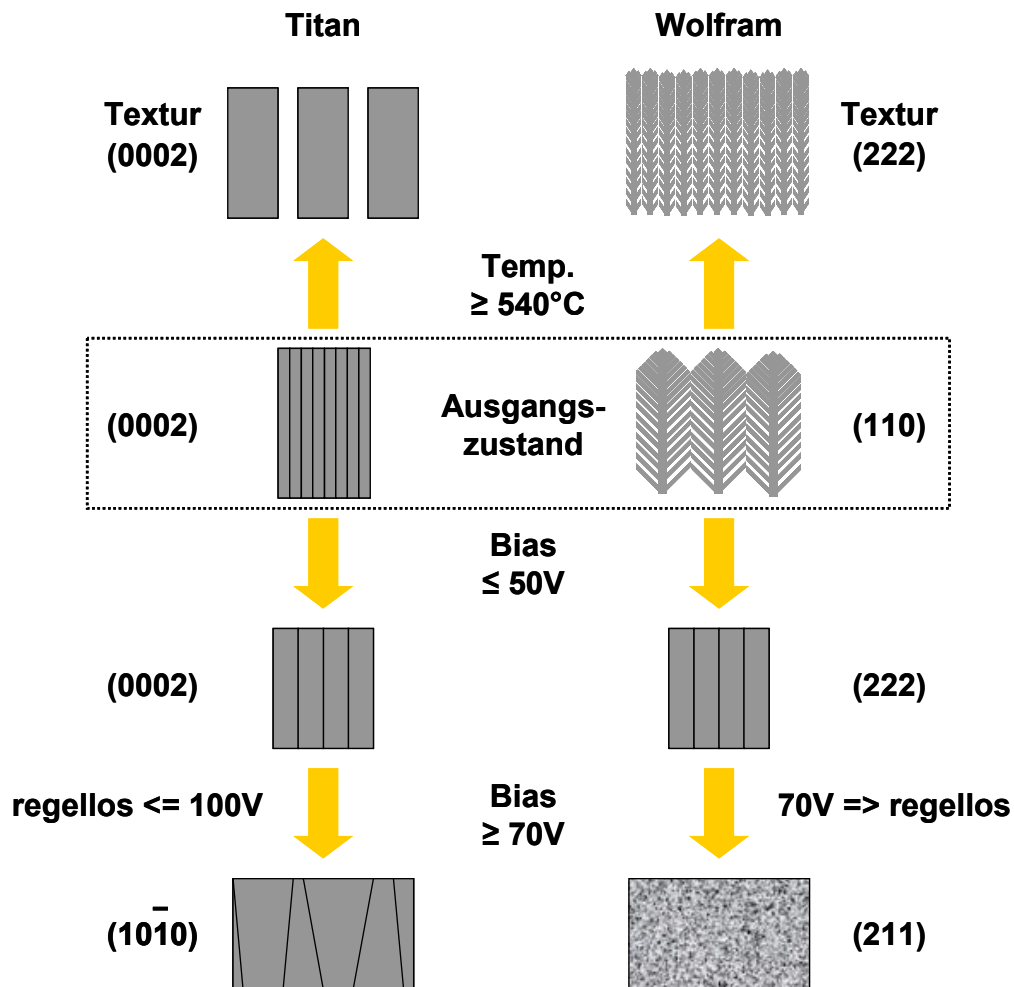


Abb. 4.54: Schematische Darstellung der Änderung der Schichtmorphologie und der Textur durch Temperatur oder Bias

Erfolgte die Schichtabscheidung nun unter einer Bias-Spannung von bis zu 50 V statt unter erhöhter Temperatur, so konnte unabhängig vom Schichtmaterial eine leichte Zunahme des Stängeldurchmessers und eine Verdichtung der Schicht beobachtet werden. Im Vergleich zu der Temperatur entstanden gänzlich unterschiedliche Morphologien, aber der Effekt auf das Kristallwachstum ist identisch. Bei Ti wurde eine Verschärfung der Textur in der Basalebene und bei W der Richtungswechsel der Fasertextur von $\langle 110 \rangle$ nach $\langle 222 \rangle$ gefunden. Ab einer Spannung von 70 V entstand ein grobkörniges Aussehen und die Stängelform ist kaum noch erkennbar. Eine weitere Erhöhung der Spannung veränderte nur noch geringfügig die Morphologie. Diese Spannung von 70 V war ausreichend, um bei Wolfram für nahezu regellos orientierte Kristalle zu sorgen. Bei Ti war immer noch eine (0002)-Fasertextur vorhanden. Sie hatte aber deutlich an Schärfe verloren. Um bei Ti ebenfalls eine regellos orientierte Schicht zu erzeugen, war eine Spannung von 100 V notwendig. Eine vergleichbare Spannung führte bei W zu einer erneuten Ausbildung einer Vorzugsorientierung. Eine Fasertextur in $\langle 211 \rangle$ -Richtung entstand. Die Bildung einer neuen Vor-

zugsorientierung konnte bei Ti erst ab einer Spannung von 150 V festgestellt werden. Die Texturanalyse zeigte eine $(10\bar{1}0)$ -Fasertextur.

Allgemein zusammengefasst verläuft die Änderung der Textur infolge steigender Bias-Spannung immer in den gleichen Schritten ab. Die anfängliche Fasertextur geht mit zunehmender Bias-Spannung verloren und die Kristalle sind nahezu regellos orientiert bzw. es werden mehrere Faserachsen gemessen. Wird nun die Bias-Spannung weiter erhöht, bildet sich erneut eine Fasertextur aus, die aber eine andere Orientierung besitzt als die vorherige Fasertextur. Bei Wolfram unterscheidet sich dieser Ablauf nur zu Beginn. Der Einsatz einer niedrigen Bias-Spannung führt direkt zu einer neu orientierten Fasertextur. Danach kann der Verlauf, wie er oben beschrieben worden ist, beobachtet werden. Zwar wurde der Effekt des Bias nicht stufenlos untersucht, aber die ausgewählten Schritte ermöglichen ein schlüssiges Gesamtbild über den Bias-Effekt zu generieren.

Der Effekt der Änderung der Morphologie und Textur der Schicht beruht auf der Erhöhung der Adatom-Beweglichkeit. Beim Erhöhen der Substrattemperatur wird thermische Energie den Adatome zugeführt. Ab einer ausreichend hohen homologen Temperatur und Beweglichkeit der Adatome kann Oberflächen- und Volumendiffusion stattfinden [Mov69]. Ein Bias ist von seiner Wirkungsweise vergleichbar mit der erhöhten Substrattemperatur [Mes84]. Es sorgt für ein Ionen-Bombardement der aufwachsenden Schicht und überträgt kinetische Energie durch Impulsübertragung auf die Adatome. Es treten aber noch zusätzliche Effekte durch den Beschuss auf, wie z.B. Schaffung neuer Keimansätze für die auftreffenden Atome oder die Umverteilung von Schichtmaterial [Bla74, Dug76]. Werden höhere Bias-Spannungen verwendet, kann es zum Wiederabstäuben bereits abgeschiedener Targetatome kommen. Diese Nebeneffekte sorgen für die Unterschiede in Geschwindigkeit und Größe der Wirkungsweise der Prozessparameter auf die Schichtmorphologie bzw. auf das Kristallwachstum. Weiterhin hängt die Wirkungsweise vom Werkstoff ab. Im Gegensatz zu Ti reagierte W schneller auf den Einsatz von Temperatur oder Bias.

Eine weitere interessante Feststellung ist, dass trotz der unterschiedlichen physikalischen Merkmale von Titan und Wolfram, wie z.B. Gitterstruktur, Atommasse oder Schmelztemperatur eine vergleichbare Wirkungsweise des Bias auf das Kristallwachstum beobachtet werden konnte. Bei 70 V entstehen bei beiden Materialien dichte Schichten. Dies ist umso bemerkenswerter, da W mit 183,84 u eine über vierfach höhere atomare Masse als Argon besitzt. Die Atommasse von Ti liegt dagegen mit 47,88 u auf einem vergleichbaren Niveau mit Argon, das eine Masse von 39,95 u aufweist. Bei vergleichbarer Bias-Spannung sollte der durch die Ar-Ionen übertragene Impuls auf die Adatome bei W kleiner sein als bei Ti. Folglich sollte erst bei höheren Spannungen ein Effekt auf die Schichtmorphologie bei W zu sehen sein. Eine mögliche Erklärung könnte in der zu überwindenden Energieschwelle liegen, um ein

Targetatom durch Argon-Beschuss abzusputtern. Bei Wolfram befindet sich diese Schwelle bei einem theoretischen Wert von 62 eV [Mah00]. Bei Titan liegt der theoretische Wert bei nur 20,6 eV. Experimentell fand [And81] jedoch, dass W bei einem Wert von 35 eV und Ti bei 32 eV abgesputtert wird. Mit der Annahme, dass die benötigten Energien um die Ti- und W-Adatome anzuregen, auch auf einem nahezu gleichen Niveau liegen, reagieren somit die Adatome gleichermaßen auf den Ionen-Beschuss bei vergleichbarem Bias. Verantwortlich für die niedrige Energieschwelle bei W sind lose angebundene Targetatome in Oberflächennähe [Mah00].

4.3.4 Mikrohärteprüfung

Je nach Prozessparameter führt eine Variation zu einer unterschiedlich starken Veränderung der Schichtmorphologie und kristallographischen Ausbildung der Schicht. Die Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften, am Beispiel der Mikrohärte, werden an dieser Stelle diskutiert. Die Ergebnisse der Mikrohärteprüfung an den Ti- und W-Schichten sind in den nachfolgenden Abbildungen zusammengefasst.

Mit Berücksichtigung der Standardabweichung variiert die Härte der Ti-Schichten in einem Bereich von 10%, Abb. 4.55. Den maximalen Wert von $3,46 \pm 0,13$ GPa erreicht die Standardschicht. Bei Wolfram liegen die Härtewerte auf einem gleichbleibenden Niveau von $5,70 \pm 0,1$ GPa, unabhängig von der Targetleistung.

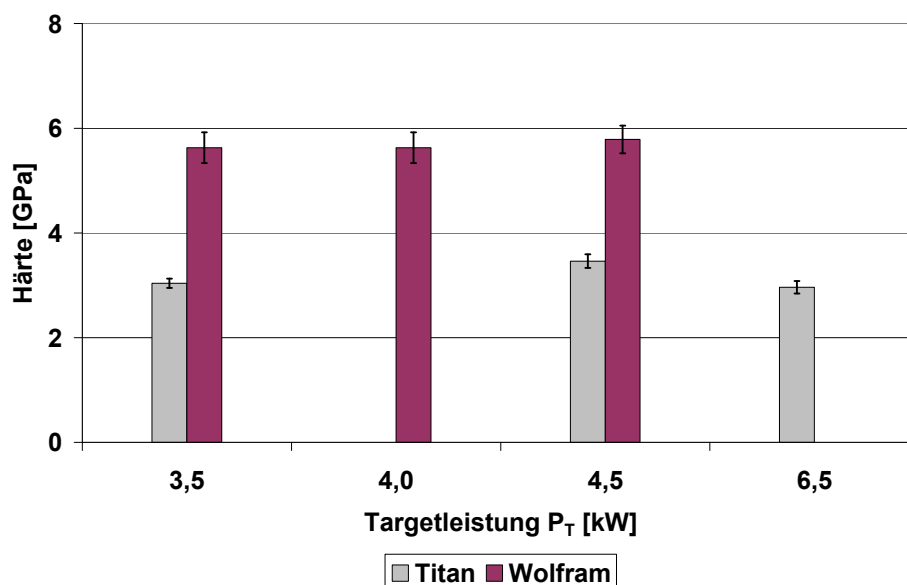


Abb. 4.55: Mikrohärte von Ti und W bei verschiedenen Targetleistungen abgeschlossen

Sowohl bei Titan als auch bei Wolfram führte die Änderung der Targetleistung nur zu einer geringfügigen Veränderung der Mikrostruktur, Abb. 4.8 und Abb. 4.9. Die kristallographische Vorzugsorientierung, mit der die Schichten aufwachsen, blieb er-

halten, Abb. 4.35 und Abb. 4.43. Da keine signifikanten Änderungen festzustellen sind, kann die Härte sich auch nicht wesentlich verändern.

Abb. 4.56 zeigt die Härtewerte bei unterschiedlichen Abständen. Für Titan wurden zusätzlich die Werte für die Schichten, die unter Rotation abgeschieden worden sind, mit aufgeführt. Trotz der geänderten Prozessführung zeigen die Schichten im Vergleich zur Standardschicht eine ebenso hohe Härte wie die stehend beschichteten Proben. Die Mikrostruktur bei höherem Abstand bzw. bei Rotation bestanden zum Teil auch aus länglichen Kristallstrukturen, Abb. 4.38. Sie scheinen keinen Einfluss auf die Härte zu haben.

Wolfram zeigt eine leichte Abnahme von 6% bei der Härte, diese liegt aber noch im Bereich der Standardabweichung. Der Effekt resultiert wahrscheinlich aufgrund der geringeren Gesamtdicke der Schicht von 9 μm .

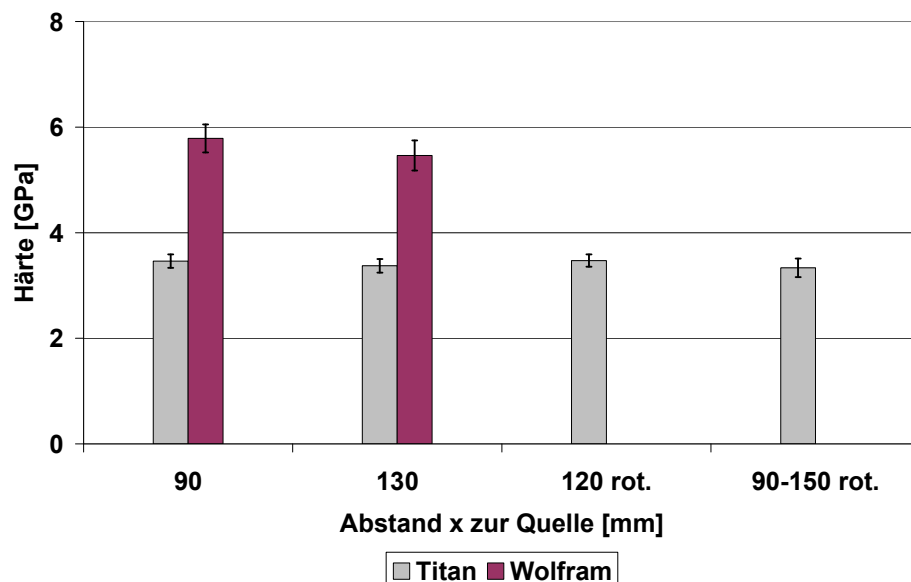


Abb. 4.56: Mikrohärte von Ti und W bei verschiedenen Substratabständen bzw. unter Rotation abgeschieden

Der Parameter Kammerdruck bewirkt wie der Substratabstand keine auffällige Änderung der Härte bei den Ti-Schichten, Abb. 4.57. Nur bei 0,66 mbar ist eine Abnahme von 15% festzustellen. Die Ursache liegt in der geringeren Dicke der Schicht. Durch die Beschichtungsrate von 5 $\mu\text{m}/\text{h}$ ist die Schicht im Vergleich zum Standard um 37% dünner. Auch ein Einfluss durch das Substrat kann in Betracht gezogen werden.

Die Druckvariation bei Wolfram führte zu einer messbaren Änderung der Schichthärte. Insgesamt resultiert dies in einer um 30% geringeren Härte als beim Standard. Um eine stabile Schichtabscheidung bei 0,39 mbar zu erreichen, war es notwendig, die Leistung auf 3,0 kW zu senken. Infolge der reduzierten Leistung wurde eine geringere Schichtdicke erzielt und der Härtewert nimmt um 10% ab. Bei einem Druck von 0,66 mbar stieg die Beschichtungsrate von 26 auf 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ und die Temperatur

am Substrat von 440 auf 480°C. Dies führte zu einer Veränderung der Stängelform, die weiterhin eine Federstruktur aufweist, siehe Abb. 4.19. Trotz der dickeren Schicht nimmt die Mikrohärtigkeit um 30% ab. Anhand der Querschliffe konnte zudem eine hohe wachstumsbedingte Auslese gefunden werden, siehe Abb. 4.20. Auch eine Änderung der Eigenspannung in der Schicht durch die erhöhte Abscheidungs-temperatur kann in Betracht gezogen werden.

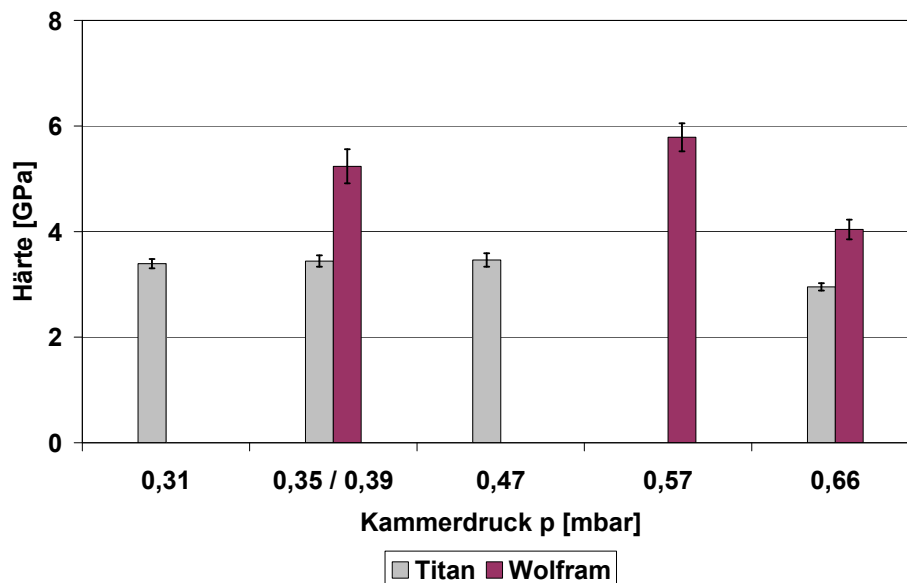


Abb. 4.57: Mikrohärtigkeit von Ti und W bei verschiedenen Kammerdrücken abgeschieden

Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Härte der Schichten ist in Abb. 4.58 dargestellt. Allgemein kann festgehalten werden, dass mit Erhöhen der Temperatur die Härte abnimmt. Bei Titan bewirkte eine Temperatur von 540°C den stärksten Rückgang der Härte. Sie nahm um 48% von 3,46 auf 1,80 GPa ab. Die Temperaturen von 420 und 590°C verursachen dagegen nur eine Verringerung von 37 bzw. 33%. Die Temperaturerhöhung löste ein Kristall-/Kornwachstum aus, Abb. 4.23. Mit zunehmender Größe der Körner sank gleichzeitig auch die Gesamtfläche der Korngrenzen. Damit bot das Gefüge weniger Widerstand gegen das Eindringen des Prüfkörpers. Zudem entstanden offene Korngrenzen bzw. die Stängel waren durch Zwischenräume voneinander getrennt. Die offene Schichtstruktur führt dazu, dass im Vergleich zu einer dichten Schicht weniger Schichtmaterial dem Prüfkörper Widerstand bietet. Dies ist insbesondere bei einer Temperatur von 540°C zu sehen, Abb. 4.23 c). Die Schicht besteht dort aus freistehenden Stängeln mit offenen Korngrenzen und hier wird auch der geringste Härtewert von unter 2 GPa ermittelt. Bei 590°C steigt der Härtewert wieder auf das Niveau bei 420°C an. Die Verdichtung der Schicht (Abb. 4.23) bewirkt, dass mehr Schichtmaterial bei der Mikrohärtigkeitsprüfung getestet wird.

Bei Wolfram wurde nur eine Temperaturerhöhung auf 540°C untersucht. Die anfängliche Mikrohärtigkeit der Standardschicht von 5,79 GPa fällt um >25% auf 4,23 GPa. Die höhere Substrattemperatur führte zu einer Verdichtung der Stängelstruktur. Die Federarme bildeten sich zurück und die Stängel erscheinen faserförmig, Abb. 4.26 und Abb. 4.27. Die Abnahme der Härte korreliert mit dem Beschichtungsversuch bei erhöhtem Druck trotz der Unterschiede in der kristallographischen Vorzugsorientierung. Bei erhöhtem Druck wurde auch eine Temperaturerhöhung festgestellt und die Härte nahm mit 30% in ähnlicher Weise ab, Abb. 4.57.

Es ist denkbar, dass bei beiden Materialien nicht nur die Veränderung der Mikrostruktur und ihre Vorzugsorientierung die Mikrohärtigkeit beeinflusst, sondern auch der Eigenspannungszustand in der Schicht. Mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von $8,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ bei Titan fällt der Unterschied gegenüber dem Stahlsubstrat mit $10,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ zwar nur gering aus, aber eine Beeinflussung kann nicht ausgeschlossen werden. Bei Wolfram liegt der Ausdehnungskoeffizient mit nur $4,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ halb so hoch wie beim Substrat. Ein deutlicher Effekt auf den Eigenspannungszustand der Schicht und damit auf Schichthärte ist zu erwarten.

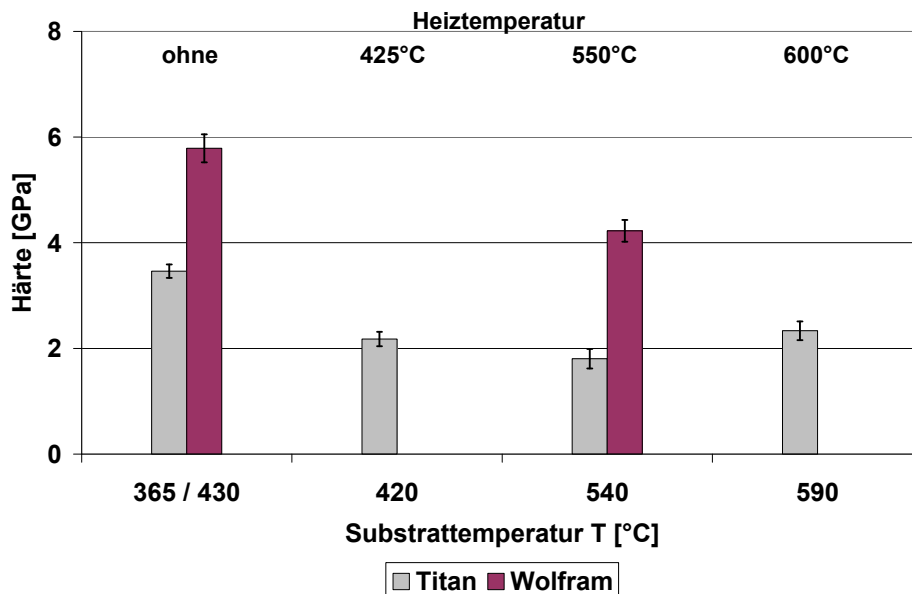


Abb. 4.58: Mikrohärtigkeit von Ti und W bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden

Der in Abb. 4.59 dargestellte Verlauf der Härte bedingt durch die Höhe der Bias-Spannung korreliert mit den Mikrostrukturen und Texturmodifikationen, die im Abs. 4.2 und 4.3.3 diskutiert wurden. Dies gilt sowohl für Ti-, als auch für W-Schichten. Die Härtewerte der Ti-Schichten, die eine Fasertextur aufweisen, liegen trotz unterschiedlicher Schichtmorphologie um den Mittelwert von $3,36 \pm 0,11$ GPa. Bis 50 V orientieren sich die Kristallite bevorzugt mit der Basalebene in Richtung der Anströmung. Bei 150 V zeigt sich eine Fasertextur der Prismenebene mit höchster Intensität. Die hohe Spannung führt aber zum Abstäuben von Substratatomen. Aus den

XRD-Messungen ist ersichtlich, dass dadurch eine intermetallische Phase aus Ti, Fe und Cr entsteht. Diese bildet sich ab 200 V voll aus und ist vermutlich verantwortlich für den Anstieg der Härte bei dieser Schicht. Auch die Induzierung von Eigenspannungen kann für den Härteanstieg verantwortlich sein. Die mittleren Bias-Spannungen von 75 und 100 V reduzieren den Schärfegrad der Fasertextur bzw. bilden eine Schicht ohne besondere Vorzugsorientierung. Zudem reduziert sich die Dichte der Korngrenzfläche aufgrund der Änderung der Schichtmorphologie. Die faserartigen Stängel mit einem Durchmesser <500 nm wandeln sich in bis zu $1 \mu\text{m}$ große Körner um, Abb. 4.30. Das veränderte Kristallwachstum und die Reduzierung der Korngrenzfläche verursachen die 30-35% geringere Härte als bei den fasertexturierten Schichten.

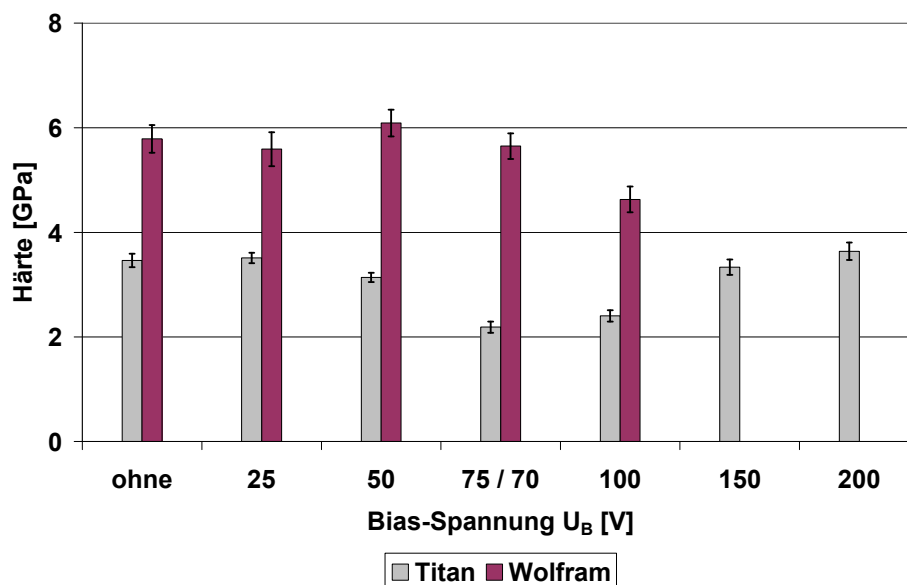


Abb. 4.59: Mikrohärtigkeit von Ti und W bei verschiedenen Bias-Spannungen abgeschieden

Die Wolframschichten mit einem Bias bis 70 V sind in $\langle 110 \rangle$ - oder $\langle 222 \rangle$ -Richtung orientiert. Die Härtewerte schwanken um einen Mittelwert von 5,82 GPa. Eine Wolframschicht mit regellos orientierten Kristallen (70 V Bias) besitzt mit 5,65 GPa eine ähnlich hohe Härte wie die Schichten mit Textur. Sie weist damit eine 20% höhere Härte auf als eine Schicht mit einer $\langle 211 \rangle$ -Ausrichtung (100 V Bias). Obwohl kleinere Kristallite in der Schicht zu erwarten sind und damit eine höhere Härte, zeigt sich, dass die Härte auch von der kristallographischen Ausrichtung abhängig ist.

Um die ermittelten Härtewerte der Schichten einordnen zu können, werden diese mit den Härtewerten von Einkristallen und polykristallines Vollmaterial aus der Literatur verglichen. In Abb. 4.60 ist in Abhängigkeit der geprüften Gitterebene die Härtewerte für Titan aufgeführt. Als Vergleichswerte werden nur die Werte von dichten Schichten verwendet.

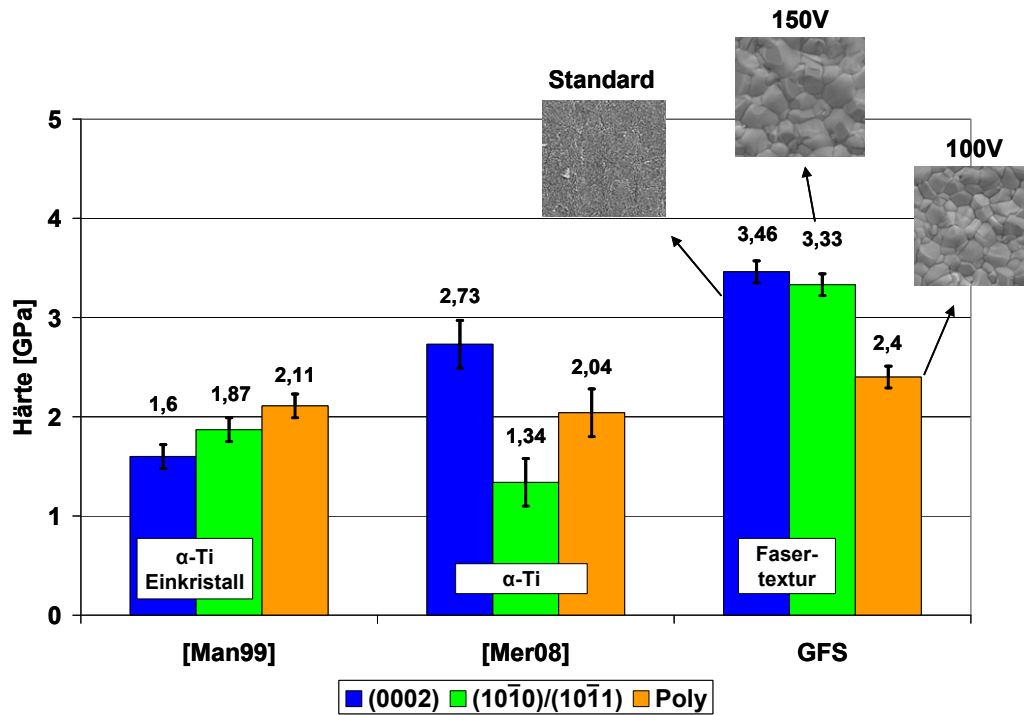


Abb. 4.60: Vergleich der Härte in Abhängigkeit der Gitterebene zwischen einem Ti-Einkristall, einer α -Ti Legierung und den GFS-Ti-Schichten. REM-Aufnahmen aus Abb. 4.30

Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die Prüfergebnisse der GFS-Titanschichten über den Werten des Ti-Einkristalls und des gerichteten polykristallinen Bulkmaterials liegen. Beim Einkristall befinden sich die Werte der (0002)- und (10 $\bar{1}0$)-Ebene in guter Näherung auf einem Niveau. Diese Relation ist auch bei den GFS-Schichten für die Basal- und Prismenebene zu sehen. Bei der untersuchten α -Titanlegierung von [Mer08] wurde für die Basalebene die höhere Härte gegenüber den anderen Ebenen ermittelt. Es handelte sich dabei um kommerzielles Reintitan, das einen erhöhten Sauerstoff- und Stickstoff-Anteil aufwies. Die Verunreinigungen verursachen wahrscheinlich die Diskrepanz zwischen den Härtewerten dieser Ebenen.

Sind die Kristallite in der Schicht regellos orientiert, liegt der ermittelte Härtewert mit den untersuchten polykristallinen Bulkmaterialien auf einem vergleichbaren Niveau, aber immer noch bis zu 12% höher. Die fasertexturierte Ti-Schicht bei 540°C bestand aus bis zu 1 μ m großen hexagonal-prismatischen Stängel. Der ermittelte Härtewert entspricht mit $1,8 \pm 0,19$ GPa dem Härtewert des Einkristalls für diese Ebene.

Abb. 4.61 zeigt den Vergleich der ermittelten Härtewerte der W-Schichten mit den Werten von W-Einkristallen bzw. mit dem Wert von polykristallinem Vollmaterial. Die Ergebnisse der mittels GFS hergestellten W-Schichten zeigen eine 40-50% höhere Härte als beim Einkristall. Mit einer Bias-Spannung von 70 V wurde der {211}-Reflex mit einer hohen Intensität im Beugungsdiagramm gemessen, aber die Texturanalyse zeigte, dass die Kristalle regellos orientiert sind, Abb. 4.52. Die Härte der nicht-texturierten Schicht von 5,65 GPa liefert im Vergleich zum maximalen Härtewert von

polykristallinem Wolfram nach Tab. 2. 4 eine 20% höhere Härte und zeigt zu den orientierten W-Schichten eine niedrigere, aber vergleichbare Härte.

Die Relation der Härte zwischen der $\{110\}$ - und der $\{222\}$ -Ebene entspricht denen der Einkristalle, die bei [Las99] und [Stel93] untersucht worden sind. Sie sind auf einem vergleichbaren Niveau, unabhängig von der Orientierung. Der Härtewert von polykristallinem Wolfram schwankt je nach Korngröße und Verarbeitungszustand zwischen 2,0 und 4,5 GPa [Las99]. Die texturfreien W-Schichten besitzen somit einen sehr guten Wert. Während [Las99] nur eine leicht Abhängigkeit der Härte von der Kristallorientierung feststellte und die niedrigste Härte in der $\{100\}$ -Ebene fand, ermittelte [Stel93] für diese Ebene eine 34% höhere Härte als bei den anderen Ebenen. Mittels GFS konnten keine Schichten mit einer Fasertextur in $\langle 100 \rangle$ -Richtung hergestellt werden. Daher wird nur kurz auf die mögliche Ursache für die unterschiedlichen Härtewerte eingegangen. Die Diskrepanz zwischen den Werten ist wahrscheinlich die Folge der unterschiedlichen Herstellungsmethoden der Proben. Bei [Stel93] wurden die Proben für die Härteprüfung aus einem Einkristall so herausgeschnitten und poliert, bis sich die gewünschte Orientierung ergeben hat. Die Orientierung des Einkristalls bei [Las99] wurde während der Kristallzüchtung eingestellt.

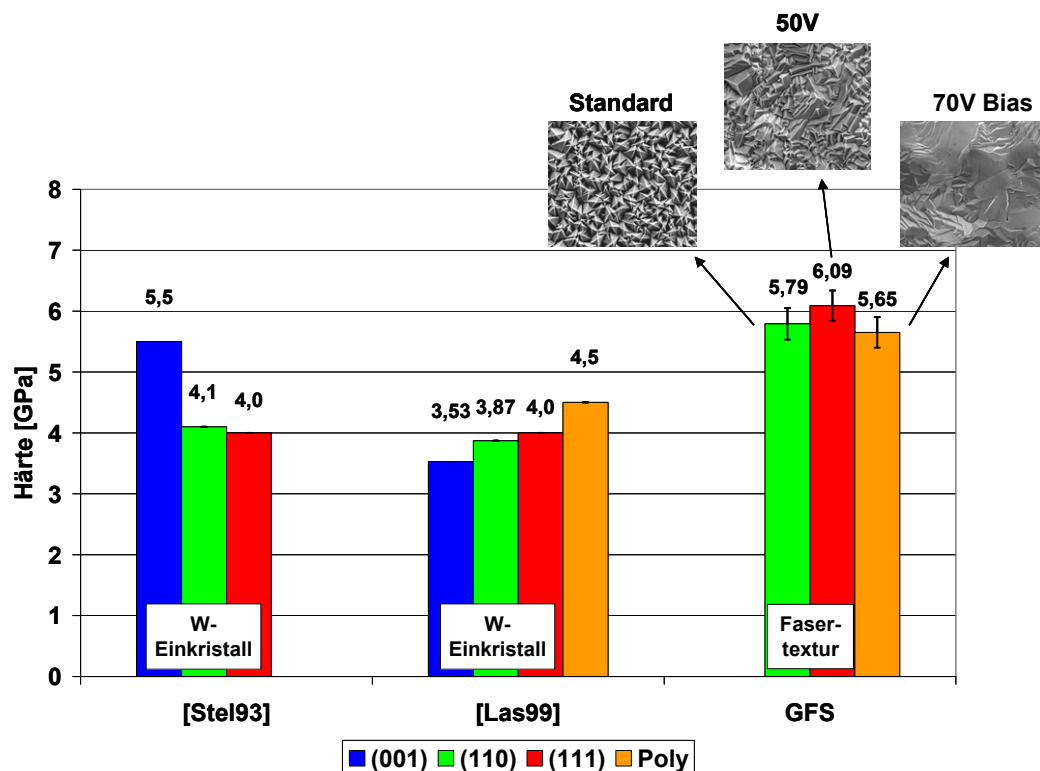


Abb. 4.61: Vergleich der Härte in Abhängigkeit der Gitterebene zwischen einem W-Einkristall, polykristallinen Wolfram und den GFS-W-Schichten. REM-Aufnahmen aus Abb. 4.31

Der Grund für die höheren Härtewerte der Titan- und Wolframschichten im Vergleich zu den Ein- oder Polykristallen liegt in deren feiner Mikrostruktur. Auch die Unterschiede in den Härtewerten der GFS-Schichten untereinander lassen sich damit teil-

weise erklären. Nach der Hall-Petch-Beziehung beeinflusst die Korngröße die Streckgrenze bzw. die Streckspannung. Die hohe Dichte an Korngrenzflächen eines feinen Gefüges behindert bei plastischer Verformung die Gleitbänder am weiteren Passieren. Dieser Widerstand bewirkt eine Erhöhung der Härte. Dieser Zusammenhang konnte an gesputterten Wolframschichten nachweisen werden [Shi88].

Bei Ti ist die Härte der texturfreien Schicht im Vergleich zu den orientierten Schichten mit 39-44% deutlich niedriger, Abb. 4.60. Neben der bereits erwähnten Hall-Petch-Beziehung könnte der Eigenspannungszustand in der Schicht verantwortlich für die Reduzierung der Härte sein. Die Bestimmung der Eigenspannung in der Schicht mit z.B. dem $\sin^2\psi$ -Verfahren wäre eine Möglichkeit, um die Ursache für den Unterschied in der Härte zu identifizieren. Dies war aber nicht Gegenstand dieser Arbeit. Bei Wolfram ist der Unterschied der Härte zwischen texturfreier und orientierter Schicht mit 2-8% nur minimal, Abb. 4.61. Da die Kristallorientierung beim Wolfram nur einen leichten Einfluss auf die Härte hat, besteht somit kein gravierender Unterschied zwischen orientierter und texturfreier Schicht.

4.4 Zusammenhang zwischen Schichtdickenverteilungen und Strömung

Der Schwerpunkt dieses Abschnitts liegt auf der Untersuchung der Schichtdickenverteilung entlang verschiedener Substratformen infolge unterschiedlicher Anströmwinkel und Strömungsbedingungen. Die für die Abscheidung verantwortlichen Transportmechanismen wurden als Konvektion und Diffusion identifiziert. Die resultierenden Verteilungen, insbesondere in den „Non Line of Sight“-Bereichen, lassen sich mithilfe der Strömungsmechanik, der Grenzschicht- und Stoffübergangstheorie erklären. Im Anschluss wird gezeigt, dass die Simulation der Argon-Strömung ein nützliches Werkzeug ist, um die Schichtdickenverteilung an einer beliebigen Geometrie anhand der Geschwindigkeitsverteilung abschätzen zu können. Die Schichtmorphologie spielt in diesem Abschnitt eine untergeordnete Rolle.

4.4.1 Beschichten von ebenen Substratoberflächen

4.4.1.1 Anströmwinkel 90° / Queranströmung

Bei der Untersuchung der Beschichtungsrate und Schichtmorphologie in Abhängigkeit der Prozessparameter wurden 20x20 mm große Flachsubstrate mit einem Anströmwinkel von 90° beschichtet. Das Beschichten dieser Oberflächen stellt die einfachste Variante dar, da sich die Flächen in „Line of Sight“ zur Beschichtungsquelle befanden. Die abgeschiedenen Ti- und W-Standardschichten werden für die quantitative Auswertung der Schichtdickenverteilung entlang der Oberfläche herangezogen.

gen. Abb. 4.63 und Abb. 4.64 zeigen das Ergebnis der Auswertung. Zusätzlich wurden auch die Schichten, die mit einer Bias-Spannung von 100 V abgeschieden worden sind, untersucht.

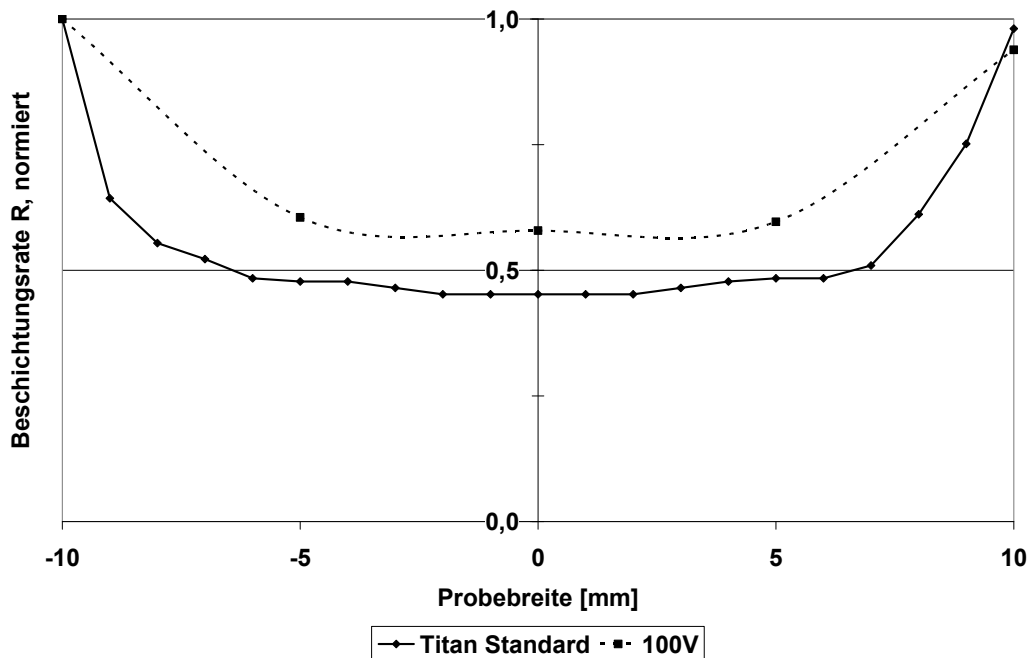


Abb. 4.62: Ti-Schichtdickenverteilung entlang einer 20x20 mm großen Flachprobe

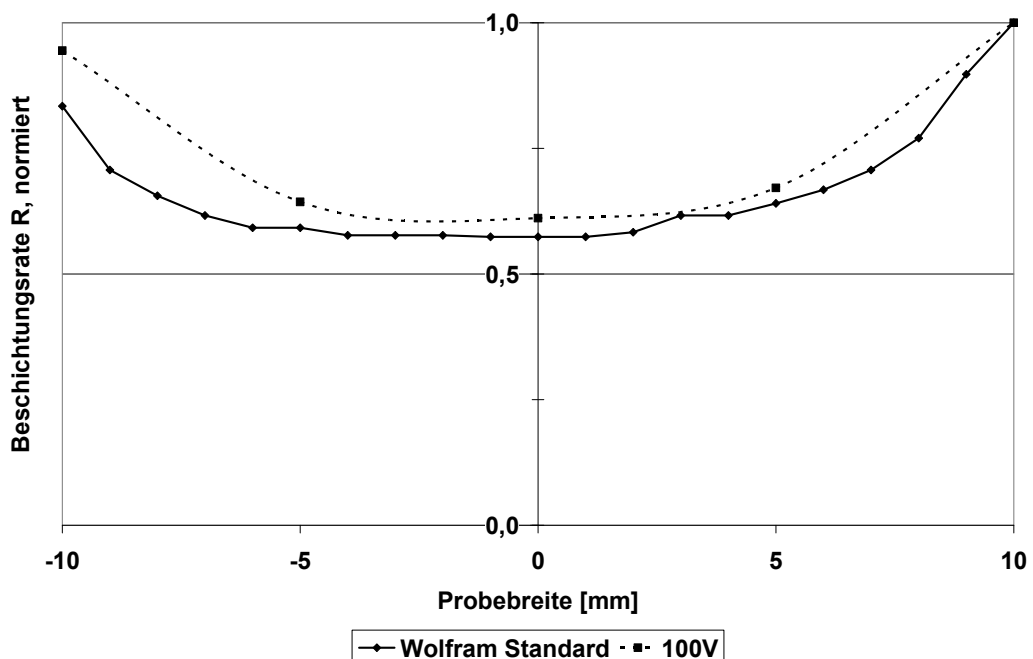


Abb. 4.63: W-Schichtdickenverteilung entlang einer 20x20 mm großen Flachprobe

Unabhängig vom Targetmaterial wurde bei beiden Standardschichten zu den Rändern hin eine bis zu zweifach höhere Beschichtungsrate als im Zentrum gemessen. Der Bereich der gleichmäßigen Ti-Beschichtung erstreckt sich 7 mm vom Zentrum aus in beide Richtungen. Wolfram verzeichnet ein kleineres Plateau mit konstanter

Rate. Es verläuft zwischen ± 5 mm vom Zentrum der Probe aus. Während bei Ti die Beschichtungsrate im Zentrum nur 45% des Maximalwerts beträgt, erreicht bei W die Rate noch 57% vom Maximum, das am Probenrand zu finden ist. Hier zeigt sich, dass die Stärke der Kantenüberhöhung vom Targetmaterial abhängt. Eine Erklärung für den materialabhängigen Einfluss könnten die unterschiedlichen Atommassen von Ti und W sein, s. Kap. 4.4.1.

Durch den Einsatz einer Bias-Spannung soll es möglich sein, die Kantenüberhöhung durch Resputtering zu minimieren [Fra04]. Wie in den Abbildungen anhand der gestrichelte Linien zu sehen ist, kann nur eine leichte Verbesserung durch den Bias-Einsatz erzielt werden. Aber es zeigt sich weiterhin das Phänomen des Kanteneffekts. Anscheinend wird in Folge der dort herrschenden Strömungsverhältnisse mehr Schichtmaterial abgeschieden, als durch den Resputtering-Effekt wieder abgestäubt werden kann. Der Einsatz einer Bias-Spannung über 100 V ist nicht anzustreben, da dies bei Titan zu einer Kontamination der Schicht durch abgestäubte Substratome führte, s. Kap. 4.3.1.

Der Kanteneffekt beim GFS ist durch die Strömung an der Flachprobe erklärbar. Die nachfolgende Abb. 4.64 a) zeigt schematisch den Stromlinienverlauf einer reibungsfreien Potentialströmung an einer quer angeströmten Platte. In (b) ist die reibungsbehaftete ebene Staupunktströmung dargestellt. Die Anströmung erfolgt von links (a) bzw. von oben (b). Die Angaben in der Abbildung (a) stammen durch die konforme Abbildung des Koordinatensystems einer längs angeströmten Kreisscheibe auf eine quer angeströmte ebene Platte. Darauf wird hier nicht näher eingegangen und auf die Literaturstelle verwiesen.

Beim Queranstellen der Platte entsteht auf der Vorderseite ein zentral gelegener Staupunkt. Als Reaktion darauf wird die Strömung umgelenkt und bewegt sich entlang der Oberfläche bis zu den Kanten. Dort wechselt die Gasströmung ein weiteres Mal ihre Richtung. Dies führt zu einer für den Stoffübergang vorteilhaften Verdichtung und Annäherung der Stromlinien im Bereich der Kanten, wo bei einer Potentialströmung die Strömungsgeschwindigkeit unendlich groß wird [Tru68], Abb. 4.64 a), rote Markierung. Diese Stellen gelten als Singularitäten. In der Realität kommt es an den Kanten zur Ablösung der Strömung von der Oberfläche und Turbulenzen bilden sich aus [Zie70]. Sie haben für die Beschichtung der Vorderseite keinerlei Bedeutung.

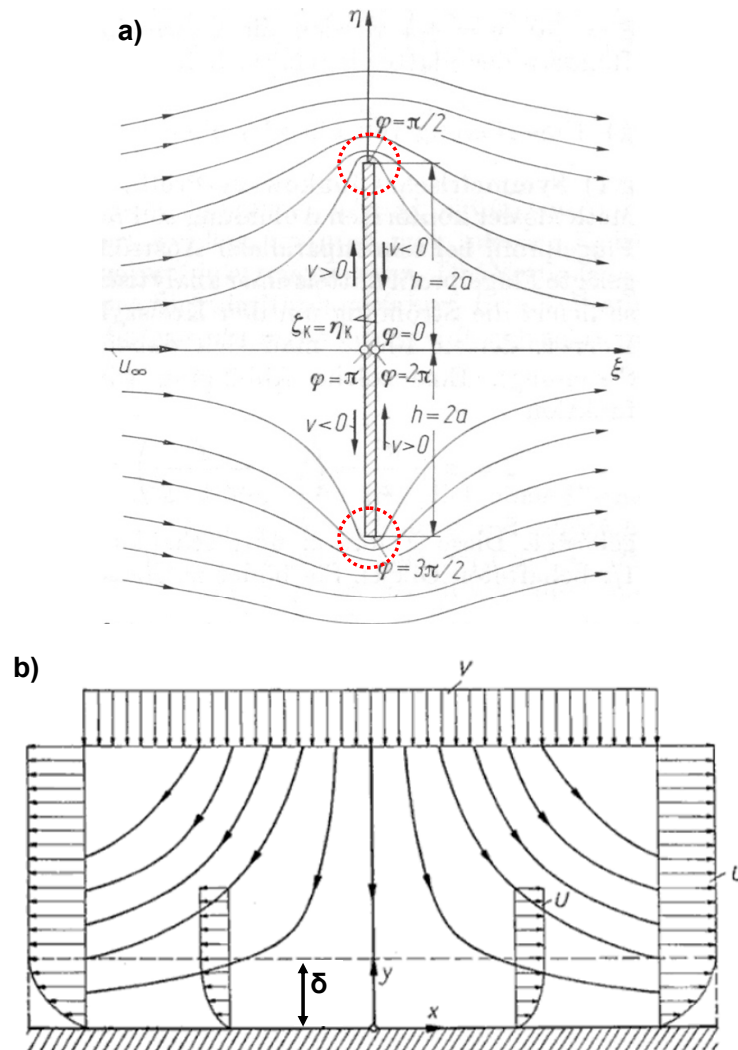


Abb. 4.64: a) Quer angeströmte Platte mit Stromlinienverlauf einer Potentialströmung [Tru68].
 b) Umlenkung der Strömung um 90° bei ebener Staupunktströmung mit Grenzschicht δ [Sch196]

Weiterhin ist die ebene Staupunktströmung ein Spezialfall. Die Grenzschichtdicke bleibt bis zum Erreichen der Kanten konstant und hängt nicht von der Lauflänge x ab, Abb. 4.64 b). An den Kanten ist durch die veränderten Strömungsverhältnisse eine dünnere Grenzschicht zu erwarten. Die Strömungsgeschwindigkeit steigt vom Staupunkt ausgehend linear in x -Richtung an [Pet08]. Dies wirkt sich auf den Stoffübergang aus. An den Kanten steigt durch die Geschwindigkeitszunahme der Strömung auch der Konvektionsstrom. Kombiniert mit der dünneren Grenzschicht nimmt folglich der Stoffmengenstrom zur Substratoberfläche in diesen Bereichen zu.

Im Staupunkt hingegen wird die Strömung kontinuierlich auf null abgebremst. Die dazugehörige Stromlinie entspricht der y -Achse in Abb. 4.64 b). Abseits dieser Stromlinie wird die Strömung abgebremst und zur Seite umgelenkt. Es entsteht ein Gebiet mit verlangsamer Strömung. Die Targetatome in der Strömung müssen einen größeren Diffusionsweg zurücklegen, um zum Substrat zu gelangen. Der Transport durch Konvektion ist vernachlässigbar aufgrund der niedrigen Strömungsgeschwin-

digkeit. Aufgrund des geringeren Konzentrationsunterschieds in Oberflächennähe ist eine niedrige Beschichtungsrate im Zentrum zu erwarten. [Ish00] beschreibt die Abhängigkeit der Schichtdicke/Beschichtungsrate von der Grenzschicht mit Gl. 2.3. Ausgehend von einem Stoffübergang durch Diffusion erhöht sich die Zeit für die Targetatome zum Substrat zu gelangen quadratisch mit der Grenzschichtdicke. Dadurch nimmt die Auftreffrate der Atome ab. Der genaue Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Schichtdickenverteilung wird im nachfolgenden Kap. 4.4.1.2 behandelt.

Das beschriebene Strömungsverhalten an der quer angeströmten Platte kann durch die Simulation der Ar-Strömung beim Ti-Beschichtungsprozess nachgebildet werden, Abb. 4.64 a) und b).

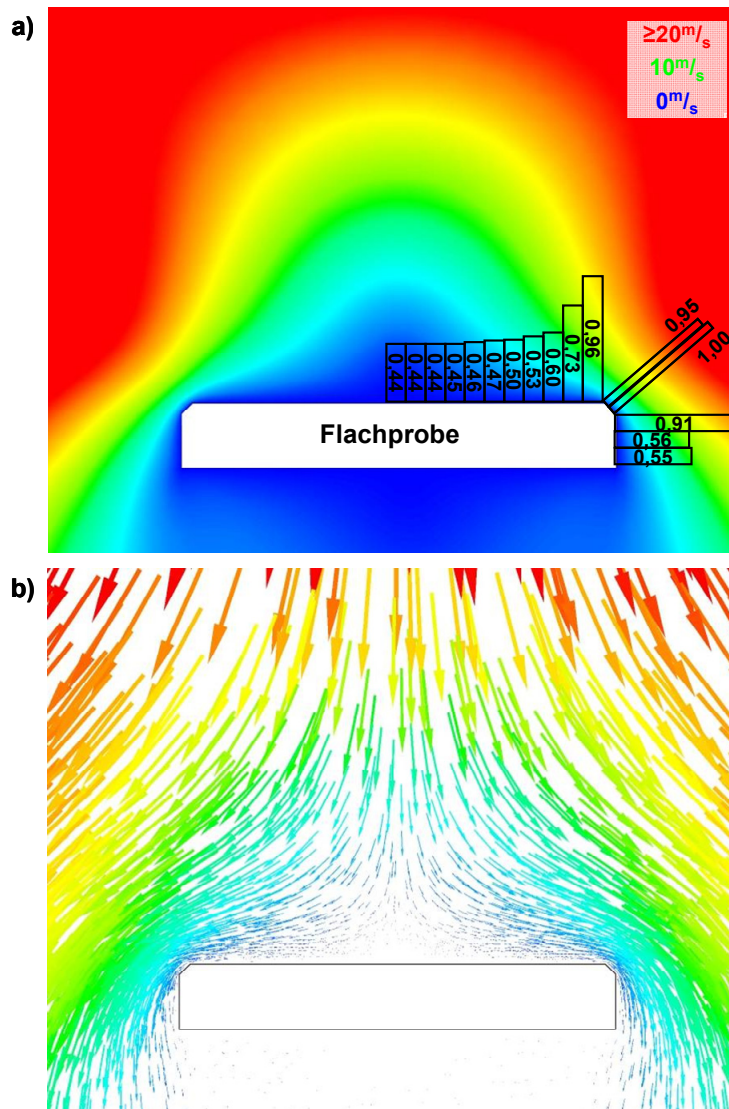


Abb. 4.65: a) Geschwindigkeitsverteilung der Ar-Strömung an der quer angeströmten Platte beim Ti-Beschichtungsprozess und schematische Darstellung der Ti-Schichtdickenverteilung.
b) Vektordarstellung der Geschwindigkeit: Die Farbe und Größe der Pfeile entsprechen der Skalierung aus a)

Die Standardprozessparameter für die Ti-Abscheidung wurden als Randbedingungen verwendet. Eine reine Argon-Strömung wurde angenommen. Aufgrund der Symmetrie ist die detaillierte gemessene Schichtdickenverteilung nur bis zur Hälfte in (a) dargestellt. Die Zahlenwerte in den Balken geben die auf den Maximalwert normierten Schichtdicken wieder. Das Simulationsergebnis zeigt den beschriebenen Vorgang, dass sich bei der Umströmung der Platte (Probe) die Strömung sich an die Kanten annähert und beschleunigt. Dort ist der Übergang von gebremster (blau) zu ungestörter (rot) Strömung am geringsten und hier wird auch die höchste Beschichtungsrate gefunden. Im Bereich der Symmetrieachse zeigt sich das durch den Staupunkt verursachte Gebiet mit gebremster Strömung. Die Schichtdicke bzw. Beschichtungsrate erreicht dort nur <50% des Maximalwerts an den Kanten. In (b) ist der Richtungswechsel der Strömung sichtbar. Hier zeigt sich die Umlenkung der Strömung durch den Staupunkt, die Beschleunigung und die Annäherung zu den Kanten hin. Der gezeigte Zusammenhang von Strömung und Beschichtung an einer 20x20 mm großen Flachprobe liefert auch eine Erklärung für die Beobachtung von [Jun96], dass bei Queranströmung kleiner ebener Substratoberflächen eine zweifach höhere Beschichtungsrate gemessen wird als bei quasi unendlich weite Proben. Wird die Substratoberfläche verkleinert, verkleinert sich der Bereich mit konstanter Grenzschichtdicke und die Singularitäten an den Kanten rücken dichter zusammen. Es kommt zu einer Überlagerung der hohen Beschichtungsraten.

4.4.1.2 Anströmwinkel 0° / Längsanströmung

Das Phänomen der Grenzschicht ist ausführlich an einer längs angeströmten ebenen Platte untersucht worden [Schl96], da es in vielen Anwendungen, z.B. an Tragflügeln oder Turbinenschaufeln zu dieser Anströmung kommt. Die Längsanströmung der zu beschichtenden Flächen ist zudem der gegenteilige Beschichtungsfall zur Queranströmung, da die Substratflächen sich NLOS zur Quelle befinden. Daher wird an dieser Stelle der Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit, Grenzschichtdicke und Schichtdickenverteilung beim GFS-Verfahren detaillierter betrachtet und diskutiert. Der strömungsabhängige Stoffübergang wird mithilfe der Sh-Zahl und dem Stoffübergangskoeffizienten β charakterisiert.

Für die Untersuchung wurden 100 mm lange Flachproben mit und ohne Unterstützung einer Bias-Spannung beschichtet. Bei der Versuchsdurchführung mit Titan wurde auch eine Flachprobe mit einem Anströmwinkel von 45° beschichtet. Die Auswertung der normierten Schichtdickenverteilung entlang der längs angeströmten Probenoberfläche zeigt Abb. 4.66 für Titan. Im Anschluss erfolgt die Diskussion für Wolfram, Abb. 4.68. In den Abbildungen ist zusätzlich der normierte Verlauf der Grenzschichtdicke mit aufgeführt, der nach Gl. 2.7 mit den in Kap. 3.3 angegebenen Parametern berechnet wurde. Die Auswertung der Schichtdicke erfolgte nur bis 80 mm

Probenlänge, da aufgrund der Befestigung der Probe im hinteren Bereich eine Auswertung der Schichtdicke dort nicht möglich war.

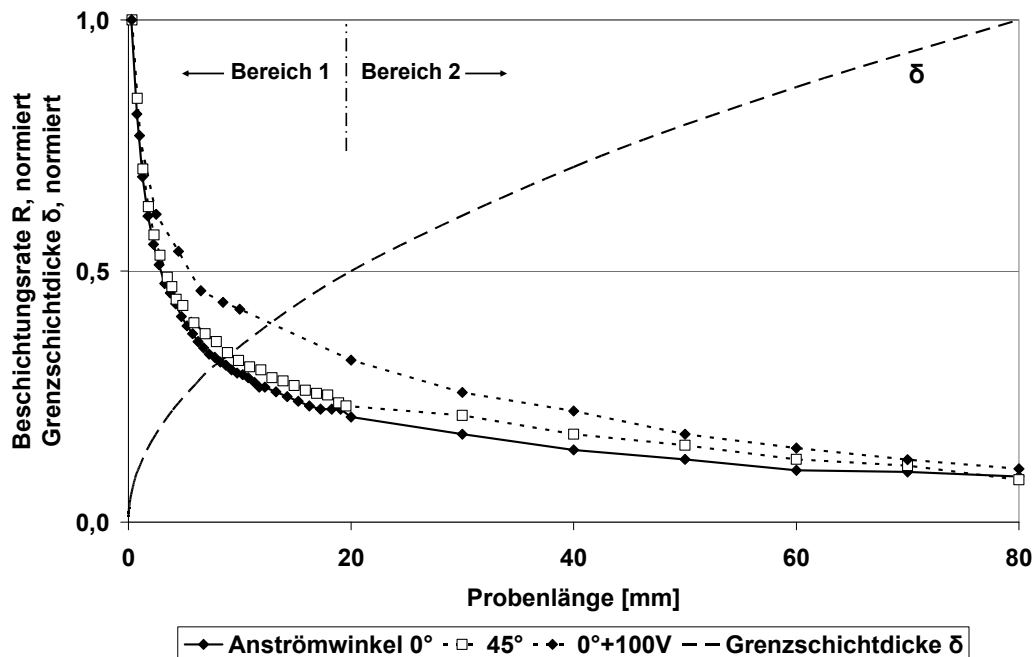


Abb. 4.66: Normierte Ti-Schichtdickenverteilung und Grenzschichtdicke an längs und unter 45° angeströmter Flachprobe

Die Kurvenverläufe der Beschichtungsrate der längs bzw. unter einem Anströmwinkel von 45° angeströmten Flachprobe sind annähernd identisch, Abb. 4.66. Durch die angestellte Flachprobe wird der Gasstrom so umgelenkt, dass er entlang der Substratoberfläche strömt und somit ähnliche Strömungsverhältnisse herrschen wie bei einer Längsanströmung.

Unabhängig von der Beschichtungsvariante, mit Bias- oder ohne Bias-Spannung, unterteilt sich der Verlauf der Beschichtungsrate und der Grenzschichtdicke in zwei Bereiche auf. Der erste Bereich erstreckt sich bis zu einer Lauflänge von 20 mm. Er ist gekennzeichnet durch eine sich rapide ändernde hohe Steigung der Gerade. Die anfänglich sehr hohe Beschichtungsrate von zu bis 32 $\mu\text{m}/\text{h}$ fällt nach 3 mm hinter der Probenkante auf 50% des Startwerts und liegt am Ende des Bereichs bei 20%. Mit Bias wird die 50%-Marke erst nach 5 mm erreicht und es werden noch 30% vom Anfangswert am Ende der Probe gemessen. Der flachere Verlauf und der höhere Wert ist die Folge des niedrigeren Anfangswerts der Rate. Sie entsteht infolge der Bias-Spannung, die die Kantenüberhöhung reduziert, s. Kap. 4.4.1.1. Die Grenzschicht verhält sich genau entgegengesetzt zur Schichtdickenverteilung. Im beschriebenen Bereich 1 steigt die Grenzschicht auf 50% ihrer maximalen Höhe an, d.h. zu Beginn ist die Grenzschicht infinitesimal klein und die Strömungsgeschwindigkeit entspricht in Wandnähe weitestgehend der ungestörten Außenströmung. Der hohe Konvektionsstrom begünstigt den Materialtransport zur Substratoberfläche.

Charakteristisch für den zweiten Bereich nach 20 mm Probenlänge ist die konstante Steigung der Kurvenverläufe. Da die Strömung aufgrund der Reibung weiter abgebremst wird, verringert sich auch der Konvektionsstrom. Die Beschichtungsrate nähert sich asymptotisch einem Endwert an. Über die restliche Probenlänge (20-80 mm) reduziert sich die Rate von 20 auf 8%, bezogen auf den Maximalwert zu Probenbeginn. Wird die Änderung nur innerhalb dieser Strecke berücksichtigt, beträgt die Abnahme der Rate auf einer Länge von 60 mm rund 60%. Ab 70 mm Laufänge sind die Raten für das Beschichten mit und ohne Bias-Spannung nahezu gleich auf. Gleichzeitig steigt die Grenzschicht kontinuierlich auf ihren Endwert.

Der Einfluss der Strömung auf die Schichtdickenverteilung wurde als Folge der Bildung einer Grenzschicht beschrieben [Ish00, Vet01, Kae98a, Koh09a, Jun96]. Neben der Abnahme des für den Stoffübergang vorteilhaften Konvektionsstroms führt die größer werdende Grenzschicht zu einem flacheren Übergang der Teilchenkonzentration Strömung-Substratoberfläche, siehe Abb. 2.14. Somit ist in unmittelbarer Wandnähe bzw. bei gleicher Entfernung von der Oberfläche die Teilchendichte im hinteren Bereich geringer als im vorderen. Da nach dem ersten Fick'schen Gesetz der Teilchenfluss proportional zum Konzentrationsgradienten ist, fällt der Diffusionsstrom kleiner aus und es gelangen somit weniger Teilchen aus der Strömung zum Substrat, siehe auch Gl. 2.14.

Die unterschiedlichen Transportmechanismen und Vorgänge wirken sich auch auf die Mikrostruktur und Vorzugsorientierung der Schicht aus, Abb. 4.67. Die Oberflächenaufnahmen und die Texturmessungen in der Basalebene erfolgten an der Probenposition $x=0$ mm (a), $x=40$ mm (b) und bei $x=80$ mm (c). Die Anströmung verläuft imaginär von links nach rechts.

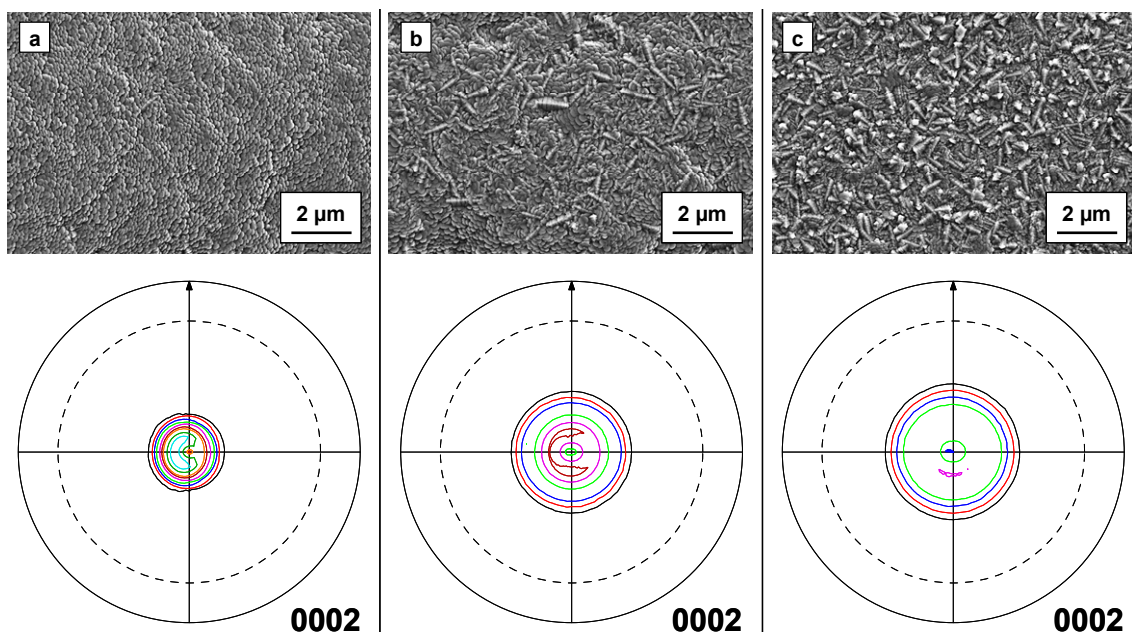


Abb. 4.67: Entwicklung der Ti-Mikrostruktur entlang der längs angeströmten Flachprobe. Die Messung erfolgte bei a) $x=0$, b) $x=40$ mm und c) $x=80$ mm

Zu Beginn der Probe wurde die Schichtabscheidung vom hohen Konvektionsstrom (Bereich 1) dominiert. Die typische schuppige Standardmorphologie mit der (0002)-Fasertextur entsteht. Das Intensitätsmaximum in der Polfigur bzw. die Stängel sind um 10° in Richtung der Anströmung verkippt, Abb. 4.67 a). Dadurch verschiebt sich der kreisförmige Bereich mit einer Intensität >1 aus dem Zentrum der Polfigur. Er besitzt einen Durchmesser von $50^\circ\psi$. Nach Gl. 2.5 und Gl. 2.6 ist durch die Längsanströmung (= 90° Einfallswinkel) eine höhere Verkipfung der Stängel zu erwarten gewesen. Da dies nicht der Fall ist, folgt aus den Gleichungen und nach Abb. 2. 10, dass bei einem Verkipfungswinkel der Stängel von $10^\circ\beta$ der tatsächliche Einfallswinkel der Atome 19° betragen haben muss. Dies entspricht nach Abb. 3. 4 b) einem Anströmwinkel von 71° . Trotz der Längsanströmung treffen die Atome nahezu senkrecht auf die Oberfläche. Damit erklärt sich auch die identische Schichtmorphologie zur quer angeströmten Probe und die unabhängig vom Anströmwinkel fast senkrecht aufwachsenden Stängel, vgl. Abb. 4.8 und Abb. 4.47. Befindet sich die Substratoberfläche quer zur Strömungsrichtung (Kap. 4.4.1.1.), kommt es zu einer Umlenkung der Strömung um 90° . Sie bewegt sich somit auch parallel zur Substratoberfläche. Der Übergang der Targetatome aus der Strömung zur Oberfläche erfolgt durch Diffusion quer zur Strömungsrichtung [Her00]. Nur zu Beginn, wo die Grenzschicht dünn und der Konvektionsstrom bzw. die Teilchendichte in Oberflächennähe sehr hoch ist, wird der Richtungsvektor der Diffusion durch die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst. Mit zunehmendem Abstand und Dicke der Grenzschicht (Bereich 2) verändert sich nicht nur die Mikrostruktur, sondern auch die Schärfe der Fasertextur. Die Strukturen in (b) und (c) sind vergleichbar mit denen bei größerem Abstand oder geändertem Kammerdruck, siehe auch Abb. 4.13 und Abb. 4.18. Der geringere Konvektionsstrom und der diffusive Stoffübergang führen zu einer niedrigeren und ungerichteten Schichtabscheidung. Daher kann bei den Polfiguren in Abb. 4.67 b) und c) die (0002)-Ebene zu höherem Kippwinkel ψ mit einer Intensität >1 gemessen werden. Zudem nimmt die maximale Poldichte im Vergleich zur Polfigur in (a) deutlich ab. Die Kristallite wachsen somit mit einer schwächeren Ausprägung der (0002)-Orientierung senkrecht zur Substratoberfläche.

Wie anhand Abb. 4.68 erkennbar ist, kann bei Wolfram der Kurvenverlauf auch in die oben bei der Titanabscheidung beschriebenen Abschnitte unterteilt werden. Im Gegensatz zu Ti bleibt beim Einsatz einer Bias-Spannung der Kurvenverlauf der Schichtdickenverteilung des Wolframs in guter Näherung unverändert. Die Beschichtungsrate erreichen die 50%-Grenze des Startwerts aber erst 6 mm hinter dem Substratanfang. Die Strecke, bei der die Rate auf 50% abfällt, ist bei W doppelt so lang als bei Ti.

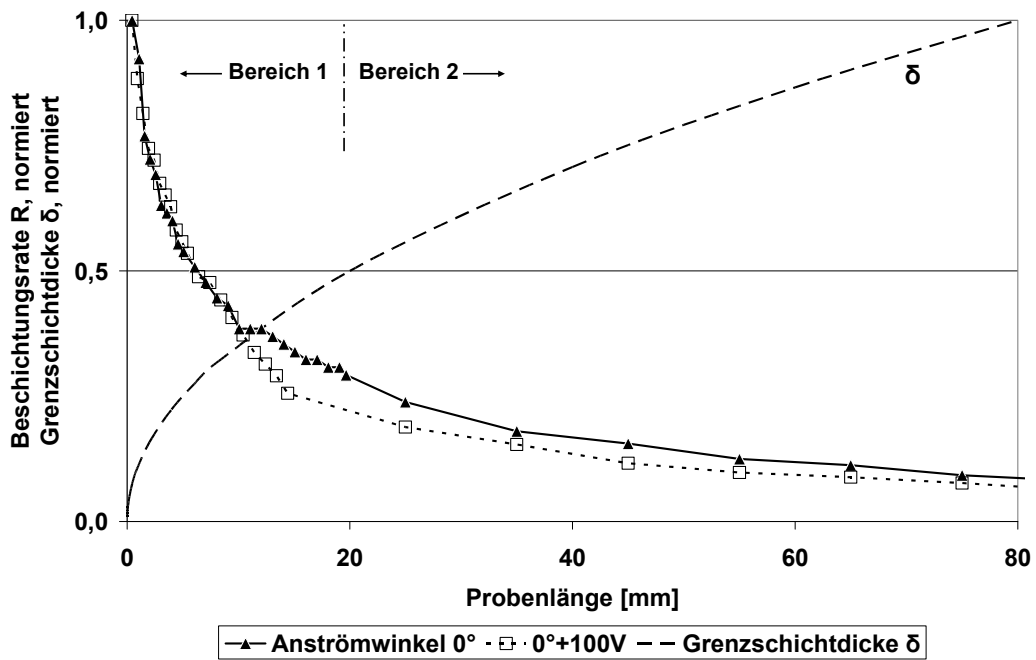


Abb. 4.68: Normierte W-Schichtdickenverteilung und Grenzschichtdicke an einer längs angeströmten Flachprobe

Der Mikrostrukturwandel der Wolframschicht verläuft weitaus signifikanter ab, als bei Titan. Die durch den Konvektionsstrom begünstigte hohe Beschichtungsrate im Bereich 1 lässt Stängelstrukturen im μm -Bereich entstehen, Abb. 4.69 a).

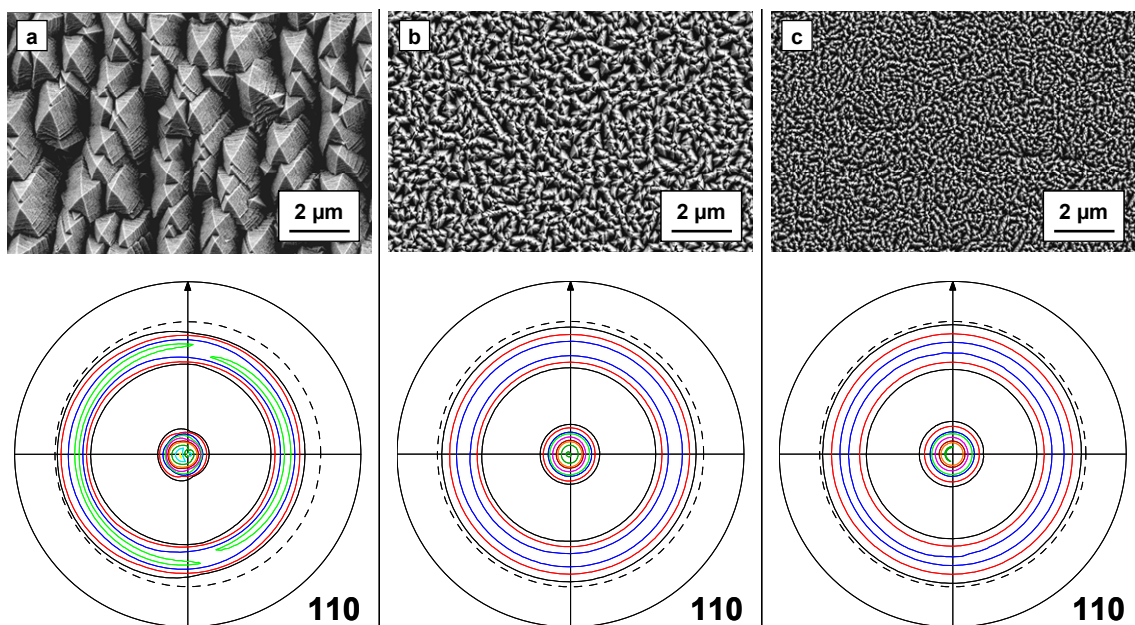


Abb. 4.69: Entwicklung der W-Mikrostruktur entlang der längs angeströmten Flachprobe. Die Messung erfolgte bei a) $x=0$, b) $x=40$ mm und c) $x=80$ mm

Bei der Bestimmung der Textur wurde an allen drei Positionen eine Fasertextur in $\langle 110 \rangle$ -Richtung gefunden. In der Polfigur für $x=0$ mm (Abb. 4.69 a) zeigt sich deutlich, dass die maximale Poldichte und die Ring-Intensität in Richtung der Anströmung

verschoben sind. Eine Verkippung der Wolframstängel um 5° kann festgestellt werden. Mit den gleichen Überlegungen wie bei Titan folgt daraus, dass der Einfallswinkel 10° bzw. der Anströmwinkel 80° betragen haben muss. Mit zunehmender Entfernung vom Probenanfang nimmt die Poldichte an Intensität ab und die Breite der Intensitätsbereiche ändert sich nur geringfügig, Abb. 4.69 b) und c). Zwar liegen die Maxima nicht zentral in den Polfiguren, aber dafür die Ring-Intensitäten. Dies bedeutet, dass die Stängel nahezu ohne Verkippung sind. Auch hier ist die Schichtmorphologie der längs angeströmten identisch zur quer angeströmten Probe und die Stängel wachsen senkrecht zur Substratoberfläche, vgl. Abb. 4.9. Wie bereits bei Titan diskutiert, liegt dies an den identischen Abscheidungsbedingungen. Unabhängig davon, ob die Substratoberfläche längs oder quer angeströmt wird, verläuft die Strömung (nahezu) parallel zur Substratoberfläche, Abb. 4.70. Der Stoffübergang erfolgt durch Diffusion stets quer zur Strömungsrichtung. Aufgrund des senkrechten Einfalls der Teilchen wachsen die Stängel ähnlich wie beim Sputtern senkrecht zur Oberfläche, unabhängig von der Lage der Substratoberfläche zur Strömungsrichtung und unabhängig vom Targetmaterial.

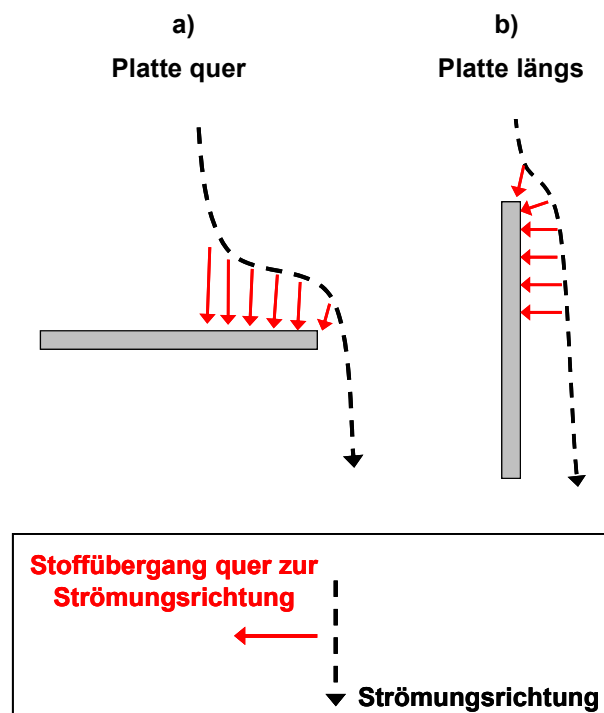


Abb. 4.70: Identische Stoffübergangsbedingungen bei a) Quer- und b) Längsanströmung

Die Abnahme des Stängeldurchmessers mit zunehmender Lauflänge entlang der längs angeströmten Probe ist vergleichbar mit der Änderung des Substratabstands bei der quer angeströmten Probe, Abb. 4.14. Der Effekt ist bei der Längsanströmung stärker, da durch die Grenzschichtausbildung die Stoffkonzentration in Oberflächennähe schneller abnimmt.

Die generelle Verteilung der Schichtdicke/Beschichtungsrate entlang der längs angeströmten ebenen Platte ist für Titan und Wolfram sehr ähnlich. Aber wie in Kap. 4.4.1.1 konnte eine leichte Materialabhängigkeit festgestellt werden. Neben dem schwächer ausgeprägten Kanteneffekt und der geringeren Abnahme der Rate mit zunehmendem Substratabstand (Abb. 4.12) zeigt Wolfram eine flachere Abnahme der Beschichtungsrate entlang der Platte. Der Unterschied im Verlauf ist nicht alleine durch eine unterschiedliche Dicke der Grenzschicht erklärbar. Abgesehen vom Material wird der Verlauf der Schichtdicke grundsätzlich von der Strömung bestimmt. Dies konnte durch Variation des Gasflusses und der Abpumpleistung festgestellt werden [Koh09a]. Die Strömungsgeschwindigkeit zeigte einen wesentlichen Einfluss auf die Verteilung. Zwar wurde von einem Zusammenhang zwischen Grenzschicht, Strömungsgeschwindigkeit und lokaler Schichtdicke gesprochen, aber eine detaillierte Betrachtung wurde bislang nicht durchgeführt. Aus Gl. 2.7 ist bekannt, dass bei konstanter Viskosität eine höhere Strömungsgeschwindigkeit zu einer kleineren maximalen Grenzschicht mit langsamerem Anstieg entlang einer längs angeströmten Platte führt. Nach der Vorstellung von [Ish00] verkürzt sich damit nach Gl. 2.3 die Zeit t für die Diffusion durch die Grenzschicht und eine höhere Auftreffrate entlang der Probe erfolgt.

Nach der Theorie des Stoffübergangs erfolgt die Abscheidung generell durch Diffusion, da die Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche null ist und damit auch der Konvektionsstrom. Eine geringere Dicke der Grenzschicht und eine hohe Strömungsgeschwindigkeit bedeuten aber, dass in Wandnähe der Konvektionsstrom hoch ist und ein starkes Konzentrationsgefälle erzeugen wird. Dies unterstützt die konzentrationsabhängige Diffusion der Fluidteilchen, siehe Gl. 2.14.

Welche Bedeutung die Grenzschichtdicke und die Beziehung von Diffusion und Konvektion für den Stoffübergang aus der Strömung hat, kann mithilfe der lokalen Sherwood-Zahl (Sh-Zahl) bzw. dem Stoffübergangskoeffizienten β beschrieben werden.

Für die Berechnung von Sh und β für den Fall einer längs angeströmten Platte wurden folgende Parameter und Annahmen der Ti-Standardbeschichtung gewählt:

- Laminare Strömung, keine Turbulenzen
- Substratoberfläche hydraulisch glatt
- 0,47 mbar bei 4,5 slm Ar
- Stoffdaten des Ti-Ar-Fluids \approx Stoffdaten nur Ar-Strömung
- Gastemperatur von 400°C
- Mittlere Strömungsgeschwindigkeit nach Gl. 3.2

Aus Tab. 3. 4 wurden die Werte c , n und m für die Berechnung der Sh-Zahl entnommen. Die Gleichung stellt sich dann wie folgt dar:

$$Sh = 0,331 * Re_x^{0,5} * Sc^{0,33} = \frac{\beta_x * x}{D} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Daraus kann auf den lokalen Stoffübergangskoeffizienten geschlossen werden:

$$\beta_x = \frac{Sh * D}{x} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Die für die Berechnung notwendige Schmidt-Zahl berechnet sich nach Gl. 2.13. Wie anhand der Gleichung für die Sc-Zahl zu erkennen ist, hängt diese nur vom Fluid und seiner Zusammensetzung ab.

Für den GFS-Prozess ist die lokale Sh-Zahl von Interesse. Sie ist proportional zum Stoffübergangskoeffizienten [Bra76]:

$$Sh_x = \frac{\beta_x * L}{D} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Die Re-Zahl ergibt sich aus Gl. 2.9. Mit der allgemeinen Gasgleichung wurde die Dichte ρ des Fluids berechnet. Die Viskositäten folgen aus der kinetischen Gastheorie. Mit Gl. 3.4 von [Bir60] wurde der Diffusionskoeffizient D für Ti in Argon bestimmt. In Tab. 4.4 sind die berechneten Stoffwerte zusammengefasst.

Tab. 4.4: Übersicht der berechneten Stoffdaten für die Ermittlung von Sh-Zahl und β

Dichte ρ	Dynamische Viskosität η	Diffusionskoeffizient D
$3,3 * 10^{-4} \text{ kg} * \text{m}^{-3}$	$3,6 * 10^{-5} \text{ kg} * (\text{m} * \text{s})^{-1}$	$0,083 \text{ m}^2 * \text{s}^{-1}$

Die Funktion des Stoffübergangskoeffizienten β_x im Vergleich zur gemessenen Beschichtungsrate zeigt Abb. 4.71. Mit dem Diffusionskoeffizienten aus Tab. 4.4 wurde auch der Verlauf der Auftreffrate f nach Gl. 2.3 berechnet.

Wie in Abb. 4.71 zu sehen ist, liefert der Ansatz der Auftreffrate f von [Ish00] (siehe Kap. 2.1.3 und Gl. 2.3), die häufig in der Literatur zum GFS verwendet wird, um den Zusammenhang von Grenzschichtdicke zu Beschichtungsrate zu beschreiben, keine Übereinstimmung mit der gemessenen Schichtdickenverteilung bei einer längs angeströmten Platte. Die Diskrepanz entsteht, da der Ansatz nicht das Zusammenwirken von Diffusion und Konvektion berücksichtigt. Die verstärkende Wirkung des Konvektionsstroms auf den Stoffübergang wird vernachlässigt.

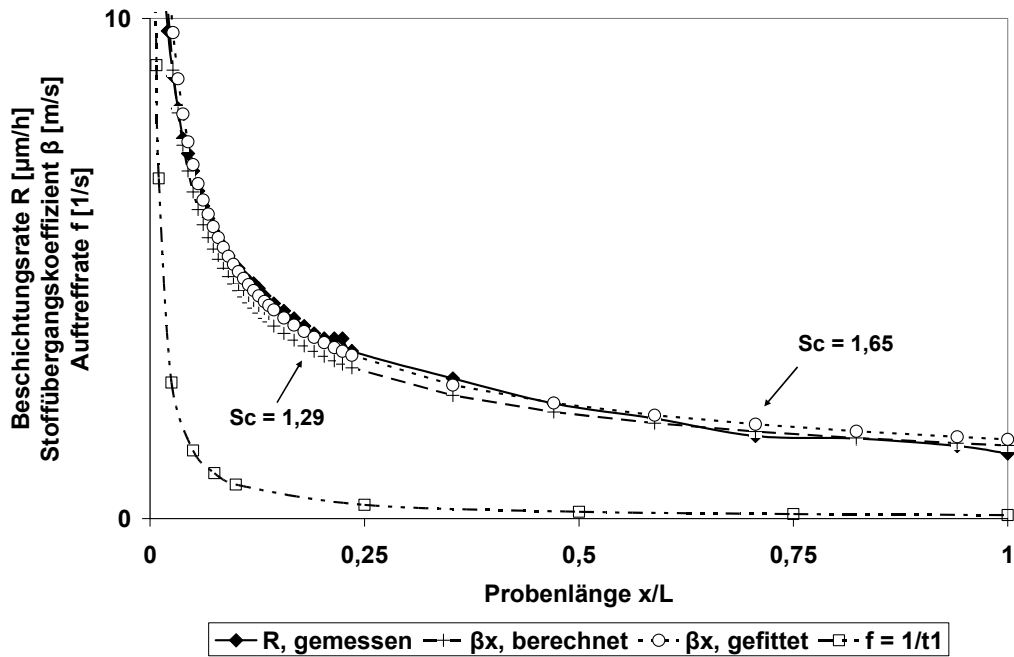


Abb. 4.71: Vergleich der gemessenen Schichtdickenverteilung mit dem berechneten und angepassten Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten β für Ti an einer längs angeströmten Platte. Zusätzlich der Verlauf der Auftreffrate f nach dem Modell von [Ish00]

Die Kurve der Beschichtungsrate und des berechneten Koeffizienten β_x sind nahezu identisch. Der Verlauf entspricht einer Funktion mit $y=a*x^{-0,5}$. Mit zunehmendem Abstand vom Substratanfang und damit zunehmender Dicke der Grenzschicht nimmt der Stoffübergangskoeffizient ab und läuft asymptotisch gegen einen Endwert. Der Verlauf der Kurve wird durch die Sc -Zahl bestimmt, da die Sh -Zahl und β_x eine Funktion dieser Kennzahl ist [Bae96].

Mit einer Sc -Zahl von 1,29 liegt der berechnete Wert für den vorliegenden Fall in Abb. 4.71 im erwarteten Größenordnungsbereich für Gase [Her00]. Die Abweichung vom tatsächlichen Schichtdickenverlauf beträgt rund 9%. Durch Fitten der Sc -Zahl konnte eine mittlere Abweichung des Kurvenverlaufs von $<6\%$ erreicht werden. Die Anpassung liefert für die Sc -Zahl ein Optimum von 1,65. Die Differenz zwischen den Werten entsteht durch die Annahme einer reinen Argon-Strömung bei der Berechnung der Kennzahlen und Stoffwerte, aber die Abweichung liegt in einem gut tolerierbaren Bereich. Die in dem Gasstrom enthaltenen Ti-Atome wurden nicht bei der Berechnung der Stoffdaten des Fluids miteinbezogen. Sie beeinflussen aber die Dichte und Viskosität des Fluids. Weiterhin führt diese Annahme dazu, dass beim Stoffübergangskoeffizient β_x mit einer SI-Einheit von m/s oder $\text{m}^3/(\text{s}*\text{m}^2)$ nur der je Fläche übertragene Argon-Volumenstrom betrachtet wird. Die Angabe der Beschichtungsrate erfolgt aber in $\mu\text{m/h}$ und nur für die abgeschiedenen Ti-Atome. Um auf den Ti-Volumenstrom schließen zu können und damit eine Übereinstimmung der SI-Einheiten zu erhalten, müsste das genaue Verhältnis von Titan zu Argon im Gasstrom in Substratnähe bekannt sein. Zwar gibt [Kae96a] ein Dichteverhältnis Metall-

zu Argon-Atomen von ca. 1:10000 an und es wurde die Verteilung der Ionendichte gemessen, aber diese bezieht sich nur auf das Plasma bzw. nur auf die Ar-Ionen. Metall-Ionen sind nur in einer geringen Anzahl zu erwarten, da schon bei Verlassen der GFS-Quelle die Targetatome aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge von $<0,5$ mm durch Stossprozesse wahrscheinlich nicht nur thermalisiert, sondern auch durch Rekombination neutralisiert sind [Som84]. Eine Untersuchung zur Bestimmung der Zusammensetzung der Gasströmung in unmittelbarer Substratnähe, z.B. mittels eines Plasma-Prozess-Monitors (PPM) wäre aufschlussreich und bietet sich für nachfolgende Studien an.

Nach Gl. 4.3 ist die lokale Sh-Zahl proportional zum lokalen Stoffübergangskoeffizienten β_x . Daher kann eine ähnliche Abhängigkeit der Kennzahl von der Grenzschichtdicke wie beim Koeffizienten entlang der längs angeströmten Platte erwartet werden. Beide Kennwerte nähern sich asymptotisch einem Grenzwert von 1 an. Damit entspricht der Stofftransport/-übergang ab einer gewissen Lauflänge entlang der ebenen Platte dem Transport nur durch Diffusion und wird nicht durch einen Konvektionsstrom unterstützt. Bei umgekehrter Betrachtung bedeutet dies, dass am vorderen Ende der Flachprobe der hohe Konvektionsstrom ein steiles Konzentrationsprofil verursacht und die Diffusion der Targetatome in unmittelbarer Nähe zur Substratoberfläche begünstigt. Dadurch wird die hohe Beschichtungsrate erreicht, was sich auch auf die Ausrichtung der Stängel in der Schicht auswirkt, Abb. 4.67 und Abb. 4.69.

Der Zusammenhang von Strömung und Schichtdickenverteilung, der hier erstmals für das GFS-Verfahren beschrieben worden ist, kann durch die Strömungssimulation dargestellt werden. Dafür ist die Abbildung der Geschwindigkeitsverteilung an der längs angeströmten Platte ausreichend, Abb. 4.72. Für die Simulation wurden die Standardbedingungen für die Ti-Beschichtung verwendet. Die dargestellten Zahlenwerte zeigen die an der Probenposition auf den Maximalwert normierte Schichtdicke. Hier wurde die Schicht auf der Stirnseite der Probe mitberücksichtigt. Die Darstellung ist nicht maßstabgetreu und soll nur die Tendenz wiedergeben. Der Verlauf der Grenzschicht ist an der gebremsten Strömung (blau bis gelb/orange) zu erkennen.

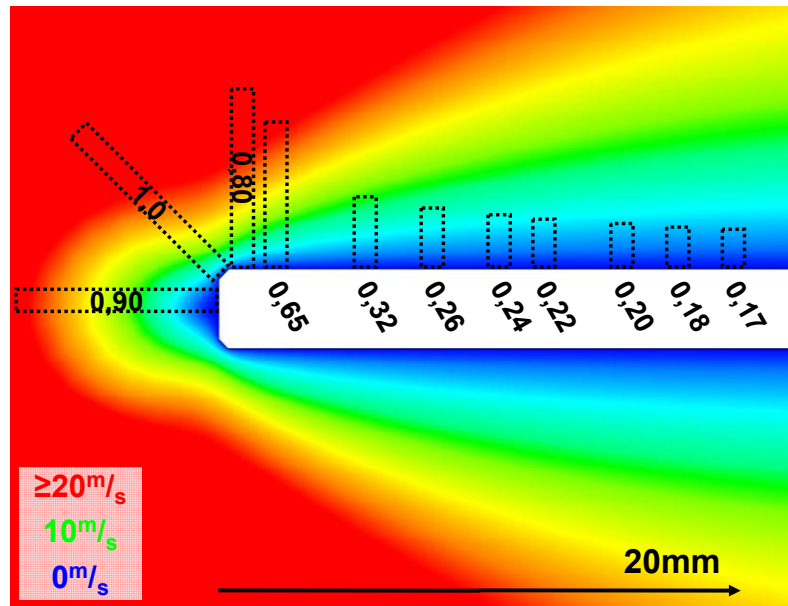


Abb. 4.72: Geschwindigkeitsverteilung der Ar-Strömung am vorderen Teil der längs angeströmte Platte beim Ti-Beschichtungsprozess und schematische, nicht maßstabsgetreue Darstellung der Ti-Schichtdickenverteilung

Die Verteilung der Schichtdicke bzw. der Beschichtungsrate ist vergleichbar mit einem Streichholzkopf. Eine hohe Beschichtungsrate wird nur im vorderen Bereich der Probe gefunden. Die Stirnseite der Platte kann wie eine quer angeströmte Platte gesehen werden und wie in Abb. 4.65 befindet sich an den Kanten die höchste Beschichtungsrate. Zu Beginn der Platte auf der längs angeströmten Fläche, wo der Abstand zwischen Substratoberfläche und ungestörter Strömung (rot) am kleinsten ist, wird noch eine relative Beschichtungsrate von 80% gemessen. Stromabwärts vergrößert sich die Grenzschichtdicke. Dadurch ist sowohl in direkter Nähe, als auch in einiger Entfernung von der Oberfläche die Strömungsgeschwindigkeit verlangsamt. Über die Verkettung Konvektionsstrom, Konzentrationsprofil und Stoffübergang führt dies zur Reduzierung der Beschichtungsrate. Nach 20 mm Probenlänge erreicht die Rate nur noch 17% des Maximalwerts.

4.4.2 Beschichten von gekrümmten Substratoberflächen

Das gleichmäßige Beschichten eines Kreiszyinders, der mit seiner Achse quer zur Strömungsrichtung liegt und nicht rotiert wird, stellt eine besondere Herausforderung dar. Während die Vorderseite des Zylinders sich in LOS zur Quelle befindet, liegt durch die geometrischen Gegebenheiten die Rückseite im NLOS-Bereich. Mit dem GFS-Verfahren wurden schon Versuche zur Zylinderbeschichtung durchgeführt [Jun96], aber Details wie Prozessparameter oder Zylinderdurchmesser wurden nicht veröffentlicht. Daher wird hier der Einfluss der Geometrie auf die Schichtdicken- bzw. der Ratenverteilung entlang der Kreiskontur untersucht. Dazu sind mit konstanten

Prozessparametern stehende Kreiszyylinder mit unterschiedlichen Durchmessern beschichtet worden, Abb. 4.73. Die Versuchsdurchführung erfolgte an Titan. Die Beschichtungsrate wurde auf ihren jeweiligen Maximalwert normiert.

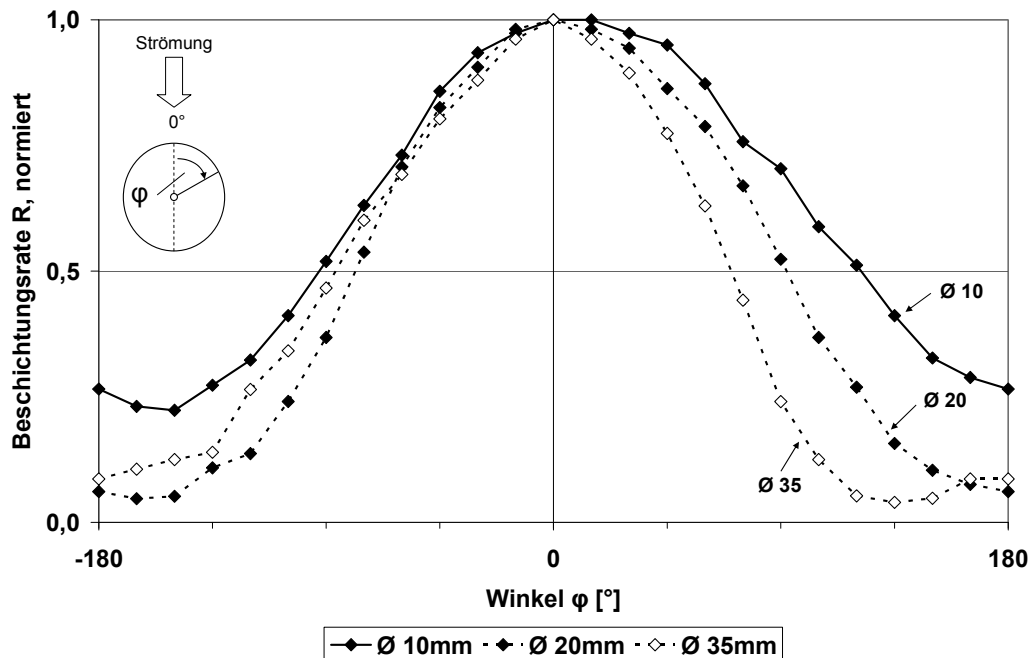


Abb. 4.73: Normierte Verteilung der Ti-Beschichtungsrate entlang Kreiszyylinder mit unterschiedlichem Durchmesser

Bei allen drei Zylinderdurchmessern konnte Schichtmaterial entlang der Außenkontur gefunden werden. In Abhängigkeit vom Durchmesser wurde die Rückseite unterschiedlich stark beschichtet. Der Zylinder mit dem kleinsten Durchmesser (10 mm) weist gegenüber den größeren Proben (20 und 35 mm) über den gesamten Umfang eine höhere Beschichtungsrate auf, insbesondere auf der Rückseite (NLOS). Dort liegt die Rate mit durchschnittlich $2,4 \mu\text{m/h}$ drei- bis viermal höher, Tab. 4.5. Auf der Vorderseite ($\varphi=0^\circ$) des 10 mm Zylinders wird mit einer Rate von $8,7 \mu\text{m/h}$ 25% mehr Schicht abgeschieden als bei den größeren Durchmessern. Der Effekt der höheren Beschichtungsrate an kleineren Substratoberflächen ist auch hier an den Kreiszyklindern zu finden. Darüber hinaus ist in Abb. 4.73 auffällig, dass die Kurven eine Unsymmetrie aufweisen. Vermutlich waren die Rohre nicht exakt kreisrund. Zudem waren die Rohre hängend gelagert und dadurch unter ihrem Eigengewicht belastet. Die hohe Temperatur von 360°C beim Beschichten führte dann zu einer leichten Verformung der Proben.

Eine weitere wichtige Aussage zur NLOS-Beschichtung der Kreiszyklindern liefert die Halbwertsbreite (FWHM) der Verteilung um die Kontur. Bei einer größeren FWHM, insbesondere wenn sie $>180^\circ$ ist, kann davon ausgegangen werden, dass ein höherer Anteil an Schichtmaterial zur Rückseite des Zylinders gelangt. Dadurch nimmt die Schichtdickenverteilung einen günstigeren Verlauf für das Beschichten des NLOS-

Bereichs an und eine größere Menge an Material wird dort abgeschieden. Neben der höheren Beschichtungsrate ist beim 10 mm Durchmesser auch eine größere Halbwertsbreite messbar. Mit zunehmendem Durchmesser verkleinert sich diese schrittweise von 217° über 175° auf 157° . Dies kann auf die Veränderung der Strömung in Abhängigkeit des Zylinderdurchmessers zurückgeführt werden, Tab. 4.5. Die Re-Zahl und die maximale Grenzschichtdicke an einem Kreiszyylinder wurden nach den Gl. 2.10 und Gl. 2.11 berechnet.

Tab. 4.5: Vergleich der Kreiszyylinder-Beschichtung durch Variation des Zylinderdurchmessers bei konstanten Strömungsbedingungen. Rel. Rate aus Abb. 4.73

Durchmesser	Ø 10 mm	Ø 20 mm	Ø 35 mm
Gasfluss Ar	4500 sccm	4500 sccm	4500 sccm
Kammerdruck	0,47 mbar	0,47 mbar	0,47 mbar
Mittl. Gasgeschw.	22 m/s	22 m/s	22 m/s
Re-Zahl bei d	2	5	8
δ_{\max} bei $\varphi=90^\circ$	13 mm	18 mm	24 mm
FWHM	217°	175°	157°
Rate, rel. bei $\varphi=90^\circ$	0,61	0,45	0,36
Rate, rel. bei $\varphi=180^\circ$	0,27	0,06	0,09

Aufgrund der konstanten Geschwindigkeit und Viskosität der Strömung zeigt sich ein proportionales Verhältnis zwischen Durchmesser, Re-Zahl und Grenzschichtdicke, Gl. 2.11. Für die Targetatome bedeutet die große Grenzschichtdicke ein längerer Weg, um aus der Strömung zur Substratoberfläche zu gelangen. Gleichzeitig verringert sich die Konzentration an Teilchen in unmittelbarer Oberflächennähe, somit auch der Konzentrationsunterschied zwischen der Grenzschichtströmung und der Substratoberfläche. Dies hat zur Folge, dass die Beschichtungsrate entlang der Kontur abnimmt. Auch hier zeigt sich ein Zusammenhang zwischen Grenzschichtdicke und Beschichtungsrate. Bei $\varphi=90^\circ$ besitzt der Kreiszyylinder mit Ø 10 mm eine maximale Grenzschichtdicke von 13 mm und eine relative Rate von 61% wird dort gemessen. Bei einem Rohrdurchmesser von 35 mm steigt an gleicher Stelle die Grenzschichtdicke auf 24 mm an. Das Verhältnis der Grenzschichten beträgt 0,54. Wird nun angenommen, dass die relative Rate von 61% bei $\varphi=90^\circ$ sich bei Änderung des Zylinderdurchmessers genau um diesen Wert reduziert, müsste die Rate beim größeren Rohr einen Wert von nur 33% erreichen. Beim Rohrdurchmesser von 35 mm wird an dieser Stelle ($\varphi=90^\circ$) eine relative Rate von 36% gemessen. Die berechnete relative Rate von 33% liegt somit in guter Näherung zur tatsächlich gemessenen relativen Rate.

Eine wesentliche Beeinflussung der Schichtdickenverteilung kann durch Variation der Strömungsverhältnisse erzielt werden. Die Wirkungsweise wurde an einem Kreiszy-

linder mit \varnothing 20 mm untersucht, Abb. 4.74. Auch hier zeigt sich ein unsymmetrischer Verlauf der Kurven, der auf eine ungleichmäßige Form der Rohre oder auf eine Verformung während der Beschichtung zurückzuführen ist, s. Abb. 4.73.

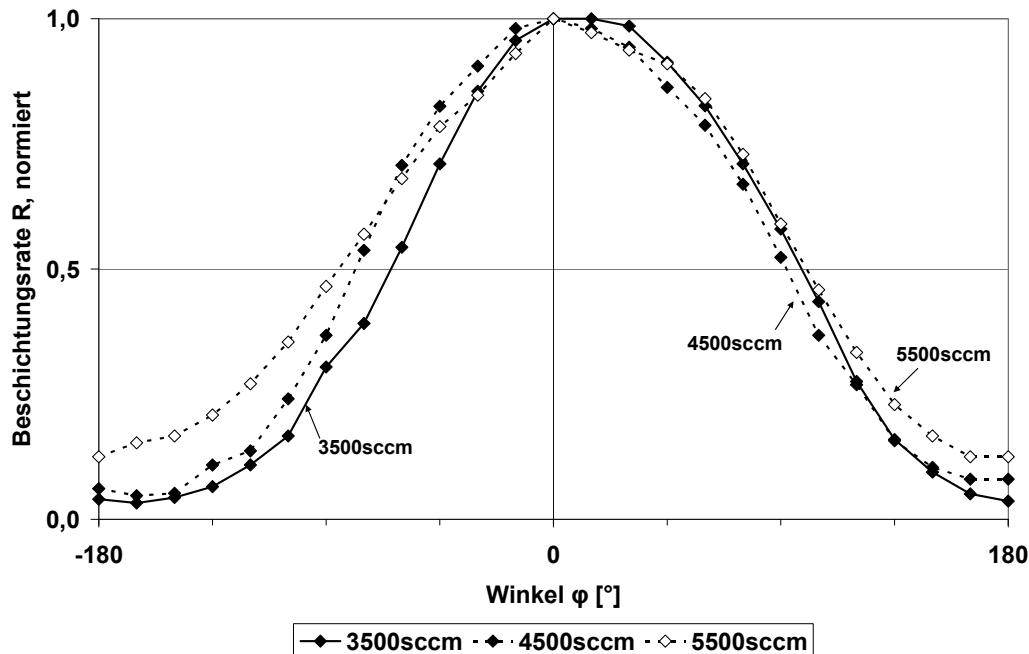


Abb. 4.74: Änderung der Verteilung der Ti-Beschichtungsrate durch Variation der Strömungsverhältnisse. Zylinderdurchmesser bei allen Versuchen 20 mm

Variiert wurde der Kammerdruck bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit bzw. die Geschwindigkeit bei konstantem Druck. Tab. 4.6 beinhaltet die wesentlichen Änderungen der Strömung und der Schichtdickenverteilung infolge der Variation.

Tab. 4.6: Vergleich der Kreiszyylinder-Beschichtung bei Variation der Strömungsbedingungen. Zylinderdurchmesser 20 mm

Gasfluss Ar	3500 sccm	4500 sccm	5500 sccm
Kammerdruck	0,34 mbar	0,48 mbar	0,48 mbar
Mittl. Gasgeschw.	23 m/s	22 m/s	26 m/s
Re-Zahl	3	4	5
$\bar{\delta}_{\max}$ bei $\varphi=90^\circ$	21 mm	18 mm	16 mm
FWHM	165°	175°	185°
Rate, rel. bei $\varphi=90^\circ$	0,44	0,45	0,53
Rate, rel. bei $\varphi=180^\circ$	0,04	0,06	0,13

Durch Erhöhung der Gasgeschwindigkeit auf 26 m/s bei konstantem Druck von 0,47 mbar fällt die Grenzschichtdicke mit 16 mm am geringsten aus. Folglich kann der höchste Wert für die FWHM und auch für die Beschichtungsrate bei $\varphi=90^\circ$ und 180° gefunden werden. Eine Änderung des Drucks bei gleichzeitig konstanter Strömungsgeschwindigkeit führt zu einer Verschiebung der Kurven.

mungsgeschwindigkeit führt zu einer 25% dickeren Grenzschicht. Die Halbwertsbreite und die Beschichtungsrate auf der Rückseite nehmen um 10-15% ab. Eine ungleichmäßigere Zylinder-Beschichtung bildet sich aus.

Eine Verkleinerung der zu beschichtenden Geometrie und eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit bei konstantem Druck führen zu einem Anstieg des Beschichtungsanteils auf dem NLOS-Bereich des Kreiszylinders. Dabei zeigte das Verkleinern der Geometrie einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die Rate. Dies wird durch die dünnere Grenzschicht bewirkt, vgl. Tab. 4.5 und Tab. 4.6. Bezüglich der Anströmgeschwindigkeit existiert ein Optimum. Beim DVD-Verfahren, das mit dem GFS verwandt ist, wurde auf Fasern mit einem Durchmesser von 380 μm bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 m/s eine gleichmäßige Beschichtung über den gesamten Durchmesser erzielt [Has04]. Wurde aber die Geschwindigkeit auf über 100 m/s gesteigert, gelangte deutlich weniger Schichtmaterial auf die Rückseite der Fasern. Dies wird begründet mit der reduzierten Streuung der Atome quer zur Strömungsrichtung [Has04]. Die Targetatome erhalten einen höheren Impuls durch die Gasatome, folgen dementsprechend vermehrt den Stromlinien und diffundieren weniger quer zur Strömungsrichtung. Die Bildung einer Grenzschicht wurde nicht berücksichtigt. Dieser Einfluss der Impulsübertragung ist auch an der Kreiszylinderbeschichtung zu sehen. Beim Einsatz von Wolfram, das eine vierfach höhere Atommasse als Titan besitzt, konnte eine wesentlich größere Halbwertsbreite und eine bessere Erreichbarkeit der Rückseite gefunden werden, Tab. 4.7 und Abb. 4.75.

Tab. 4.7: Vergleich der Kreiszylinder-Beschichtung mit unterschiedlichem Targetmaterial an einem Zylinder mit \varnothing 20 mm. Bei der Ti-Variation wurde der konstante Druck durch eine höhere Absaugleistung erreicht

	Ti-Standard	Ti-Variation	W-Standard
Gasfluss Ar	4500 sccm	5500 sccm	5500 sccm
Kammerdruck	0,47 mbar	0,48 mbar	0,55 mbar
Mittl. Gasgeschw.	22	26	23
Re-Zahl	4	5	5
δ_{max} bei $\varphi=90^\circ$	18 mm	16 mm	16 mm
FWHM	175°	185°	220°
Rate, rel. bei $\varphi=180^\circ$	0,06	0,13	0,23
Mittl. Sh-Zahl	1,60	1,73	1,77

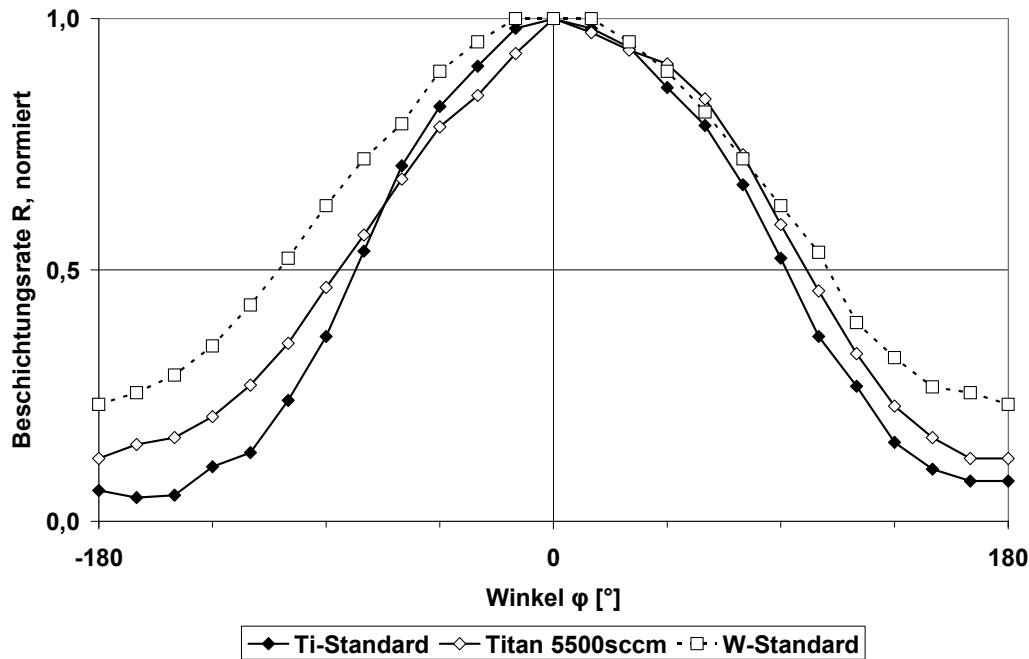


Abb. 4.75: Vergleich der Schichtdickenverteilung von Titan und Wolfram am Kreiszyylinder. Zylinderdurchmesser war 20 mm

Unter Standardbedingungen ist mit Wolfram eine normierte Beschichtungsrate auf der NLOS-Seite von über 20% vom Maximalwert erzielt worden. Damit liegt die Rate viermal höher, als sie mit Titan unter Standardbedingung möglich war. Wie aus Tab. 4.7 ersichtlich ist, unterscheiden sich die Strömungsverhältnisse der Standardbeschichtungen. Sie sind somit nicht direkt vergleichbar. Bei Ti bildet sich eine größere maximale Grenzschichtdicke aus und die mittlere Sh-Zahl liegt leicht unterhalb vom Wolfram. Um die Ti- und W-Abscheidung vergleichen zu können, wurde die Grenzschichtdicke, die Re- und die Sh-Zahl der Ti-Abscheidung durch Variation des Gasflusses an die des Wolframs angepasst, s. Tab. 4.7. Obwohl die Kennzahlen und die maximale Grenzschichtdicke bei beiden Versuchen identisch sind, liegt die Beschichtungsrate für W im NLOS-Gebiet weiterhin um den Faktor 2 höher als beim Ti. Durch die hohe Masse der W-Atome reagieren diese träger auf den Impuls der Ar-Atome als im Vergleich zum leichteren Ti, Abb. 4.76. Dies führt dazu, dass die W-Atome zwar global den Stromlinien folgen, aber eine höhere Anzahl an Stößen ist notwendig, um das W-Atom in Richtung der Strömung zu lenken. Die W-Atome bewegen sich mit einer stärkeren Zick-Zack-Bewegung entlang der Stromlinien, was zu einer größeren Streuung quer zur Strömungsrichtung führt. Die Teilchen diffundieren vermehrt aus der Strömung und eine bessere rundum Beschichtung des Kreiszyinders wird möglich. Wäre dies nicht der Fall und Wolfram würde aufgrund der Trägheit weniger den Stromlinien folgen, so müsste die Beschichtung größtenteils nur auf die Vorderseite des Zylinders erfolgen und zur Rückseite hin müsste die Beschichtungsrate stark abnehmen. Dies wird aber experimentell nicht gefunden, siehe Tab. 4.7 und Abb. 4.75.

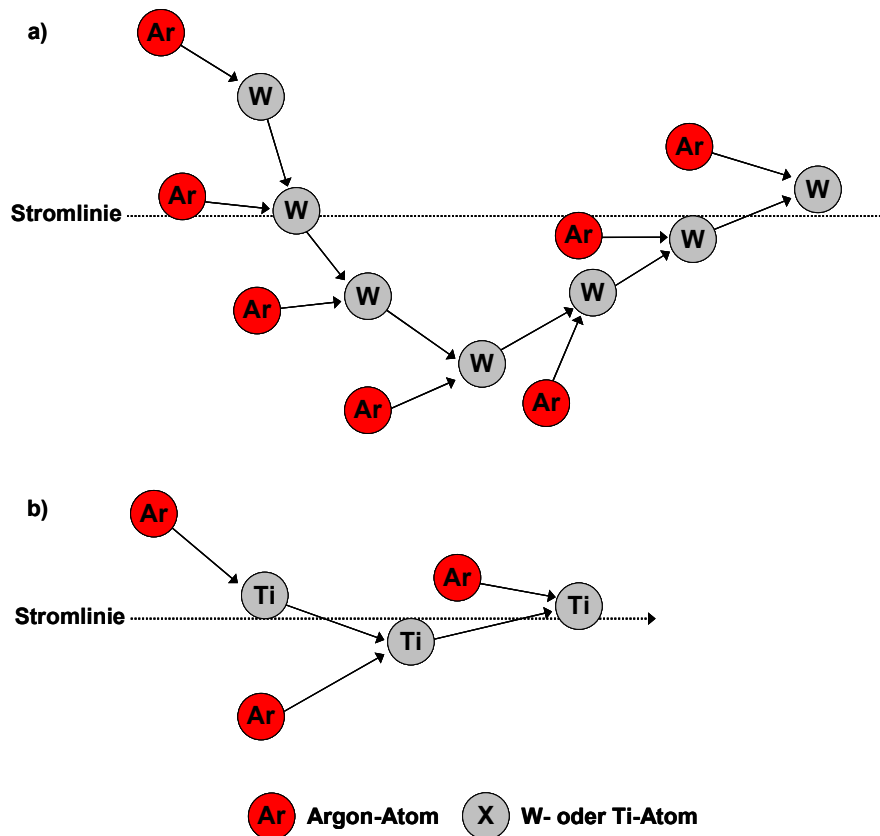


Abb. 4.76: Unterschiedlich starke Querdiffusion der Ti- und W-Atome aufgrund der unterschiedlichen Atommassen

Die Trägheit der W-Atome mit der größeren Streuung quer zur Strömung kann auch als eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche Beschichtungsverteilung von Ti und W entlang der y- und z-Achse gesehen werden (Abb. 4.1 und Abb. 4.2). Auch die Unterschiede bei der Beschichtung der quer angeströmten Flachproben kann damit erklärt werden. Das stärkere Ausdiffundieren des W führt im Zentrum der Probe trotz Strömungsumlenkung zu einer höheren Abscheidung und der Kanteneffekt wird abgeschwächt, Abb. 4.63. Bei der Längsanströmung bewirkt die Streuung, dass die Beschichtungsrate von W erst nach 6 mm Probenlauflänge auf 50% fällt und nicht wie bei Titan schon nach 3 mm, vgl. Abb. 4.66 und Abb. 4.68. Zudem sind die W-Stängel im Vergleich zu den Ti-Stängel nur geringer verkippt.

Im Gegensatz zum Wolfram besitzen die Ti-Atome in guter Näherung eine ähnlich hohe Atommasse wie die Ar-Atome. Auf Grund dessen reagieren die Ti-Atome direkter auf den Impuls in Strömungsrichtung und folgen schon nach wenigen Stößen daher den Stromlinien mit einer geringeren Querdiffusion, Abb. 4.76 b. Dabei kann es dazu kommen, dass die Targetatome an der Substratoberfläche vorbeiströmen und die Schichtabscheidung im NLOS-Bereich verschlechtert sich, Abb. 4.77 b. Dieses Modell, das erstmals für das GFS angewendet wird, würde auch die höhere Verkipfung der Ti-Stängelstrukturen bei der Längsbeschichtung erklären, Abb. 4.67 und

Abb. 4.69. Durch den größeren Geschwindigkeitsanteil parallel zur Oberfläche treffen die Ti-Atome mit einem flacheren Winkel auf als bei Wolfram.

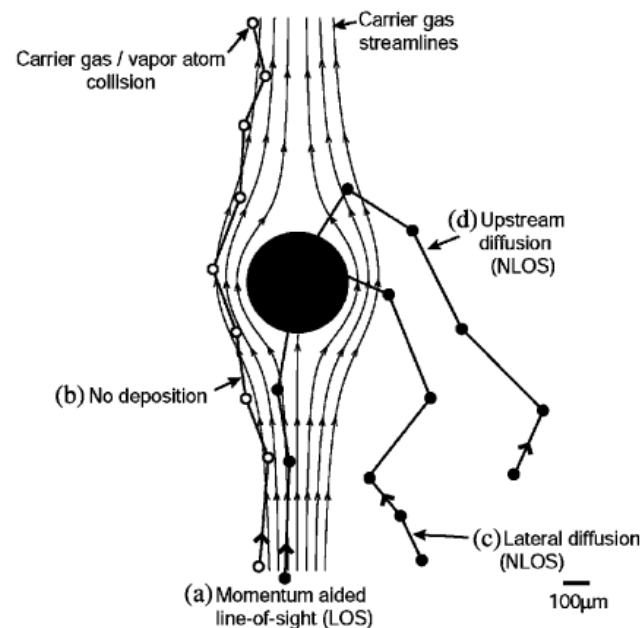


Abb. 4.77: Querdiffusion der Targetatome entlang der Stromlinien an einem Zylinder [Has04]

Eine weitere mögliche Erklärung für die deutlich höhere NLOS-Beschichtung bei Wolfram liegt in der dreifach höheren Beschichtungsrate als bei Titan. Die Rate entspricht einer hohen Zerstäubungsrate an den Targets. Somit befindet sich in der Strömung eine stärkere Konzentration an Targetatomen. Die Verarmung an Teilchen in der Strömung im NLOS-Bereich wird dadurch unkritischer. Da noch ein hohes Konzentrationsgefälle vorhanden ist, werden in diesem Falle mehr W-Atome von der Strömung auf die Oberfläche übertragen.

Abgesehen vom verwendeten Schichtmaterial sind für eine gleichmäßige Beschichtung entlang der Zylinderkontur eine möglichst kleine Grenzschichtdicke und eine geeignete Strömungsgeschwindigkeit notwendig. Da die Fluideigenschaften und die Gasgeschwindigkeit durch die Anlagentechnik Restriktionen unterworfen sind, können diese nicht beliebig variiert werden. Mithilfe der Simulation wurde die Strömung an einem 20 mm dicken Kreiszyylinder untersucht. Für die Durchführung wurde ein Druck von 0,47 mbar und eine Geschwindigkeit von 22 m/s verwendet (Tab. 4.6). Zum Vergleich wird eine theoretische Strömungsgeschwindigkeit von 100 m/s angenommen. Druck und Viskosität bleiben konstant. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit von 100 m/s wird die Grenzschicht maximal 8 mm dick. Das Ergebnis der Simulation ist als Geschwindigkeitsfeld dargestellt, Abb. 4.78.

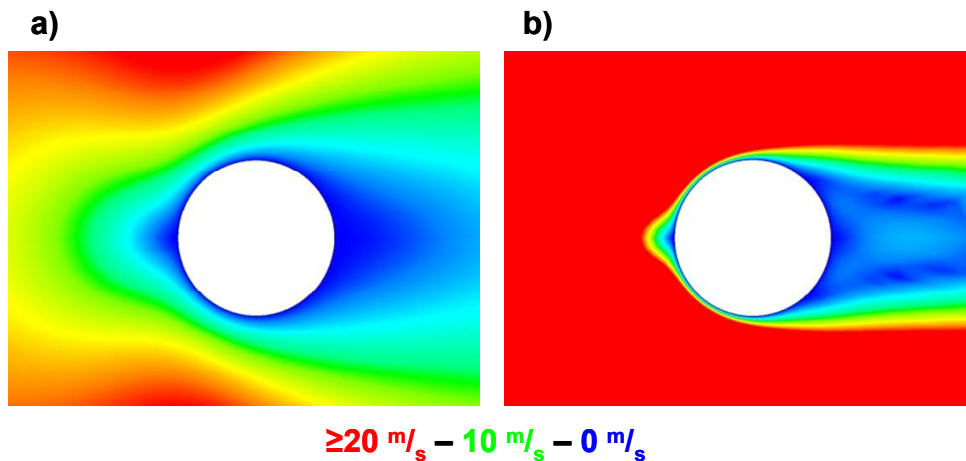


Abb. 4.78: Geschwindigkeitsverteilung der Ar-Strömung an einem quer angeströmten Kreiszyylinder mit $\varnothing 20 \text{ mm}$ beim Ti-Beschichtungsprozess. Die von links kommende Strömung hat eine Geschwindigkeit von a) 25 m/s und bei b) 100 m/s

Um die Simulationsergebnisse vergleichen zu können, wurde bei den Abb. 4.78 a) und b) eine identische Vergrößerung und Farbskala für die Geschwindigkeit gewählt. Die rot gefärbte Umgebung bei (b) weist auf eine Geschwindigkeit von $\geq 20 \text{ m/s}$. Die Vorderseite des Zylinders kann wie eine quer gestellte Flachprobe betrachtet werden. Dort bildet sich ein Staupunkt und die Strömung wird umgelenkt. Aufgrund der Kreiskontur kann die Strömung in gewissen Grenzen der Kontur folgen. Im Staupunkt ist die Grenzschicht am dünnsten und nimmt stromabwärts zu. Daher wird trotz des Staupunkts auf der Vorderseite dort die höchste Beschichtungsrate gefunden. Die niedrige Strömungsgeschwindigkeit bei (a) führt zu einer dickeren maximalen Grenzschicht. Dies bedeutet im Vergleich zu einer dünneren Grenzschicht, dass diese auch schneller anwächst. Die gebremste Strömung in der Grenzschicht ist gleichbedeutend mit einem niedrigen Konvektionsstrom und somit auch einem geringeren Stoffübergang. Im Gegensatz zu (a) ist bei (b) deutlich erkennbar, dass aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Bereich der Grenzschicht reduziert wird. Der Geschwindigkeitsgradient in Substratnähe ist stärker ausgeprägt und die Strömung bleibt nach Umströmen des vollen Kreisumfangs fokussierter. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch die hohe Geschwindigkeit von 100 m/s die Beschichtungsrate zwar im hinteren Bereich zunimmt, aber für eine gleichmäßige Rundumbeschichtung steigt vorn unvorteilhaft die Rate. Um eine gleichmäßige Beschichtung und um eine möglichst hohe Rate im NLOS-Bereich zu erzielen, muss, wie beim DVD, eine optimale Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Zylinderdurchmessers gefunden werden. Dies kann durch Optimierung der Simulation erfolgen.

4.4.3 Rohr längs angeströmt / Innenbeschichtung

Der bereits diskutierte Zusammenhang zwischen Strömung, Grenzschicht und Schichtdickenverteilung lässt sich auch auf das Innenbeschichten eines Rohrs übertragen. Für die Diskussion werden die experimentellen Ergebnisse aus [Koh09a] verwendet. Dort wurde die Ti-Schichtdickenverteilung innerhalb eines 200 mm langen Rohrs mit quadratischem Querschnitt untersucht. Das Ziel war es, eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen. Dazu wurden die GFS-Quelle mit einer kreisförmigen Blende versehen und der fokussierte Gasstrom direkt durch das Rohr geführt. Unter Variation des Gasflusses und des Kammerdrucks sollte die Schichtdickenverteilung im Rohr modifiziert werden. Angaben zur Größe der Kreisblende oder zum Rohrdurchmesser wurden nicht gemacht.

Um die durchgeführten Versuche vergleichen zu können, wird die Strömungsgeschwindigkeit trotz fehlender Informationen nach Gl. 3.2 berechnet. Vermutlich ist die Strömung durch die verkleinerte Austrittsfläche deutlich schneller, aber die wesentliche Aussage über das Geschwindigkeitsverhältnis der einzelnen Versuche zueinander bleibt erhalten. Der Durchmesser des Rohrs wird als 20 mm angenommen. Die Re-Zahl und der Verlauf der Grenzschichtdicke können nun berechnet werden, siehe Gl. 2.7 und Gl. 2.10. Es wird wieder angenommen, dass die Stoffdaten des Ti-Ar-Fluids in guter Näherung vergleichbar mit den Stoffdaten für eine reine Argon-Strömung sind. Sie werden wie in Kap. 4.4.1.2 berechnet. In Tab. 4.8 sind die Prozessparameter zusammengefasst.

Tab. 4.8: Verwendete Prozessparameter für die Ti-Innenbeschichtung eines Rohrs mit quadratischem Querschnitt [Koh09a]. Die Re-Zahl und die mittlere Gasgeschwindigkeit wurden mithilfe von realistischen Annahmen berechnet und hinzugefügt

	Versuch A	Versuch B	Versuch C
Gasfluss	5500 sccm	2750 sccm	2750 sccm
Druck	0,516 mbar	0,522 mbar	0,305 mbar
Pumpleistung	Standard	verringert	Standard
Mittl. Geschw.	24 m/s	12 m/s	20 m/s
Re_d mit $d = 0,02\text{m}$	6	3	3
Einlauflänge l_e	$2^*l_{e,1}$	$l_{e,1}$	$l_{e,1}$

Aus Tab. 4.8 geht hervor, dass die dimensionslose Re-Zahl für die Versuche B und C identisch ist. Sie können strömungstechnisch als ähnlich betrachtet werden. Die Druckvariation durch Verringerung der Abpumpleistung führt also zu keiner Änderung des Strömungsverhaltens, da die Gasgeschwindigkeit sich mit verändert hat. Bei Versuch A ist aufgrund der höheren Geschwindigkeit und des höheren Drucks die Re-Zahl doppelt so hoch als bei den Versuchen B und C.

Als Einlaufstrecke l_e wird die Strecke bezeichnet, auf der sich die gegenüberliegenden Grenzschichten im Rohrinne bis auf 99% angenähert haben. Sie berechnet sich nach Gl. 4.4 aus der Re-Zahl für das Rohr und dem Rohrdurchmesser d [Scho60].

$$l_e \approx 0,06 * Re_d * d \quad \text{Gl. 4.4}$$

Nach Gl. 4.4 kann die Einlauflänge bei konstantem Rohrdurchmesser nur durch Variation der Re-Zahl verändert werden. Mit den Annahmen zur Berechnung der verschiedenen Werte aus Tab. 4.8 läge die Einlauflänge bei theoretischen 3 mm für die Versuche B und C bzw. bei 6 mm für Versuch A. Da realistisch eine höhere Geschwindigkeit vorliegt, erstreckt sich der Einlauf noch weiter stromabwärts.

Wie an Abb. 4.79 a) und b) zu erkennen ist, spiegelt sich die identische Re-Zahl in der Schichtdickenverteilung und im Grenzschichtverlauf wider. Sie verlaufen für die Versuche B und C deckungsgleich. Die Verteilung und der Unterschied zum Versuch A können durch den resultierenden Grenzschichtverlauf erklärt werden. Die Verteilung der Schicht entlang der Rohrinnefläche der einzelnen Versuche entspricht der an einer längs angeströmten ebenen Platte, wie sie in Abs. 4.4.1.2 gefunden wurde. Der Verlauf kann in Abhängigkeit von der Grenzschicht in die dort beschriebenen zwei Bereiche unterteilt werden. Der Zusammenhang zwischen Strömung, Grenzschicht und Schichtabscheidung könnte somit auch durch die Sh-Zahl und dem Stoffübergangskoeffizienten β beschrieben werden, aber aufgrund der fehlenden Informationen über die genauen Prozessbedingungen wurde hier keine Berechnung der Kennzahl und des Stoffübergangskoeffizienten durchgeführt.

Die höhere Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der verwendeten Parameter bei Versuch A führt zu einem flacheren Anstieg der Grenzschichtdicke, Abb. 4.79 b). Damit kann das langsamere Absinken der Schichtdicke entlang der Probe erklärt werden. Aus dem Verlauf der Grenzschicht lässt sich jedoch nicht die im Anfangsbereich deutlich niedrige Beschichtungsrate ableiten, Abb. 4.79 a). Die Rate bei den Versuchen B und C beträgt im Vergleich zu A das Fünffache. Wahrscheinlicher ist, dass durch die Quellenblende innerhalb der GFS-Quelle ein Druckanstieg zu verzeichnen ist. Dies bewirkt, dass die Quelle außerhalb ihres Betriebsoptimums arbeitet und folglich die Beschichtungsrate sinkt. Auch die höhere Strömungsgeschwindigkeit kann eine Ursache für die niedrigere Rate sein. In Abb. 4.17 konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit durch einen höheren Gasfluss bei konstantem Druck die Beschichtungsrate reduziert, da der Verlust durch Ladungsträger zunimmt. Aufgrund der Unvollständigkeit der Daten wurde auf die Simulation der Rohrströmung verzichtet. Zwar wäre eine Simulation basierend auf einer Vielzahl von Annahmen und Abschätzungen durchführbar gewesen, aber ein direkter

Vergleich zwischen Schichtdicken- und Geschwindigkeitsverteilung der Strömung wäre nicht mehr möglich.

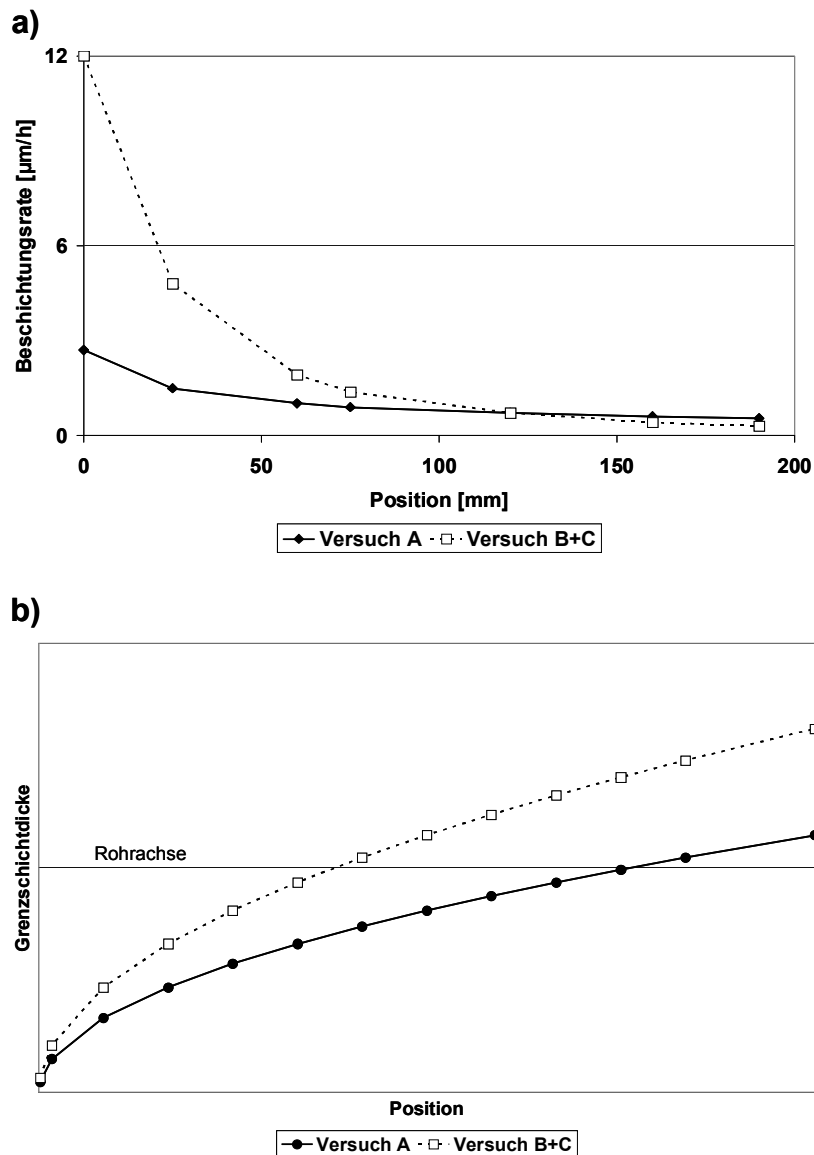


Abb. 4.79: a) Ti-Schichtdickenverteilung [Koh09a] und b) Grenzschichtverlauf im Inneren des Vierkantrohrs durch Variation der Strömung

Wie hier gezeigt wurde, muss bei der Innenbeschichtung eines Rohrs berücksichtigt werden, dass sich die benachbarten Substratinnenflächen in unmittelbarer Nähe zueinander befinden und die Grenzschichten sich nach Erreichen der Einlaufstrecke l_e überlagern. Nach der Überlagerung erfolgt keine weitere Veränderung des Geschwindigkeitsprofils. Die Strömung gilt als hydrodynamisch ausgebildet. Um die Bedingung eines konstanten Mengenstroms zu erfüllen, erfolgt eine Beschleunigung der Kernströmung. Im ausgebildeten Zustand weist sie ein parabelförmiges Profil auf und ist im Zentrum doppelt so schnell wie die mittlere Strömungsgeschwindigkeit [Schr00]. Zur Verdeutlichung dient Abb. 4.80.

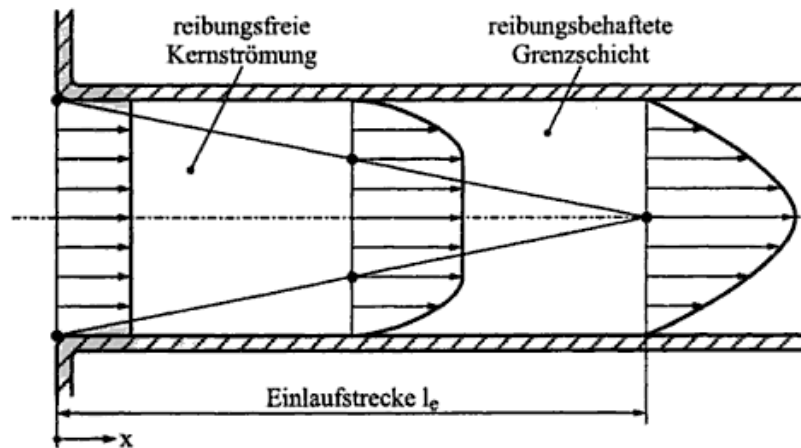


Abb. 4.80: Geschwindigkeitsprofil und Einlaufstrecke l_e bei Rohrdurchströmung [Mer00]

Im Bereich der Einlaufstrecke kann die Bildung der Grenzschicht wie bei einer längs angeströmten ebenen Platte betrachtet werden [Scho60]. Für den Stoffübergang gelten somit die Überlegungen aus Kap. 4.4.1.2. Das Modell der Verkettung von Strömungsgeschwindigkeit, Konvektion/Diffusion und Schichtabscheidung kann zur Beschreibung und Erklärung verwendet werden.

Bis zum Erreichen der Einlaufstrecke wächst die Grenzschicht an. Kontinuierlich nimmt die Strömungsgeschwindigkeit in Wandnähe ab. Dies bedeutet zu Beginn einen hohen Konvektionsstrom und Konzentrationsunterschied in direkter Wandnähe. Eine große übergehende Stoffmenge ist zu erwarten. Dagegen reduziert die parabolische Geschwindigkeitsverteilung im ausgebildeten Zustand den Konvektionsstrom und ein kleiner Konzentrationsgradient entsteht. Folglich verringert sich der Stoffübergang. Gleichzeitig kann davon ausgegangen werden, dass durch die ständige Abscheidung im vorderen Bereich die Konzentration an Targetatomen stromabwärts abnimmt [Koh09a]. Eine an Targetatomen verarmte Strömung bzw. eine verdünnte Konzentration an Teilchen führt zu einer geringeren Abscheidung.

Wie hier gezeigt wurde, wird auch die Innenbeschichtung eines Rohrs vom Strömungsverhalten und von der Bildung der Grenzschicht beeinflusst. In diesem speziellen Fall muss noch die Einlauflänge l_e mitberücksichtigt werden.

4.4.4 Schaufelbeschichtung

Eine Schaufel kann in guter Näherung als eine ebene Platte betrachtet werden, solange der Krümmungsradius der Wand groß im Vergleich zur Grenzschichtdicke ist [Schl96, Bae96].

Mit dem GFS-Verfahren wurde eine Schaufel mit Titan beschichtet, die parallel zum Blatt und auf die Vorderkante angeströmt wurde. Der Schnitt zur Bestimmung der Schichtdickenverteilung erfolgte 20 mm unterhalb der Schaufelspitze. Dieser Bereich gilt als besonders gefährdet durch Erosion [Koh09a]. Die Messpunkte wurden

gleichmäßig entlang der Kontur gelegt. Die ermittelten Schichtdicken wurden auf den Maximalwert normiert. Die Vorderkante zeigt die höchste Beschichtungsrate, da sie direkt angeströmt wird und gleichzeitig den kleinsten Abstand zur Quelle besitzt. Die konkave und konvexe Seite werden wie ebene Platten längs angeströmt. Wie in Abb. 4.81 zu sehen ist, zeigen die Schichtdickenverteilungen an der Schaufel einen ähnlichen Verlauf, wie er in Kap. 4.4.1.2 an der längs angeströmten Flachprobe gefunden worden ist. Hinter der Vorderkante fällt die Schichtdicke rapide ab und mit zunehmender Entfernung flacht die Kurve ab. Im Gegensatz zur ebenen Platte kann zu der Hinterkante ein Wiederanstieg der Schichtdicke beobachtet werden. Sie erreicht 30% des Maximalwerts und ist damit dreimal dicker als die Schicht im Bereich der Seitenflächen.

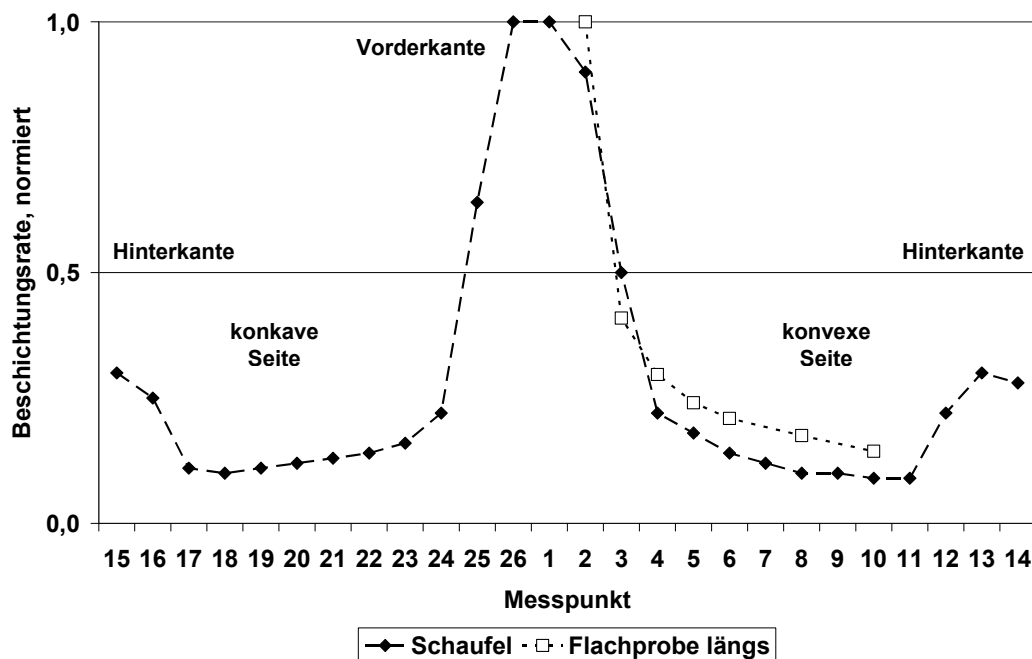


Abb. 4.81: Ti-Schichtdickenverteilung entlang einer längs angeströmten Schaufel. Die Vorderkante wurde direkt angeströmt und befand sich somit in LOS

Es existieren zwei mögliche Ansätze zur Erklärung der erhöhten Beschichtungsrate an der NLOS-liegenden Hinterkante. Beide beruhen auf der Ausbildung der Grenzschicht. Ausgehend von einer laminaren Strömung und Grenzschicht kommt es zu keiner Ablösung der Strömung von der Oberfläche. Sie folgt der Profilloberfläche. Nach dem Passieren der kompletten Substratoberfläche vereinen sich die Stromlinien. Es kommt zu einer Annäherung an die Hinterkante und der Kanteneffekt wie bei der quer angeströmten Platte wird beobachtet, Abb. 4.82.

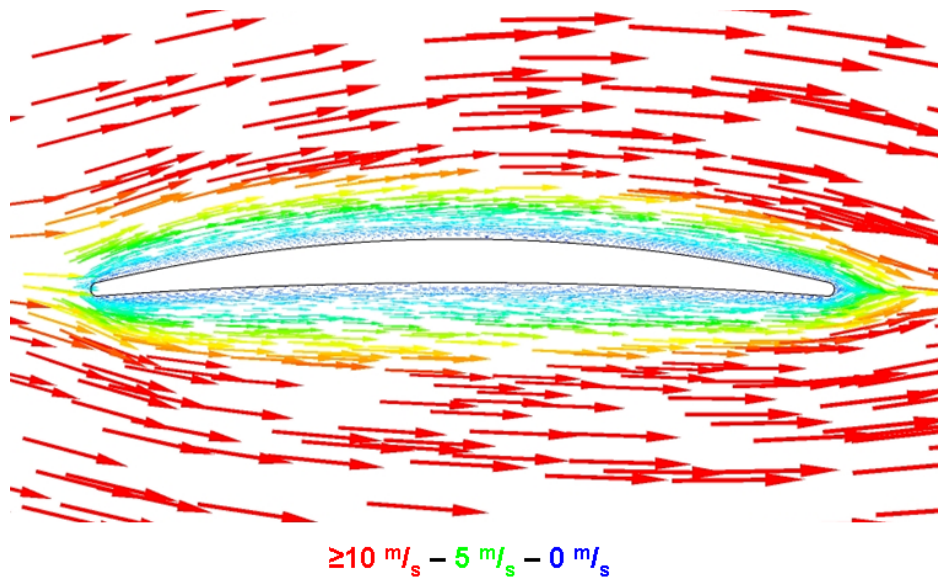


Abb. 4.82: Vektordarstellung der Geschwindigkeitsverteilung der Ar-Strömung an der Schaufel beim Ti-Beschichtungsprozess

Eine andere Möglichkeit ist, dass die Krümmung an Einfluss gewinnt. Die laminare Grenzschicht schlägt in eine turbulente um, bleibt aber anliegend. Die Turbulenzen sind aber von Vorteil, da sie für eine intensivere Durchmischung der Fluidteilchen sorgen. Im Vergleich zur laminaren Strömung führt dies zu einem steileren Konzentrationsgradienten. Der Stoffstrom und damit der Stoffaustausch werden vergrößert [Bae96].

4.4.5 Beschichten von Profilen

Die neu gewonnenen Erkenntnisse aus Kap. 4.4.1.1 und Kap. 4.4.1.2 über die strömungsabhängige Schichtabscheidung an Flachproben können auf komplexe Geometrien übertragen werden, bei denen der Zugang zur Substratoberfläche für die Strömung erschwert wird. Bei den bisherigen eingesetzten Substraten war die Strömung in der Lage, frei um eine Kontur zu strömen. Eine zweidimensionale Betrachtung der Strömung war ausreichend. Die in diesem Kapitel verwendeten U- und T-Profile besitzen wie realistische Bauteile eine Ausdehnung in alle drei Dimensionen. Sie stellen für die Strömung eine besondere Form der Behinderung dar. Die Geometrie bzw. die Anordnung sorgt für eine Blockade des Gasstroms in y-Richtung. Dieser hat nur noch die Möglichkeit entlang der z-Achse auszuweichen.

Die ermittelten Schichtdickenverteilungen an den Geometrien beziehen sich nur auf Titan und lassen sich mit den diskutierten Transportmechanismen in Abhängigkeit der Strömung erklären. Die Ergebnisse der Untersuchung an diesen Geometrien werden kurz vorgestellt. Eine Simulation der Gasströmung im Falle der U-Profile ist nur dreidimensional sinnvoll. Dies wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durch-

geführt. Für die Betrachtung der U-Profile sind allgemeine Überlegungen zur Strömung ausreichend.

U-Profil

Der Außenbereich des U-Profils kann in guter Näherung wie eine ebene Platte betrachtet werden. Durch die halb geschlossene Form kann der Gasstrom nicht mehr zu allen Seiten ausweichen. Es kommt zu einer Staupunktbildung und dadurch fällt im Innenbereich die Schichtdicke deutlich schneller ab. In die Eckbereiche gelangt aufgrund der Strömungsverhältnisse am wenigsten Schichtmaterial. Zum Zentrum hin steigt die Schichtdicke leicht an.

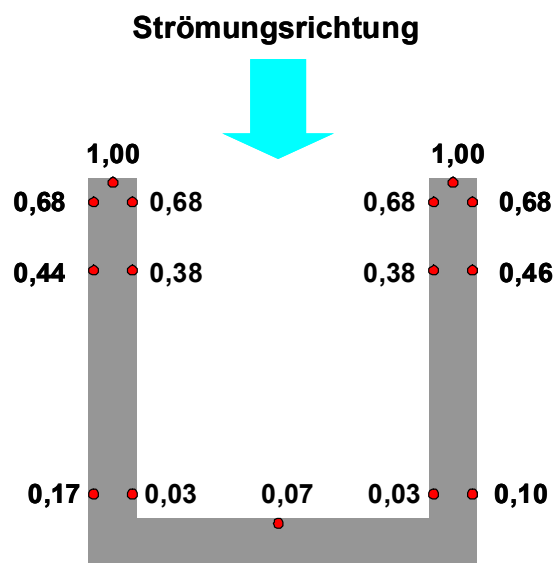


Abb. 4.83: Normierte Ti-Schichtdickenverteilung an einem U-Profil mit den Abmessungen 20x20x20 mm

Die Schichtdickenverteilung unterscheidet sich in zwei Richtungen. Die Schichtdicke an der Innen- und Außenfläche der Schenkel des U-Profils nimmt stromabwärts ab und entspricht der Längsbeschichtung einer ebenen Platte, vergleiche Abs. 4.4.1.2. Am Ende der Flächen wird außen 10 bis 17% vom Maximum gefunden. Wie bereits eingangs erwähnt, ist die Schichtdicke innen geringer aufgrund des Aufstauens der Strömung. Im Vergleich zur Außenseite erreicht die Schichtdicke an gleicher Position nur 3%.

Bei gleichbleibenden Strömungsverhältnissen und Prozessparametern ändert die Variation der Profil-Abmessungen nur die innere Schichtdickenverteilung, Abb. 4.84. Die Strömungsverhältnisse an langen, schlanken Substraten erschweren den Teilchen den unteren Bereich des Profils zu erreichen. Nur ein Prozent der maximalen Beschichtungsrate wird dort gefunden (a). Kurze, breite Formen verbessern die Beschichtung im zentralen Bodenbereich, da der Boden sich in geringerer Entfernung

zum Staupunkt befindet. Hier werden noch 17% vom Maximum erzielt. Die Schicht in den Eckbereich bleibt aber mit 3% auf vergleichbar niedrigem Niveau.

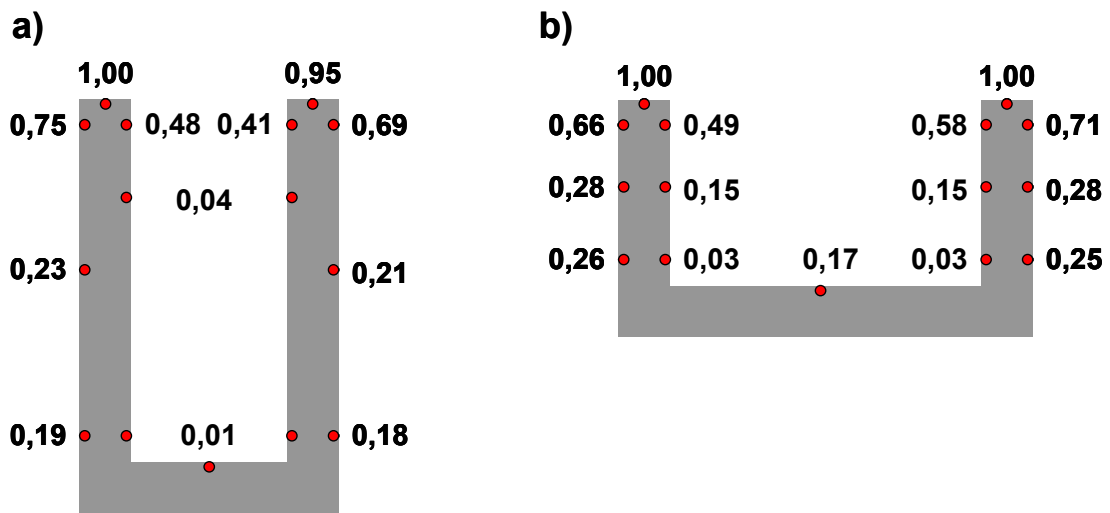


Abb. 4.84: Einfluss der Geometrieverhältnisse auf die Ti-Schichtdickenverteilung:
a) 20x10x20 mm und b) 10x20x20 mm

T-Profil

Durch den Versuchsaufbau für die Beschichtung der T-Profile handelt es sich bei den Proben im weitestgehenden Sinne um ein zweigeteiltes U-Profil, Abb. 4.85 a). Es besteht aber die Möglichkeit, durch einen offenen Verbund der T-Proben die Strömung passieren zu lassen, Abb. 4.85 b). Dies erhöht die Beschichtung an den parallel zur Strömung befindlichen Substratoberflächen und an den Kanten im Fußbereich. Die Schichtdickenverteilung an den 40x20 mm langen T-Profilen unterscheidet sich nur unwesentlich von der Verteilung der gezeigten Proben. Auf eine Darstellung wird daher verzichtet. Die hier gefundene Schichtdickenverteilung an beiden Versuchsanordnungen kann als eine Kombination aus der in Kap. 4.4.1.1 und Kap. 4.4.1.2 beschriebenen Quer- und Längsbeschichtung gesehen werden. Die Diskussion erfolgt nur an der Verteilung am offenen Verbund. Die Schichtdicke nimmt entlang der längs angeströmten Oberfläche zum Fuß hin ab. Eine schnellere Abnahme der Schicht wird beobachtet. Nach halber Probenlänge liegt die Schichtdicke nur noch bei 15% des Maximalwerts. Bei vergleichbarer Position werden bei den U-Profilen >50% mehr Schicht gemessen, Abb. 4.84. Im Eckbereich befindet sich mit 1% das Minimum an abgeschiedenem Schichtmaterial. An den umströmten Kanten steigt die Schichtdicke wieder an und erreicht 20-22% vom Maximalwert.

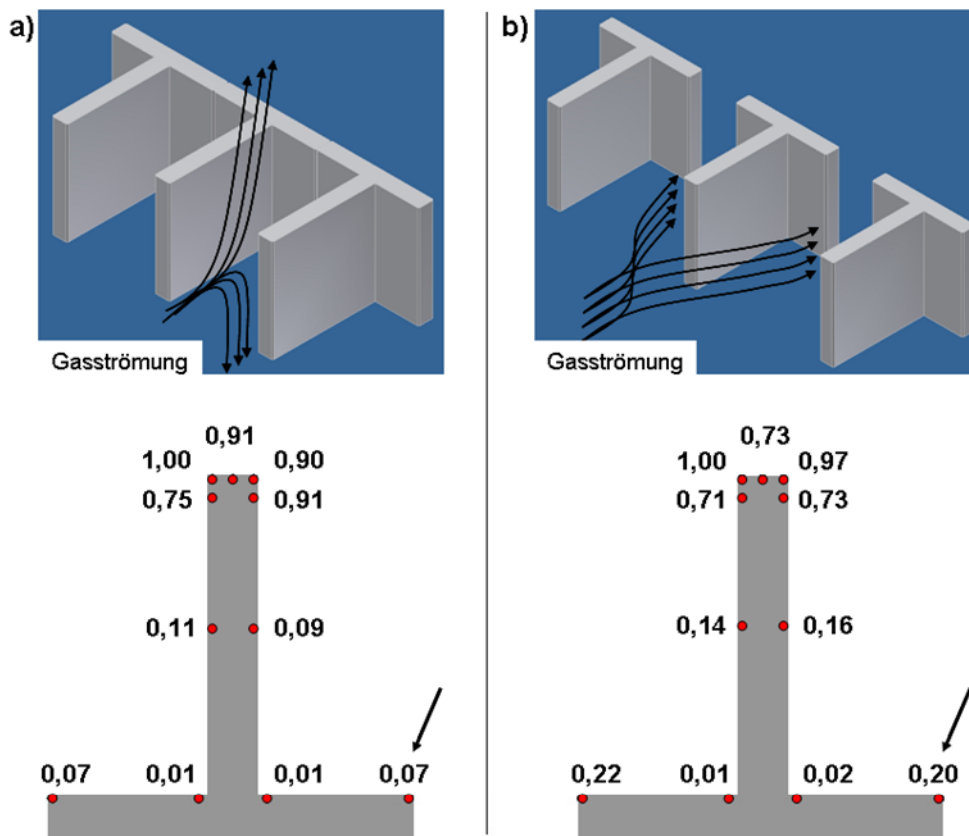


Abb. 4.85: Ti-Schichtdickenverteilung an T-Profilen bei a) geschlossenem und b) offenem Verbund

Die im Anschluss erfolgte Strömungssimulation an einem Einzelprofil ist ausreichend, um die Entstehung der resultierenden Schichtdickenverteilung zu verdeutlichen, Abb. 4.86 a) und b). Der offene Verbund vermindert das Aufstauen der Gasströmung im Fußbereich. An den Kanten gelangt wie bei der quer gestellten Platte (siehe Abb. 4.65) die Strömung wieder in die Nähe der Substratoberfläche. Im Vergleich zum geschlossenen Verbund kommt es an den äußersten Kanten des T-Profiles zu einer dreifach höheren Schichtabscheidung, Abb. 4.85 Pfeile.

Die Vektordarstellung des Simulationsergebnisses zeigt nicht nur die Geschwindigkeitsverteilung, sondern auch die Strömungsrichtung, Abb. 4.86 b). Die Farben und Größen der Vektoren in (b) korrelieren mit der Geschwindigkeitsskalierung in (a). Wie zu erkennen ist, lässt sich die schnellere Schichtabnahme an den Längsseiten durch das Strömungsverhalten erklären. Ab halber Probenhöhe beginnt die Strömung infolge des Aufstauens der Strömung durch die quer stehende Fläche ihre Richtung zu ändern und entfernt sich von der Substratoberfläche. Da in den Eckbereichen die Strömungsgeschwindigkeit gegen null geht, gelangt Schichtmaterial nur durch Diffusion dorthin und dementsprechend ist die Beschichtungsrate sehr niedrig. An den Kanten der quer zur Strömungsrichtung stehendem Fuß nähert sich die Strömung wieder der Oberfläche an. Die Beschichtungsrate nimmt aufgrund des Kanteneffekts wieder zu.

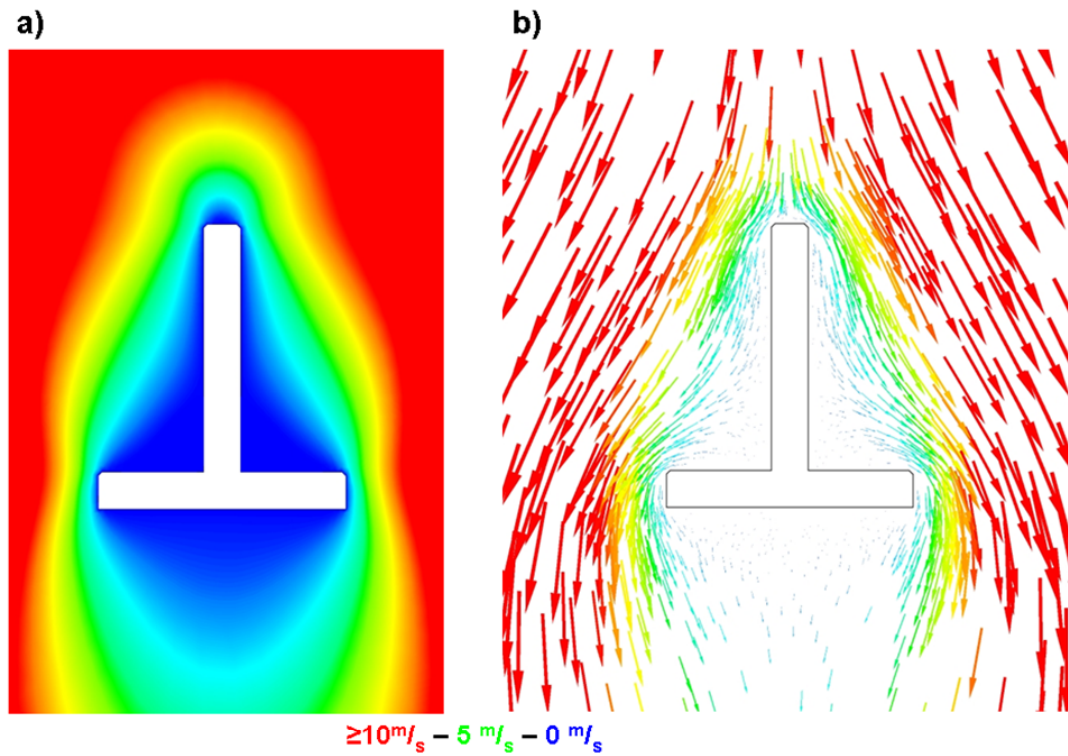


Abb. 4.86: Geschwindigkeitsverteilung der Ar-Strömung an einem einzelnen T-Profil beim Ti-Beschichtungsprozess. a) Geschwindigkeitsfeld und b) Vektordarstellung

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zur Steigerung des Gesamtwirkungsgrads von Triebwerken wird eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur angestrebt und neuartige Leichtbauwerkstoffe sollen zum Einsatz kommen. Um eine ausreichend hohe Lebensdauer der zum Teil stärker belasteten Bauteile, insbesondere der Beschaukelung, zu gewährleisten, werden auf diese maßgeschneiderte Schutzschichten abgeschieden.

Ein Verfahren, um Schichten mit den entsprechenden Eigenschaften aufzubringen, bietet das Hohlkathoden-Gasfluss-Sputterverfahren (GFS). Es ist zudem aufgrund des eingesetzten hohen Inertgasstroms in der Lage, „Non Line of Sight“-Bereiche zu beschichten. Genaue Kenntnisse über die entstehende Schichtmorphologie und die Schichtdickenverteilung für eine maßgeschneiderte Beschichtung sind im Rahmen dieser Arbeit für das GFS-Verfahren erarbeitet worden. Dazu wurde reines Titan und Wolfram unter Variation der Prozessparameter auf stehende Flachproben aus Stahl abgeschieden. Mit Titan wurde eine Beschichtungsrate von bis zu 13 $\mu\text{m}/\text{h}$ erreicht. Wolfram erzielte eine Rate von 30 $\mu\text{m}/\text{h}$. Abgesehen von der Materialabhängigkeit wird die Rate im hohen Maße von der Leistung und vom Abstand beeinflusst. Die Parameter Temperatur und Bias besitzen dagegen nur einen geringen Effekt auf die Rate. Während bei Ti sich die Beschichtungsrate nur kaum bzw. geringfügig mit dem Druck änderte, ließ sich über Druckvariation die Beschichtungsrate bei W beeinflussen. Durch Rotation der Probe fiel die Rate im Vergleich zur stehenden Beschichtung nur um den Faktor 2. Bei der Charakterisierung der GFS-Quelle konnte für Ti und W festgestellt werden, dass die Fläche, die mit mindestens 75% der Maximalrate beschichtet wird, größer ist als die Fläche der Quellenöffnung. Sie hängt aber vom Targetmaterial ab. Die Strom-Spannungscharakteristik der Quelle wird neben der Materialauswahl auch vom Druck beeinflusst.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde systematisch der Einfluss der Prozessparameter auf die Schichtmorphologie von Ti- und W-Schichten untersucht. Bis dahin waren nur wenige Informationen oder Veröffentlichungen über diesen Zusammenhang zugänglich, insbesondere über das Gasfluss-Sputtern von Wolfram gab es nur unzureichende Informationen aus der Literatur. Es konnte gezeigt werden, dass unabhängig vom Targetmaterial überwiegend eine stängelige Schichtmorphologie ausgebildet wird. Der Einfluss der Prozessparameter auf die Schichtmorphologie war unterschiedlich stark ausgeprägt. Während die Leistung bzw. die Rate, der Substratabstand, der Kammerdruck, der Gasfluss, die Probenrotation und auch die Anströmungsvariante (längs oder quer) nur zu einer geringfügigen Veränderungen der Mikrostruktur führten, bewirkte eine Schichtabscheidung bei erhöhten Substrattempera-

turen oder der Einsatz einer Bias-Spannung eine signifikante Modifikation. Die Änderung der Schichtmorphologie konnte mit den Überlegungen zu den Strukturzonenmodellen von Movchan, Thornton und Messier erklärt werden. Damit konnte nachgewiesen werden, dass die Modelle auch auf das GFS anwendbar sind. Der Effekt beruht auf der Erhöhung der Adatom-Mobilität. Abschattungseffekte werden überwunden und Diffusionsprozesse bestimmen die Schichtbildung.

Die röntgenographische Analyse der Schichten zeigte, dass diese überwiegend mit einer Fasertextur aufwachsen. Wie bei der Schichtmorphologie beeinflussen die Prozessparameter Temperatur und Bias in Abhängigkeit vom Targetmaterial im hohen Maße die Texturausbildung der Schichten. Im Rahmen dieser Arbeit war es erstmals möglich, Mikrostrukturen eindeutig einer bestimmten Gitterebene zuzuordnen. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass bei Ti eine Erhöhung der Substrattemperatur in erster Linie nur die Schichtmorphologie verändert, nicht aber die Wachstumsorientierung. Dagegen führt die Bias-Spannung durch das Ionenbombardement sowohl bei Ti als auch bei W zu einer Änderung der Schichtmorphologie und der Vorzugsorientierung der aufwachsenden Kristallite. Die Texturänderung durchläuft dabei materialunabhängig mit zunehmender Bias-Spannung nahezu identisch ab. Die ursprüngliche Textur wird zuerst verschärft oder es bildet sich, wie im Falle des Wolframs, direkt eine neue Fasertextur. Wird die Spannung erhöht, wachsen die Kristalle in der Schicht frei von einer Vorzugsorientierung bzw. es werden mehrere Faserachsen mit gleicher Ausprägung gefunden. Eine weitere Erhöhung der Bias-Spannung lässt erneut eine Fasertextur entstehen, die aber eine andere Orientierung aufweist als die zu Beginn. Weiterhin kann festgehalten werden, dass trotz der unterschiedlichen Atommassen von Ti und W die Prozessparameter Temperatur und Bias in ähnlicher Weise auf die Schichtmorphologie und auf die Texturausbildung wirken. Die Wirkungsweise der Parameter auf die Schichtausbildung unterscheidet sich nicht zum konventionellen Sputtern.

Die Mikrohärteprüfung an den Ti- und W-Schichten zeigt eine Korrelation mit der prozessabhängigen Schichtmorphologie. Die ermittelten Härtewerte der Schichten liegen über den Werten aus der Literatur für Ein- oder Polykristalle. Die kristallographische Orientierung der Kristalle, die Korngröße, die thermisch induzierten Eigenspannung und die Höhe der Bias-Spannung sind als weitere mögliche Einflussfaktoren auf die Mikrohärte identifiziert worden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde erstmals der genaue Zusammenhang zwischen Strömung, Grenzschicht und Schichtabscheidung ermittelt. Mithilfe der Grenzschicht- und Stoffübergangstheorie lässt sich die Schichtdickenverteilung an den verschiedenen Substratgeometrien erklären. Die beobachteten Verteilungen sind ein direktes Abbild der dort herrschenden Strömungsverhältnisse. Die hier gewonnenen Erkenntnisse über das Zusammenwirken der Transportmechanismen Konvektion und Diffu-

sion verbessern das Verständnis für die Schichtabscheidung beim GFS-Verfahren, insbesondere in den „Non Line of Sight“-Bereichen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das Ergebnis der Simulation der Gasströmung, nämlich die Geschwindigkeitsverteilung an den Geometrien, ein hilfreiches Instrument zur Einschätzung der zu erwartenden Schichtdickenverteilung ist.

So konnte anhand der Strömungsverhältnisse an einer quer angeströmten Platte eine Erklärung für den Kanteneffekt beim GFS gefunden werden. An den Kanten wird eine bis zu zweifach höhere Beschichtungsrate als im Zentrum gefunden, da sich das Fluid beim Umströmen der Platte an die Kanten annähert. Der dort befindliche hohe Konvektionsstrom begünstigt eine hohe Beschichtungsrate. Damit lässt sich auch die Beobachtung erklären, dass bei Queranströmung an kleineren Substratoberflächen eine höhere Beschichtungsrate beobachtet wird als bei großen Flächen. Die Überhöhungen der gegenüberliegenden Kanten überlagern sich, was zu einer insgesamt höheren Beschichtungsrate führt.

Der generelle Verlauf der Schichtdickenverteilung an einer längs angeströmten ebenen Platte ist abhängig von der Strömung bzw. von der Grenzschicht. Die lokale Sh-Zahl und der Stoffübergangskoeffizienten β können verwendet werden, um die Schichtdickenverteilung in sehr guter Näherung zu beschreiben. Entlang der Probenoberfläche ändert sich zwar mit dem Konvektionsstrom die Mikrostruktur und die Schärfe der Fasertextur der Schicht nimmt ab. Beides ist aber vergleichbar mit der Abstandsänderung bei einer quer anströmten Flachprobe. Es bilden sich Stängel aus, die fast senkrecht zur Oberfläche wachsen, und eine identische Fasertextur wird gemessen. Bei der Queranströmung wird die Strömung derart umgelenkt, dass diese wie bei der Längsanströmung nahezu parallel zu Oberfläche verläuft. Da der Stoffübergang stets quer zur Strömungsrichtung erfolgt, herrschen unabhängig von der Anströmung identische Bedingungen für den Stoffübergang, der, wie beim Sputtern, durch Diffusion bedingt wird.

Auch ein Einfluss vom Targetmaterial auf den Stoffübergang konnte nachgewiesen werden. Bei einer höheren Masse des Targetatoms ist eine größere Anzahl an Stößen notwendig, um durch Impulsübertragung das Targetatom entlang der Stromlinien zu bewegen. Es kommt zu einer stärkeren Querdiffusion der Targetatome zur eigentlichen Strömungsrichtung. Das für das GFS erstellte Modell der Targetatombewegung in der Gasströmung ermöglicht es, die unterschiedlichen Schichtdickenverteilungen von W und Ti zu erklären. Bei vergleichbaren Strömungsbedingungen und im Vergleich zu Ti nahm bei W die Beschichtungsrate entlang einer längs angeströmten Probe langsamer ab, der Kanteneffekt war geringer und eine gleichmäßigere Beschichtung um einen Zylinder wurde erzielt. Im Gegensatz zu der Ausbildung der Schichtmorphologie und der Textur ist ein Effekt auf die Schichtdickenverteilung durch die vierfach höhere Atommasse von W gegenüber Ti festzustellen.

Die kombinierte Betrachtung von Grenzschicht, Stoffübergang und Strömungssimulation hat sich als geeignetes Werkzeug erwiesen, um die Schichtdickenverteilung an einer dreidimensionalen, beliebig komplex geformten Probe zu verstehen und zu erklären. Bei der Untersuchung der Ti-Schichtdickenverteilung an quer angeströmten Kreiszyklindern konnte festgestellt werden, dass eine höhere Strömungsgeschwindigkeit zu einer stärkeren Beschichtung des NLOS-Bereichs führt, da sich die Grenzschicht dünner ausbildet. Ein ähnlicher Effekt wird durch den Einsatz eines kleineren Rohrdurchmessers erzielt. Weiterhin ermöglicht die Vorstellung des Stoffübergangs nach der Grenzschicht-Theorie und die Strömungsmechanik die Schichtdickenverteilung im Inneren eines Rohrs, an einer Turbinenschaufel oder an U-/T-Profilen zu erklären. Das Modell der Verkettung von Grenzschichtdicke, Strömungsgeschwindigkeit, Konvektionsstrom bzw. Diffusion und Stoffübergang ist auch hier gültig. Die Strömung bei den Beschichtungsversuchen lässt sich mithilfe der Simulation nachbilden und kann dazu genutzt werden, um z.B. die Schichtdickenverteilung am einen Kreiszyklinder weiter zu optimieren.

Für weitere Untersuchungen und Optimierungsschritte zum Gasfluss-Sputterverfahren sollte nicht nur die Beschichtungstechnik, sondern auch die Strömungsmechanik miteinbezogen werden. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde, ist die Strömung von elementarer Bedeutung für den GFS-Prozess und für die Schichtabscheidung. Mithilfe von strömungsmechanischen Überlegungen sollte es möglich sein, eine gleichmäßigere Schichtdickenverteilung an einer beliebigen Substratform zu erreichen. Eine Beeinflussung der Grenzschicht und der Strömung kann erreicht werden, z.B. durch Absaugen/Ausblasen, oszillierende Substrate und durch Strömungsablenker [Vet00, Schl96]. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten sind realisierbar durch eine Modifikation der Anlagen.

Die Strömungssimulation hat sich als nützliches Hilfsmittel erwiesen, um die gefundene Schichtdickenverteilung an den Substraten erklären zu können. Für eine Verfeinerung der Simulation müssen die Randbedingung genauer untersucht werden. Die genaue Bestimmung der Zusammensetzung der Gasströmung in Substratnähe, z.B. mittels eines Plasma-Prozess-Monitors, sollte dabei im Vordergrund stehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Simulation nur an zweidimensionalen Modellen durchgeführt und eine Reihe von Vereinfachungen angenommen, wie z.B. eine reine Argon-Gasströmung. Mit Blick auf die Beschichtung von hoch komplexen Bauteilen ist der nächste Schritt die Verwendung von dreidimensionalen Modellen.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter auf das Gasfluss-Sputtern von Wolfram konnte durch Druckvariation die Beschichtungsrate von 26 auf 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ gesteigert werden. Die Prozessparameter für Wolfram sind hinsichtlich einer Steigerung der Beschichtungsrate noch optimierbar.

Literaturverzeichnis

- [Ada98] Adamik, M.; Barna, P. B.; Tomov, I.: Columnar structures in polycrystalline thin films developed by competitive growth. *Thin Solid Films* 317 (1998), 64-68
- [And81] Andersen, H. H.; Bay, H. L.: *Sputtering by Particle Bombardment 1 - Sputtering Yield Measurements*, Springer-Verlag, 1981
- [Bae96] Baehr, H. D.; Stephan, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer-Verlag, 2. Auflage, 1996
- [Ban07] Bandorf, R.; Lüthje, H.; Ortner, K.; Bloche, A.; Jung, T.: High Rate Deposition of Magnetic Films by Gas Flow Sputtering. *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) 129-133
- [Bee06a] Beele, W.; Eschendorff, G.; Refke, A.: High Purity Thermal Barrier Coatings Applied by HS-PVD. *Turbine Forum 2006: Advanced Coatings for High Temperatures*, Nice/Port St. Laurent, Frankreich, 2006
- [Bee06b] Beele, W.; Eschendorff, G.: HS-PVD Advanced Environmental Coatings for Film-Cooled Structures. *Turbine Forum 2006: Advanced Coatings for High Temperatures*, Nice/Port St. Laurent, Frankreich, 2006
- [Bee06c] Beele, W.; Eschendorff, G.: High Speed PVD Thermal Barrier Coatings. *Adv. Engineering Mat.*, Vol. 8, No. 7, (2006) 673-676
- [Bed06] Bedenbecker, M.; Bandorf, R.; Lüthje, H.; Bräuer, G.; Gatzel, H. H.: Development and fabrication of magnetic thin films. *Microsyst. Technol.* 12 (2006) 655-658
- [Ber06] Bergauer, A.; Eisenmenger-Sittner, C.: *Physik und Technologie dünner Schichten – Vorlesungsskript*. TU Wien, 2006
- [Bird60] Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N.: *Transport Phenomena*. Wiley, 1960

- [Bir04a] Birkholz, M.; Albers, U.; Jung, T.: Nanocomposite layers of ceramic oxides and metals prepared by reactive gas-flow sputtering. *Surf. & Coat. Technol.* 179 (2004) 279-285
- [Bir04b] Birkholz, M.; Genzel, C.; Jung, T.: X-Ray diffraction study on residual stress and preferred orientation in thin titanium films subjected to a high ion flux during deposition. *J. Appl. Phys.*, Vol. 96, Nr. 12, (2004) 7202-7211
- [Bin74] Bindell, J. B.; Tisone, T. C.: Step coverage from an extended sputtering source. *Thin Solid Films* 23 (1974) 31-47
- [Bla74] Bland, R.D.; Kominiak, G. J.; Mattox, D. M.: Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits. *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 1974, 671-674
- [Ble70] Blech, I. A.: Evaporated film profiles over steps in substrates. *Thin Solid Films* 6 (1970) 113-118
- [Boh08] Bohl, W.; Elmendorf, W.: *Technische Strömungslehre*. Vogel Verlag und Druck, 14. Auflage, 2008
- [Bra76] Brauer, H.; Sucker, D.: Stoff- und Wärmeübergang an umströmten Platten, Zylindern und Kugeln. *Chem.-Ing.-Tech.* 48, Nr. 9 (1976), 737-826
- [Brae09] Bräunling, W. J. G.: *Flugzeugtriebwerke*. Springer-Verlag, 3. Auflage, 2009
- [Bro64] Brophy, J. H.; Rose, R. M.; Wulff, J.: *The Structure and Properties of Materials 2*. Wiley (1964) 216
- [Bud04] Budde, T.; Föhse, M.; Majjer, B.; Lüthje, H.; Bräuer, G.; Gätzen, H. H.: An investigation on technologies to fabricate magnetic microcomponents for miniaturized actuator systems. *Microsystem Technologies* 10 (2004) 237-240
- [Cho69] Chopra, K. L.: *Thin Film Phenomena*. McGraw-Hill Book Company, 1969
- [Des06] Desai, V.: *Materials for High-Temperature Protection*. *JOM* 2006, 15-16

-
- [Dim03] Dimiduk, D. M.; Perepezko, J. H.: Mo-Si-B Alloys: Developing a Revolutionary Turbine-Engine Material. MRS Bulletin 28 (2003) 639-645
- [DIN 8580] DIN 8580: 2003-09: Fertigungsverfahren - Begriffe, Einteilung
- [Don98] Dong, L.; Strolovitz, D. J.: Texture development mechanisms in ion beam assisted deposition. J. Appl. Phys., Vol. 84, No. 9 (1998), 5261-5269
- [Dri67] van der Drift, A.: Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers. Philips Res. Rep. 22 (1967) 267-288
- [Dub07] Grote, K.-H.; Feldhusen, J.: Dubbel. 22.Auflage, Springer-Verlag, 2007
- [Dug76] Dugdale, R. A.: Soft vacuum vapour deposition. Trans. Inst. Met. Finish. 54, 1976, 61-67
- [Fra04] Franz, G.: Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik. Springer-Verlag 3.Auflage, 2004
- [Fre95] Frey, H.: Vakuumbeschichtung 1. Düsseldorf VDI, 1995
- [Ger86] Gerthsen, C.; Kneser, H. O.; Vogel, H.: Physik. Springer-Verlag, 1986
- [Geu73] Geus, J. W.: Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices. Amsterdam: North-Holland 1973, 331-371
- [Gri65] Grigoriev, P. G: Ontogeny of Minerals, IPST, Jerusalem (1965) 190-193
- [Gro84] Grovenor, C. R. M.; Hentzell, H. T. G.; Smith, D. A.; The development of grain structure during growth of metallic films. Acta. Metall., Vol. 32, No. 5 (1984) 773-781
- [Grov97] Groves, J. F.; Wadley, H. N. G.: Functionally graded materials synthesis via low vacuum directed vapor deposition. Composites Part B 28 B (1997) 57-69
- [Grov98] Groves, J. F.: Directed Vapor Deposition. Dissertation, University of Virginia, 1998

- [Gro00] Groves, J. F.; Mattausch, G.; Morgner, H.; Hass, D. D.; Wadley, H. N. G.: Directed Vapor Deposition: Low Vacuum Materials Processing Technology. Electron Beam Melting and Refining State of the Art 2000 Millennium Conference, Bakish Materials Corp. (2000) 236-248
- [Gue90] Guenther, K. H.: Revisiting structure zone models for thin growth. SPIE Vol. 1324 Modelling of Optical Thin Films (1990) 2-12
- [Has04] Hass, D. D.; Marciano, Y.; Wadley, H. N. G.: Physical vapor deposition on cylindrical substrates. Surf. & Coat. Technol. 185 (2004) 283-291
- [Hae87] Haefer, R. A.: Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie – Teil 1, Beschichtungen von Oberflächen. Springer-Verlag, 1987
- [Her00] Herwig, H.: Wärmeübertragung A-Z – Systematische und ausführliche Erläuterung wichtiger Größen und Konzepte. VDI, Springer-Verlag, 2000
- [Hoe00] Höfer, M.; Jung, A.; Jung, T.; Kricheldorf, H.-U.; Schmidt, F.: New DC Sputter Source for the Large Scale Deposition of Oxide Films. 43rd Annual Technical Conference Proceedings, Denver (2000) 287-292
- [Ish88] Ishii, K.; Handa, S.; Terauchi, H.: Sputtering of Cu in a high pressure atmosphere. Applied Surface Science 33/34 (1988) 1107-1113
- [Ish89] Ishii, K.: High-rate low kinetic energy gas-flow-sputtering system. J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 256-258
- [Ish96] Ishii, K.; Ohba, T.; Hara, T.: A new process for producing a granular material. Mat. Sci. Eng. A 217/218 (1996) 232-234
- [Ish98] Ishii, K.; Amano, K.; Hamakake, H.: Hollow cathode sputtering cluster source for low energy deposition: Deposition of Fe small clusters. J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1998) 310-313
- [Ish00] Ishii, K.; Hamakake, H.: Gas-Flow-Sputtering for Vapor Deposition and Cluster Deposition. 43rd Annual Technical Conference Proceedings, Denver (2000) 107-112

-
- [Ish04] Ishii, K.; Kurokawa, K.; Yoshihara, S.: High-Rate Deposition of Titanium Dioxide Films with Photocatalytic Activities by Gas Flow Sputtering. IEICE Transactions on Electronics, E87-C No.2 (2004) 232-237
- [Iwa09] Iwatsubo, S.; Ishii, K.: Structure and mechanical properties of ZrO₂ films deposited by gas flow sputtering. Vacuum 83 (2009) 579-581
- [Jac06] Jacobsen, H.; Quenzer, H.-J.; Wagner, B.; Ortner, K.; Jung, T.: High-Rate Sputtering of Thick PZT Layers for MEMS Actuators. 19th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (2006), 214-217
- [Jac07a] Jacobsen, H.; Jung, T.; Ortner, K.; Schiffmann, K. I.; Quenzer, H.-J.; Wagner, B.: Development of a piezoelectric lead titanate thin film process on silicon substrates by high rate gas flow sputtering. Sensors and Actuators A 133 (2007), 250-258
- [Jac07b] Jacobsen, H.; Quenzer, H.-J.; Wagner, B.; Ortner, K.; Jung, T.: Thick PZT layers deposited by gas flow sputtering. Sensors and Actuators A 137 (2007), 23-27
- [Jaco99] Jacob, T.: Untersuchungen zur Optimierung von mit Reaktiven Gasflusssputtern (RGFS) hergestellten Aluminiumoxidschichten. Diplomarbeit, Westsächsische Hochschule Zwickau (FH) 1999
- [Jun93] Jung, T.; Westphal, A.: High rate deposition of alumina films by reactive gas flow sputtering. Surf. & Coat. Technol. 59 (1993) 171-176
- [Jun96] Jung, T.; Kälber, T.; v. d. Heide, V.: Gas flow sputtering of oxide coatings: practical aspects of the process. Surf. & Coat. Technol. 86-87 (1996) 218-224
- [Kae98a] Kälber, T.: Hohlkathoden-Gasflußsputtern zur Verschleißschutzbeschichtung von Kunststoffen. Dissertation, TU Braunschweig 1998
- [Kno91] Knorr, D. B.; Lu, T.-M.: Effects of deposition conditions on texture in copper thin films on Si (111). Textures and Microstructures, Vol. 13 (1991), 155-164

- [Knu95a] Knuyt, G.; Quaeys, C.; D'Haen, J. D.; Stals, L. M.: A quantitative model for the evolution from random orientation to a unique texture in PVD thin film growth. *Thin Solid Films* 285 (1995), 159-169
- [Koc91] Koch, H.; Friedrich, L. J.; Hinkel, V.; Ludwig, F.; Politt, B.; Schurig, T.: Hollow cathode discharge sputtering device for uniform large thin film deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 9 No. 4 (1991) 2374-2377
- [Koh09a] Kohns, A.: Erosionsschutzschichten für Blisk-Verdichtertrommeln: Prozessentwicklung und Eigenschaften. Dissertation, BTU Cottbus 2009
- [Koh09b] Kohns, A.; Ortner, K. Jung, T.: Hollow Cathode Gas Flow Sputtering of Ni_xAl_y Coatings on Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo: Mechanical Properties and Microstructures. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 11, No. 1-2 (2009) 67-70
- [Kum99] Kumpfert, J.; Peters, M.; Schulz, U.; Kaysser, W. A.: *Advanced Materials and Coatings for Future Gas Turbine Technology*. RTO AVT Symposium on "Gas Turbine Operation and Technology for Land, Sea and Air Propulsion and Power Systems", Ottawa, Canada, 1999
- [Las99] Lassner, E.; Schubert, W.-D.: *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds*. Kluwer Academic / Plenum Publishers 1999
- [Ley01] Leyens, C.; Schulz, U.; Fritscher, K.; Bartsch, M.; Peters, M.; Kaysser, W. A.: Contemporary Materials Issues for Advanced EB-PVD Thermal Barrier Coating Systems. *Z. Metallkd.* 92 (2001) 7, 762-771
- [Ley02] Leyens, C.; Peters, M.: *Titan und Titanlegierungen*. Wiley-VCH, 2002
- [Ley06] Leyens, C.; Braun, R.; Fröhlich, M.; Hovsepian, P. Eh.: Recent Progress in the Coating Protection of Gamma Titanium-Aluminides. *JOM* 2006, 17-21
- [Loe04] Löffler, F.; Siewert, C.: Homogeneous coatings inside cylinders. *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004) 355-359
- [Mah00] Mahan, J.E.: *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Wiley-Interscience, 2000

-
- [Man99] Mante, F. K.; Baran, G. R.; Lucas, B.: Nanoindentation studies of titanium single crystals. *Biomaterials*, Vol. 20, No. 11 (1999) 1051-1055
- [Mer00] Merker, G. P.; Baumgarten, C.: Fluid- und Wärmeübertragung. Vieweg&Teubner Verlag, 1. Auflage, 2000
- [Mer08] Merson, E.; Brydson, R.; Brown, A.: The effect of crystallographic orientation on the mechanical properties of titanium. *J. Phys.: Conference Series*, Vol. 126 (2008) 1-4
- [Mes84] Messier, R.; Giri, A. P.; Roy, R. A.: Revised structure zone model for thin film physical structure. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 2, No.2 (1984) 500-503
- [Mic96] Michael, C.: Steigerung der Beschichtungsrate beim Hohlkathodengasstromsputtern durch Variation der Geometrie der Plasmaquelle. Diplomarbeit, TU Braunschweig, 1996
- [Mov69] Movchan, B. A.; Demchishin, A. V.: Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium oxide. *Fiz. Metal. Metalloved.* (1969) 653-660
- [Nao91] Naoe, M.; Ono, S.; Hirata, T.: Crystal orientation in titanium thin films deposited by the sputtering method without plasma damage. *Mat. Sci. Eng. A* 134 (1991) 1292-1295
- [Nie66] Nieuwenhuizen, J. M.; Haanstra, H. B.: Microfractography of thin films. *Philips Techn. Rev.* 27 (1966), 87
- [Nov99] Novak, R.; Kvasnicka, I.; Novakova, D.; Mala, Z.: Study of hard PVD coatings on strongly curved surfaces. *Surf. Coat. Technol.* 114 (1999) 65-69
- [Ort03] Ortner, K.; Birkholz, M.; Jung, T.: Neue Entwicklungen beim Hohlkathoden-Gasflusssputtern. *Vakuum in Forschung und Praxis* 15 (2003) Nr.5, 236-239

- [Ort07] Ortner, K.; Koeßler, D.; Jung, T.; Jacobsen, H.; Quenzer, H.-J.: Influence of Bias Voltage on the Structure of Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Films prepared by Gas Flow Sputtering. Plasma Process. Polym. 4 (2007) 134-138
- [Ort09] Ortner, K.; Kohns, A.; Turley, F.; Jung, T.: Erosionsschutzschichten für Flugtriebwerke. Vakuum in Forschung und Praxis 21 (2009) Nr.3, 18-19
- [Pad02] Padture, N. P; Gell, M.; Jordan, E. H.: Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications. Science 296 (5566), 2002, 280-284
- [Pet08] Peters, N.: Strömungs- und Temperaturgrenzschichten 1 & 2. Vorlesungsskript, RWTH Aachen, 2008
- [Pra04] Prandtl, L.: Über Flüssigkeitsbewegungen bei sehr kleiner Reibung. Verh. 3 Intern. Math. Kongr., Heidelberg 1904, 484-491
- [Ren06] Renteria, A. F.: A small-angle scattering analysis of the influence of manufacture and thermal induced morphological changes on the thermal conductivity of EB-PVD PYSZ Thermal Barrier Coatings. Dissertation, RWTH Aachen 2006
- [Rod01] Rodriguez-Navarro, A. B.: Model of texture development in polycrystalline films growing on amorphous substrates with different topographies. Thin Solid Films 389 (2001) 288-295
- [Sch95] Schulz, U.: Wachstum, Mikrostruktur und Lebensdauer von elektronenstrahl aufgedampften Wärmedämmschicht-Systemen für Turbinenschaufeln. Dissertation, TU Freiberg, 1995
- [Sch04] Schulz, U.; Saruhan, B.; Fritscher, K.; Leyens, C.: Review on Advanced EB-PVD Ceramic Topcoats for TBC Applications. Int. J. Applied Ceramic Technology Vol. 4 (1) 2004, 302-315
- [Sche18] Scherrer, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Göttinger Nachrichten 2 (1918), 98-100
- [Schl96] Schlichting, H.; Gersten, K.: Grenzschicht-Theorie, Springer-Verlag, 9.Auflage, 1996

-
- [Schm85] Schmitt, J. J.: Method and apparatus for the deposition of solid films of a material from a jet stream entraining gaseous phase of said material. U.S. Patent, Patent-Nr. 4,788,082, 1985
- [Scho60] Scholz, N.: Berechnung des laminaren und turbulenten Druckabfalls im Rohreinlauf. Chemie-Ing.-Techn. 32, Nr.6 (1960), 404-409
- [Schr00] Schröder, W.: Fluidmechanik. Vorlesungsskript, RWTH Aachen, 2000
- [Schu06] Schultrich, B.: Physikalische Dampfphasenabscheidung. Vakuum in Forschung und Praxis 18, Nr.1 (2006), 35
- [Shi88] Shih, K. K.; Smith, D. A.; Crowe, J. R.: Properties of hard tungsten films prepared by sputtering. J. Vac. Sci. Technol. A 6 (3), 1988, 1681-1685
- [Som84] Somekh, R. E.: The thermalisation of energetic atoms during the sputtering process. J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 2, No. 3 (1984) 1285-1291
- [Son04] Sonoda, T.; Watazu, A.; Zhu, J.; Shi, W.; Kato, K; Asahina, T.: Structure and mechanical properties of pure titanium film deposited onto TiNi shape memory alloy substrate by magnetron DC sputtering. Thin Solid Films 459 (2004) 212-215
- [Ste88] Stearns, M. B.; Lee, C. H.; Chang, C.-H.; Petford-Long, A. K.: Metallic Multilayers and Epitaxy, TMS Warrendale, 1988, 55
- [Stel93] Stelmashenko, N. A.; Walls, M. G.; Brown, L. M.; Milman, Y. V.: Micro-indentations on W and Mo oriented Single Crystals: An STM Study. Acta metal. Mater., Vol. 41, No. 10, (1993), 2855-2865
- [Tai93] Tait, R. N.; Smy, T.; Brett, M. J.: Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films. Thin Solid Films 226 (1993), 196-201
- [Ter01] Terry, S. G.: Evolution of Microstructure during the Growth of Thermal Barrier Coatings by Electron-Beam Physical Vapor Deposition. Dissertation, University of California, Santa Barbara, USA, 2001

- [Tho74] Thornton, J. A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 1974, 666-670
- [Tho77a] Thornton, J. A.: High rate thick film growth. *Ann. Rev. Mater. Sci.* (1977), 239-260
- [Tho77b] Thornton, J. A.: Study of the microstructure of thick sputtered coatings. *Thin Solid Films* 40 (1977) 335-344
- [Tro84] Troost, A.: Einführung in die allgemeine Werkstoffkunde metallischer Werkstoffe 1. 2. Auflage. B. I. - Wissenschaftsverlag 1984
- [Tru68] Truckenbrodt, E.: Fluidmechanik Band 2 – Elementare Strömungsvorgänge dichteänderlicher Fluide sowie Potential- und Grenzschichtströmung. Springer-Verlag, 2.Auflage, 1980
- [Una94] Unal, O.; Mitchell, T. E.; Heuer, A. H.: Microstructures of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 electron beam physical vapor deposition on Ni-base Superalloys. *J. Am. Ceram. Soc.* 77, Vol. 4 (1994), 984-992
- [Vas08] Vaßen, R.; Cernuschi et al.: Recent activities in the field of thermal barrier coatings including burner rig testing in the European Union. *Advanced Engineering Materials* 10 (2008) 10, 907 - 921
- [Vet01] Vetter, S.: Neue Beschichtungstechnologien zur Abscheidung von Hochtemperaturschutzschichten. Dissertation, TU Braunschweig 2001
- [Wad96] Wadley, H. N. G.; Groves, J. F.: Directed Vapor Deposition of Electron Beam Evaporant. Patent-Nr. 5,534,314 (1996)
- [Wil94] Williams, J. C.: The Development of Advanced Gas Turbines: the Technical and Economic Environment. *Proc. Materials for Advanced Power Engineering*, Liège, Belgium, Kluwer Academic Publishers (1994), 1831-1846
- [Win67] Winters, H. F.; Kay, E.: Gas incorporation into Sputtered Films. *J. Appl. Phys.* 38, 1967, 3928-3934

-
- [Wue10] Würz, W.; Gaisbauer, U.; Peters, B.: Bedeutung von Ähnlichkeitszahlen (Kennzahlen). Vorlesungsunterlagen zu Strömungsversuchs und Messtechnik, IAG Stuttgart 2010
- [Zie70] Zierp, J.: Die quergestellte Platte bei Schallanströmung. Acta Mechanica 9 (1970), 137-141
- [Zei76] Zeigler, B. P.: Theory of Modelling and Simulation. R.E. Krieger Publishing Company, 1976

Anhang

A: Verzeichnis der Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	[m ²]	Gasaustrittsfläche
c	[-]	Konstante zur Berechnung der Sh-Zahl
d	[m]	Durchmesser / Flugstrecke / Abstand
d _A	[m]	Teilchendurchmesser der Spezies A
d _B	[m]	Teilchendurchmesser der Spezies B
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
e	[C]	Elementarladung
f	[1/s]	Auftreffrate
G	[-]	Keimwachstumsgeschwindigkeit
I	[A]	Stromstärke
k _B	[J/K]	Boltzmann-Konstante
l	[m]	Einfanglänge
l _e	[m]	Einlauflänge bei Rohrströmung
L	[m]	Charakteristische Länge
m	[-]	Konstante zur Berechnung der Sh-Zahl
m _A	[kg]	Teilchenmasse der Spezies A
m _B	[kg]	Teilchenmasse der Spezies B
$\dot{m}_{a,x}$	[kg/(m ² *s)]	Örtliche Massenstromdichte
n	[-]	Konstante zur Berechnung der Sh-Zahl
N _A	[1/mol]	Avogadro-Konstante
p	[mbar]	Kammerdruck
P _T	[kW]	Targetleistung
q _{Ar}	[slm]	Argon-Gasfluss
R	[µm/h]	Beschichtungsrate
R	[J/(mol*K)]	Universelle Gaskonstante
R _a	[µm]	Mittlere Rauheit
S	[m ³ /h]	Saugvermögen des Pumpensystems
t	[s]	Diffusionszeit
T	[K]	Abscheidungstemperatur
T _m	[K]	Schmelztemperatur
u	[-]	Atomare Masseneinheit
\bar{u}	[m/s]	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit

Symbol	Einheit	Bedeutung
u_0	[m/s]	Maximale Strömungsgeschwindigkeit
U	[V]	Entladespannung
U	[-]	Umdrehungen
U_B	[V]	Bias-Spannung
x	[m]	Koordinate
y	[m]	Koordinate
Y	[-]	Sputterausbeute
z	[m]	Koordinate
α	[°]	Einfallswinkel des Gasstroms
β	[°]	Verkipfungswinkel der gewachsenen Stängel
β_x	[m/h]	Lokaler Stoffübergangskoeffizient
$\bar{\delta}_1$	[m]	Verdrängungsdicke an längs angeströmten Platte
$\bar{\delta}_{99}$	[m]	Grenzschichtdicke an längs angeströmten Platte
$\bar{\delta}_{max}$	[m]	Maximale Grenzschichtdicke an einem Kreiszyylinder
η	[kg/(m*s)]	Dynamische Viskosität
θ	[°]	Winkel zur Netzebene bei der Röntgenbeugung
λ	[m]	Mittlere freie Weglänge
ν	[m ² /s]	Kinematische Viskosität
ρ_{Aw}	[kg/m ³]	Dichte der diffundierenden Komponente A an der Plattenoberfläche
$\rho_{A\infty}$	[kg/m ³]	Dichte der diffundierenden Komponente A in der ungestörten Strömung
φ	[°]	Probendrehwinkel bei Polfigurmessung
ψ	[°]	Probenkippwinkel bei Polfigurmessung

B: Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
Ar	Argon
Cr	Chrom
DC	Direct Current
DVD	Directed Vapor Deposition
EB-PVD	Electron Beam Physical Vapor Deposition
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
Fe	Eisen
FE	Finite Elemente
FWHM	Full Width at Half Maximum
GFS	Gasfluss-Sputtern
hcp	Hexagonal Closed Packed
hex	Hexagonal
ITO	Indiumzinnoxid
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
LOS	Line of Sight
MEGA	Multiquellen Magnetron Sputteranlage
NLOS	Non Line of Sight
PPM	Plasma Prozess Monitor
PVD	Physical Vapor Deposition
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
Re	Reynolds-Zahl
REM	Rasterelektronenmikroskop
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
SZM	Strukturzonenmodell
Ti	Titan
TiC	Titankarbid
TiN	Titannitrid
TiO ₂	Titandioxid
W	Wolfram
WDS	Wärmedämmschicht
XRD	X-ray Diffraction

