



Coating Technology GmbH

Publikationen 2005-1

1. Verdampfen, Aufdampfen, Kondensieren
2. Ionenplattieren
3. Reinigung und Wartung von Beschichtungsanlagen
4. Charakterisierung von Ionen und Plasma unterstützten PVD Prozessen
5. Plasma analysis with the Faraday-Cup System MIEDA
6. Plasma investigations of dc and dc pulsed magnetron sputter processes
7. Mechanical stress in optical coatings

Georg N. Strauss
Stefan Schlichtherle

PhysTech Coating Technology GmbH
Pflach/Austria

Hans K. Pulker

Institut für Ionenphysik, AG: Dünnschichttechnologie
Universität Innsbruck, Innsbruck/Austria

PhysTech Coating Technology GmbH
Kohlplatz 7, Innovationszentrum
A-6600 Pflach
office@phystech-coating.com
www.phystech-coating.com

Inhaltsverzeichnis

Kap. 1.: Verdampfen, Aufdampfen, Kondensieren (deutsch)	5
1. Grundlagen des Verdampfungsprozesses	6
2. Verdampfungsprozesse (Evaporation)	15
3. Anlagentechnik	21
4. Anwendungsbeispiele	24
5. Literaturliste	26
Kap. 2.: Ionenplattieren (deutsch)	27
1. Grundlagen	27
2. Arten des Ionenplattierens	30
3. Literaturliste	42
Kap. 3.: Reinigung und Wartung von Vakuumanlagen (deutsch)	43
1. Sauberkeit von Anlagen und deren Umfeld	43
2. Reinigung von vakuumtechnischen Bauelementen und Werkstoffen	47
3. Beschichtung von Schaugläsern	52
4. Reinigungsanlagen und Materialien	53
5. Praktische Beispiele aus dem industriellen Einsatz	58
6. Problematik der Verunreinigung/Reinigung	60
7. Literaturliste	61
Kap. 4.: Charakterisierung von Ionen und Plasma unterstützten PVD Prozessen (deutsch)	63
1. Einleitung	63
2. Messmethoden der Plasmaanalytik	65
3. Ausgewählte Ionen und Plasma unterstützte Prozesse	70
4. Literaturliste	76
Kap. 5.: Plasma analysis with the Faraday-Cup System MIEDA (englisch)	77
1. Introduction	77
2. General description	77
3. Experimental results and discussion	79
4. References	82
Kap. 6.: Plasma investigation of DC and DC pulsed magnetron sputter processes (englisch)	83
1. Introduction	83
2. Experimental and results	86
3. References	91
Kap. 7.: Mechanical stress in optical coatings (englisch)	93
1. Introduction	93
2. Models of the origin of intrinsic stress	95
3. Methods of measuring film stress	99
4. Stress values in dielectric films	101
5. Correlation between intrinsic stress and optical and mechanical properties	103
6. Outlook and summary	104
7. References	105
8. Symbols and abbreviations	107

1. Verdampfen, Aufdampfen und Kondensieren

Georg N. Strauss, Stefan Schlichtherle

PhysTech Coating Technology GmbH, Kohlplatz 7, Innovationszentrum, A-6600 Pflach

email: office@phystech-coating.com, internet: www.phystech-coating.com

Zur Herstellung keramischer (dielektrischer) und metallischer Dünnschichten stehen eine Vielzahl von Verfahren zur Verfügung, die sich in zwei Hauptgruppen gliedern lassen. Dies sind zum einen die PVD-Verfahren (physical vapor deposition) und zum anderen die CVD-Verfahren (chemical vapor deposition).

Unter den Begriff PVD werden Beschichtungsverfahren verstanden mit denen Metalle, Legierungen oder chemische Verbindungen durch Zufuhr thermischer Energie oder durch Teilchenbeschuss im Hochvakuum abgeschieden werden. Die Hauptanwendungsgebiete der PVD-Prozesse liegen in dünnen Schichten für optische, optoelektronische, magnetische und mikroelektronische Bauelemente. Weitere Anwendungen liegen auf den Gebieten der Tribologie, dem Korrosionsschutz, der Wärmeisolation, den dekorativen Schichten u.v.a.m.

Die PVD-Verfahren zeichnen sich unter anderem aus durch:

- die Vielfalt der beschichtbaren Substratmaterialien wie Metalle, Legierungen, Keramik, Glas, Kunststoffe etc, und
- eine nahezu uneingeschränkte Auswahl an Beschichtungsmaterialien, wie Metalle, Legierungen, Halbleiter, Metalloxide, Carbide, Nitride, Cermets, Sulfide, Selenide, Telluride etc
- freie Wahl der Substrattemperatur
- hervorragende Schichthaftung
- einfache Beeinflussbarkeit der Mikrostruktur durch die Wahl der Prozessparameter

Die Nachteile der PVD-Verfahren sind:

- vergleichsweise geringe Beschichtungsraten und Schichtdicken
- technisch anspruchsvolle Prozesse (Vakuumtechnik)
- Beschichtung geometrisch komplexer Bauteile ist schwierig

Die bedeutendsten PVD-Verfahren sind:

- Thermisches Verdampfen im Hochvakuum
- Kathodenzerstäubung (sputtering)
- Ionenplattieren (IP)
- Arc Source Verdampfung

Die CVD Verfahren verwenden Prozesse, bei denen chemische Reaktionen in der Gasphase bei Drücken von 0,01 bis 1bar und Temperaturen von etwa 200 bis 2000°C unter Zufuhr von Wärme- und/oder Strahlungsenergie ablaufen und dabei Festkörperprodukte und flüchtige Nebenprodukte bilden. Die einzelnen Gaskomponenten werden zusammen mit einem inerten Trägergas (meist Argon) durch eine Reaktorkammer geleitet, in der der Festkörper durch eine heterogene Reaktion als Schicht oder durch eine homogene Reaktion als Pulver abgeschieden wird.

Die CVD-Verfahren werden zur Herstellung von Schichten aus refraktären und anderen Metallen, Halbleitern, Boriden, Carbiden, Nitriden und Oxiden verwendet. Dem Vorteil, dass viele Materialien nahezu theoretischer Dichte, guter Haftfestigkeit, gleichförmig und mit großer Reinheit aufgebracht werden können, steht der Nachteil gegenüber, dass nicht für jedes gewünschte Schichtmaterial passende Reaktionen existieren, das Substrat der (meist hohen) Reaktionstemperatur standhalten und den Reaktanden gegenüber chemisch stabil sein muss.

Vier grundsätzliche Reaktionstypen werden unterschieden:

- Chemosynthese (Reaktionen mit Gasen)
- Pyrolyse (Thermische Zersetzung)
- Disproportionierung
- Photopolymerisation

1. Grundlagen des Bedampfungsprozesses

Die Aufbringung dünner Schichten unter Vakuum nach dem PVD Verfahren verläuft grundsätzlich über drei Stufen: 1. die Überführung des Schichtmaterials in den gasförmigen Zustand, 2. den Transport des Dampfes durch die verdünnte Gasatmosphäre zwischen der Quelle und dem Substrat und 3. die Kondensation des vor dem Substrat angelangten Dampfes auf dessen Oberfläche und die Ausbildung einer dünnen Schicht.

Beim Bedampfungsprozess wird die zu verdampfende Substanz im Vakuum in einem geeigneten Behälter (Keramiktiegel; Ta-Schiffchen, W-Drahtspirale etc.) durch Energiezufuhr (Stromwärme, Elektronenstrahl, Laser, Bogenentladung u.a.) auf eine hinreichend hohe Temperatur erwärmt. Die thermisch freigesetzten Atome oder Moleküle verlassen die Oberfläche des Verdampfungsgutes und kondensieren als Schicht auf den Substraten und den umgebenden Wänden. Da der Prozess üblicherweise im Hochvakuum ($p < 10^{-5} \text{ mbar} = 10^{-3} \text{ Pa}$) stattfindet, bewegen sich die Beschichtungsteilchen praktisch geradlinig - d.h. ohne Kollisionen mit Gasatomen - von der Quelle zum Substrat.

Um genau definierte Schichteigenschaften erzielen zu können, muss die Substrattemperatur während der Beschichtung oft bis zu einigen 100°C betragen. Dies wird durch Heizstäbe oder Quarzlampen erreicht. Mittels Glimmelektroden kann das Substrat vor der Beschichtung durch Ionen und/oder Elektronenbeschuss gereinigt werden, was für gute Haftigenschaften sehr wichtig ist. Ein geeignetes Vakuumsystem, Gaseinlässe und verschiedene mechanische Einrichtungen (Blenden, Shutter, motorische Substratbewegung) sind für die Grundausstattung einer Bedampfungsanlage ebenfalls notwendig [1-4].

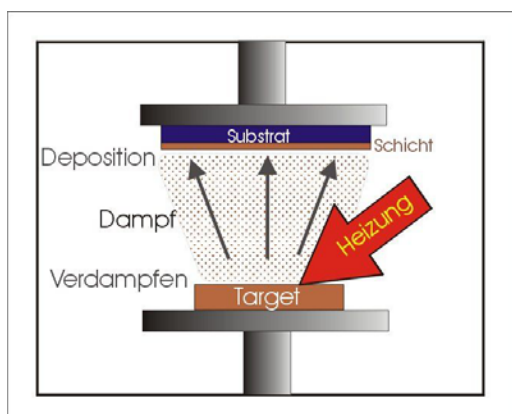


Abb.1.1: Grundlegendes Prinzip des Aufdampfens

Grundsätzlicher Ablauf einer Verdampfung:

- Thermisches Verdampfen von Material ($1.000^\circ\text{C} - 3.500^\circ\text{C}$)
- Transfer der Dampfteilchen zum Substrat
- Niederschlag (Kondensation) auf kühlem Substrat ($100 - 400^\circ\text{C}$) und den Wänden des Rezipienten

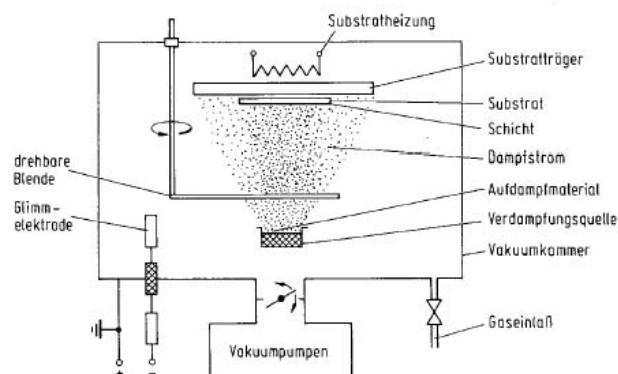


Abb.1.2: Schematische Abbildung einer Bedampfungsanlage

Forderungen an den Restgasdruck

Beim Bedampfen im Hochvakuum hat der Druck p des Restgases zwei Bedingungen zu erfüllen:

1. Die geradlinige Ausbreitung der Beschichtungsteilchen muss gewährleistet sein, damit beispielsweise beim Bedampfen von Masken scharfe Kanten entstehen.
2. Am Substrat muss das Verhältnis der Stoßraten von Restgas- und Beschichtungsteilchen in Hinblick auf die Reinheit der Schicht hinreichend klein sein.

Der Anteil N eines Stromes von N_0 Teilchen, der eine Strecke x im Gas ohne Stöße durchläuft, beträgt

$$N = N_0 e^{-x/\lambda} \quad \text{mit } \lambda = (n\sigma)^{-1}$$

Für die mittlere freie Weglänge λ der üblichen Gase gilt näherungsweise:

$$\lambda p = 5 \text{ mmPa}$$

Größenordnungsmäßig gilt dies auch für die Dampfteilchen im Restgas beim Druck p :

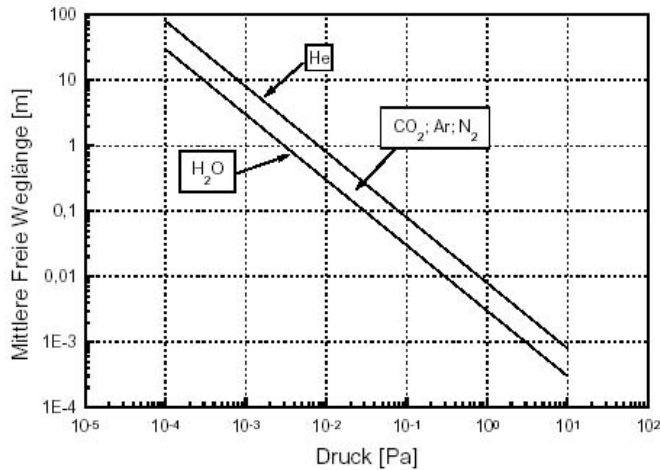


Abb.1.3: Mittlere freie Weglänge als Funktion des Druckes und der Gasart

Beispiel:

Bei einem Druck von $p = 10^{-4}$ mbar (10^{-2} Pa) ist $\lambda = 500$ mm, so dass z.B. bei einer Distanz von $x=150$ mm zwischen der Dampfquelle und dem Substrat ca. 74% aller Beschichtungsteilchen ohne Stoß das Substrat erreichen.

Bei $p = 10^{-5}$ mbar (10^{-3} Pa) sind es bereits 97%. Daraus leitet sich die Forderung an den Enddruck von $p < 10^{-3}$ mbar (10^{-1} Pa) ab.

Aus der kinetischen Gastheorie folgt für die Flächenstoßrate v_g der Restgasteilchen bzw. v_d der Dampfteilchen am Substrat:

$$v_g = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad v_d = \frac{\rho N_A a_w}{M_d} \quad \text{mit } a_w = \frac{dm}{A \rho dt}$$

Somit ergibt sich für das Verhältnis der beiden Stoßraten:

$$\frac{v_g}{v_d} = \frac{M_d p}{a_w \rho \sqrt{2\pi MRT}}$$

N_A ... Avogadro Zahl – $6.02 \cdot 10^{26}$ [kmol ⁻¹]
P ... Druck [Pa]
M ... molare Masse des Gases [kg kmol ⁻¹]
M_d ... molare Masse des Dampfes [kg kmol ⁻¹]
R ... Gaskonstante – 8,314 [kJ kmol ⁻¹ K ⁻¹]
T ... Temperatur [K]
a_w ... Beschichtungsrate [ms ⁻¹]
ρ ... Dichte des Beschichtungsmaterials [kg m ⁻³]
m ... Masse der Beschichtung [kg]
A ... beschichtete Fläche [m ²]

Beispiel:

Für Luft als Restgas bei $T = 293\text{K}$ und Aluminium als Beschichtungsmaterial mit $\rho = 2700\text{kgm}^{-3}$ und $M_d = 27\text{kg kmol}^{-1}$ als Aufdampfmaterial ergibt sich für das Verhältnis der Stoßraten: $v_g/v_d \sim 5 \cdot 10^{-7} p/a_w$. Nachdem die Beschichtungsraten in der Praxis zwischen 1 und 100nms^{-1} liegen, nimmt v_g/v_d bei einem Druck $= 10^{-3}\text{Pa}$ Werte zwischen $0,5$ und $0,005$ an.

Für den Fremdgasgehalt der Schicht ist außer v_g/v_d noch die Art von Fremdgas und Dampf sowie die Substrattemperatur maßgebend. Für chemisch nicht aktive Fremdgasatome (N_2 , Ar) ist der Haftkoeffizient sehr klein, so dass $v_g/v_d \sim 1$ im allgemeinen akzeptiert werden kann. Der Haftkoeffizient von O_2 , H_2O und Öldämpfen auf aufwachsenden Schichten liegt nahe bei 1 . Für solche Restgaskomponenten ist dann $v_g/v_d \ll 1$ zu fordern. Dies kann durch entsprechende vakuumtechnische Maßnahmen (Konstruktion der Anlage, Wahl des Pumpsystems, Entgasen des Materials und der Anlagenteile) erreicht werden.

Zur Erzeugung und Aufrechterhaltung der niedrigen Gasdrücke technischer Vakua im Bereich von etwa 10^{-2} mbar bis besser 10^{-7} mbar werden verschiedene Pumpenkombinationen verwendet. Oftmals werden Rotationsvorvakuumumpen zusammen mit Hochvakuumumpen wie Öldiffusionspumpen, Turbomolekularpumpen oder Kryopumpen eingesetzt. Die Auspumpzeit im Hochvakuum wird sehr stark von den Entgasungsströmen beeinflusst. Durch Erwärmen der gasabgebenden Flächen wird die Entgasung beschleunigt und die an sich teure Pumpzeit stark verkürzt. Moderne Aufdampfanlagen sind so konstruiert, dass ein Wassermantel den eigentlichen Bedampfungsraum umgibt. Dieser Wassermantel kann wahlweise mit heißem oder kaltem Wasser beschickt werden, um das Sorptions/Desorptionsverhalten der Wand günstig zu beeinflussen. [5,6]

1.1. Verdampfungsrate und Dampfdruck

In einem homogen System, bestehend aus dem Dampf beim Druck p und dessen kondensierter Phase, ist im thermischen Gleichgewicht die Anzahl der verdampfenden und kondensierenden Teilchen gleich. Aus der kinetischen Gastheorie folgt für die Verdampfung fester oder flüssiger Stoffe ins Vakuum die Beziehung von Hertz und Knudsen:

$$\frac{dN}{A dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi MkT}}$$

Auch für Nicht-Gleichgewichtsbedingungen kann die Hertz-Knudsen Beziehung als gültig angenommen werden:

$$\frac{dN_e}{A dt} = a_v \frac{p^* - p}{\sqrt{2\pi MkT}}$$

Der Verdampfungskoeffizient a_v hängt sehr stark von der Reinheit der Oberfläche des Verdampfungsmaterials ab, wobei für reine Oberflächen durchaus der Wert 1 erreicht wird. (Bei der Verdampfung von leichten Metallen mit Elektronenkanonen sind jedoch auch Werte bis zu 3 beobachtet worden. Der Grund dafür liegt in einer vermehrten Bewegung und Durchmischung der Schmelze durch die hohe Energiedichte des Elektronenstrahls. Dadurch resultiert eine effektiv größere Oberfläche)

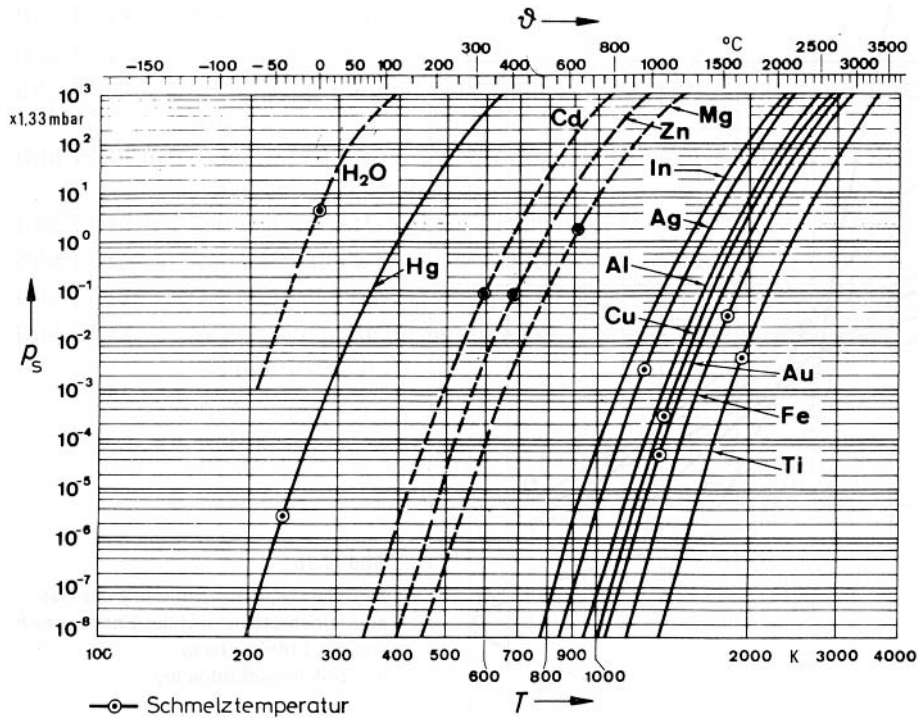


Abb.1.4: Sättigungsdampfdruck p_s von verschiedenen vakuumtechnisch wichtigen Metallen und von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur

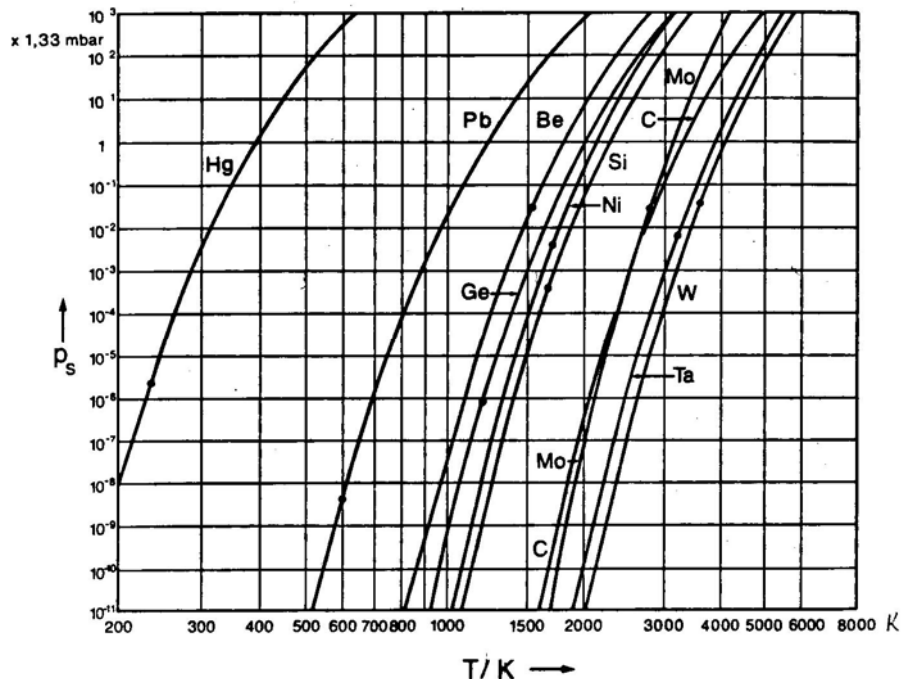


Abb.1.5: Sättigungsdampfdruck p_s von verschiedenen vakuumtechnisch wichtigen Metallen, Kohlenstoff und einigen Halbleitern in Abhängigkeit von der Temperatur

Beispiel: Dampfdruckkurven verschiedener Materialien:

Man beachte die sehr großen Unterschiede in den Werten für den Dampfdruck für verschiedene Materialien bei gleicher Temperatur: Wolfram und Germanium unterschieden sich also im Dampfdruck bei gleicher Temperatur um 11(!) Größenordnungen. Indium, Selen, Kalium und Zink weisen jedoch noch höhere Dampfdrücke als Germanium auf, sodass mehr als 17 Größenordnungen überstrichen werden.

1.2. Verdampfungsmechanismus

Im einfachsten Modell für den Verdampfungsvorgang werden die Atome des Verdampfungsgutes als System gekoppelter Oszillatoren angenommen, wobei die Atome an der Phasengrenzfläche mit der Verdampfungsenergie E_n gebunden sind. Ein Übergang in die Gasphase ist für ein Oberflächenatom dann möglich, wenn dessen Schwingungsenergie E die Energie E_n übersteigt. Weiters wird angenommen, dass alle Oberflächenatome die gleiche Bindungsenergie besitzen und mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die Dampfphase übergehen.

Ein verfeinertes statistisches Modell liefert für den Dampfdruck p^* beim Verdampfungsvorgang:

$$p^* = p_0 e^{-(E_v/kT)}$$

Aus obiger Beziehung ist zu sehen, dass die Anzahl der Teilchen im Dampfstrahl beim Bedampfen exponentiell von der Quelltemperatur und der Verdampfungs- bzw. Sublimationsenergie abhängt. Im Vergleich dazu, liegt bei der Kathodenzerstäubung (Sputtern) eine einfache reziproke Abhängigkeit von der Sublimationsenergie vor.

1.3. Teilchentransport

- Energie der verdampften Teilchen ca. 0,2 eV
- Prozessdrücke typisch HV bzw. UHV " mittlere freie Weglänge typisch größer als Dimensionen des Rezipienten
 - Ausbreitung erfolgt im wesentlichen geradlinig
 - Streuung der Dampfteilchen sind selten
- Alternative Prozessführung: Verdampfen bei höheren Prozessdrücken
 - Streuung der Dampfteilchen am (inerten) Prozessgas
 - führt zur Abscheidung homogenerer Schichten

Prozessdruck:

- muss kleiner sein als Dampfdruck des aufzudampfenden Material
- muss niedrig sein um Bildung von Monolayer gering zu halten
- muss niedrig sein um Oxidation des Materials auszuschließen
- liegt typisch im Bereich 10^{-4} Pa

Druckbereich	Druck		Freie Weglänge	Monozzeit
	mbar	Pa		s
Feinvakuum	$10^0 - 10^{-3}$	$10^2 - 10^{-1}$	$\lambda = b$	$\tau \ll 1$
Hochvakuum	$10^{-3} - 10^{-7}$	$10^{-1} - 10^{-5}$	$\lambda \gg b$	$\tau < 1$

1.4. Räumliche Verteilung der Dampfstromdichte

Die Teilchenquellen, Verdampfer oder Kathoden sind so konstruiert, dass der Teilchenstrom (Dampfstrom) vorwiegend nach der zu bedampfenden Unterlage (Substrat) gerichtet wird und zwar meist von unten nach oben. Die Teilchendichte im Strom ist aber richtungsabhängig. Dies bedeutet, dass im allgemeinen eine größere Fläche – groß im Verhältnis zum Abstand der Quelle – mit einer von Mitte gegen Rand abnehmenden Schichtdicke belegt wird. Der technische Zweck ist aber in der Regel die Erzielung der gleichen Schichtdicke über die ganze zu beschichtende Fläche. In untenstehender Abbildung gibt die Dickenverteilung von Mitte ($=d_0$) bis Außenrand ($=d_a$) einer kreisrunden ebenen oder sphärischen Fläche in Abhängigkeit des Bedampfungswinkels ($=\alpha$) für drei Verdampfertypen schematisch an, wobei der Kugelverdampfer und der Flächenverdampfer idealisierte Grenzflächen darstellen.

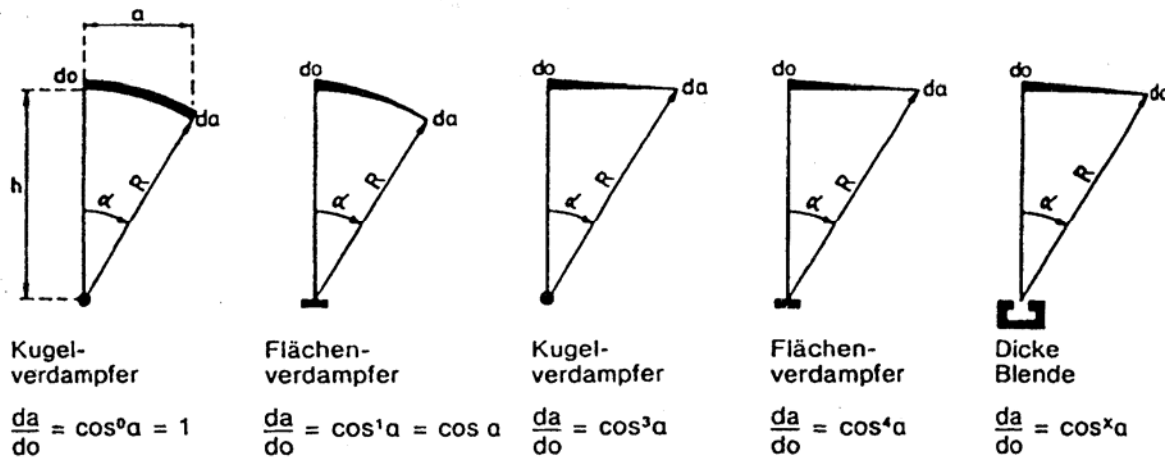


Abb.1.6: Dickenverteilung für verschiedene Verdampfer und Träger

Wird von einer ebenen, kleinflächigen Quelle die Masse m_1 verdampft, so wird davon nach dem Kosinusetz (äquivalent zu Lamberts Gesetz aus der Optik) der Bruchteil

$$dm = \Phi(\alpha) = \frac{m_1}{\pi} \cos \alpha d\omega \quad \text{in den Raumwinkel: } d\omega = dA / r^2$$

unter dem Winkel α gegen die Flächennormale emittiert, mit $\Phi(\alpha)$ - Massenstrom pro Raumwinkeleinheit und $\Phi(0) = \frac{m_1}{\pi}$.

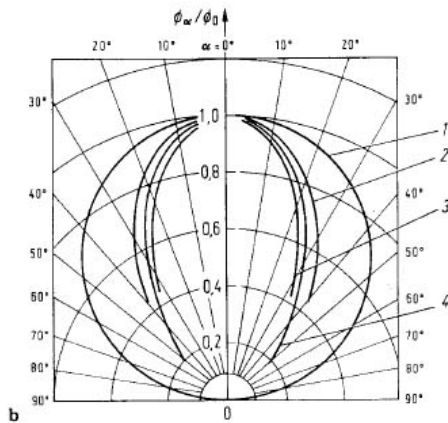


Abb.1.7: Dampfstromdichte-Verteilung über einer kleinflächigen Quelle

$\Phi(\alpha)$ repräsentiert zunächst nur den in das Raumwinkelement emittierten Materialstrom. Um die Schichtdickenverteilung auf einem in einem beliebigen Winkel zur Quelle geneigten Substrat zu erhalten, müssen noch zwei Faktoren berücksichtigt werden: Die Entfernung des Substrates von der Quelle sowie die Neigung des Substrates relativ zur Quelle (siehe untenstehende Skizze).

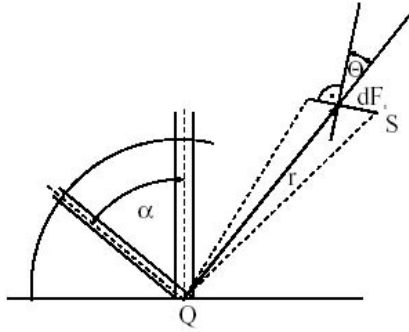


Abb.1.8: Geometrische Verhältnisse zur Bestimmung der Schichtdickenverteilung beim Aufdampfen. (Q – Quelle, S – Substrat, r – Abstand Quelle-Substrat, dF_s – infinitesimales Flächenelement des Substrates, θ - Neigungswinkel Substrat/Quelle

Unter Berücksichtigung der Geometrischen Verhältnisse in Abb. 1.8. ergibt sich für die Auftreffrate in einem beliebigen Punkt des Substrates:

$$R = \Phi(\alpha) \frac{\cos \Theta}{r^2} = \frac{m_1 \cos \alpha \cos \theta}{\pi r^2}$$

Diese Beziehung wird auch als "Hertz-Knudsen-Gesetz" bezeichnet und erlaubt die Bestimmung von Ratenverteilungen (und, bei konstanter Verdampfungsrate, Schichtdickenverteilungen) für beliebige Aufdampfgeometrien.

Es zeigt sich, dass sowohl auf dem ebenen Substrat als auch auf der Halbkugel mit zentrischer Quelle ungleichmäßige Schichtdickenverteilungen vorliegen. Bei der "Knudsen- Kugel" hingegen liegt über die gesamte Kugeloberfläche eine konstante Beschichtungsrate und damit eine gleichmäßige Schichtdicke vor. Diese Geometrie wird daher in kommerziellen Aufdampfanlagen, bei denen hohe Schichtdicken-gleichmäßigkeiten gefordert werden (wie z. B. in der optischen Industrie) bevorzugt verwendet. Allerdings wird nicht die gesamte Kugeloberfläche mit Substraten bestückt, sondern nur die obere Polkalotte, um eine schleifende Inzidenz des Dampfstrahles, die sich negativ auf die Mikrostruktur der Schicht auswirkt, zu vermeiden.

Abweichungen vom Kosinusetz treten bei flächenhaften Verdampfungsquellen (Überlagerung der einzelnen Punktquellen) und bei Verdampfern auf, wenn deren dampfabgebendes Gebiet unterhalb des Tiegelrandes liegt (Emission unter großen Winkeln α wird abgeschirmt). Besonders ausgeprägt sind die Abweichungen im Fall der Elektronenstrahlverdampfungsquelle ("Elektronenkanone"), da sich im Brennfleck ein Krater ausbildet, aus dem die Emission mit einer gewissen Richtstrahlcharakteristik erfolgt.

Abb.1.9. zeigt, wie in der Regel die Dickenungleichheit auf einer ebenen Unterlage dadurch kompensiert wird, dass der Verdampfer exzentrisch (Abstand= x) von der Drehachse der rotierenden Unterlage angeordnet wird. Unter dem im Bild dargestellten geometrischen Bedingungen (h bzw. a) kann die Schichtdicke innerhalb einer geringeren Toleranz konstant gehalten werden. Hierbei spielt natürlich auch die Verdampfercharakteristik eine Rolle, so dass schließlich die geeignete Anordnung empirisch bestimmt wird. Auf der linken Seite von Abb. 1.9. sind die in Abb. 1.6. behandelten Cosinusfunktionen grafisch dargestellt.

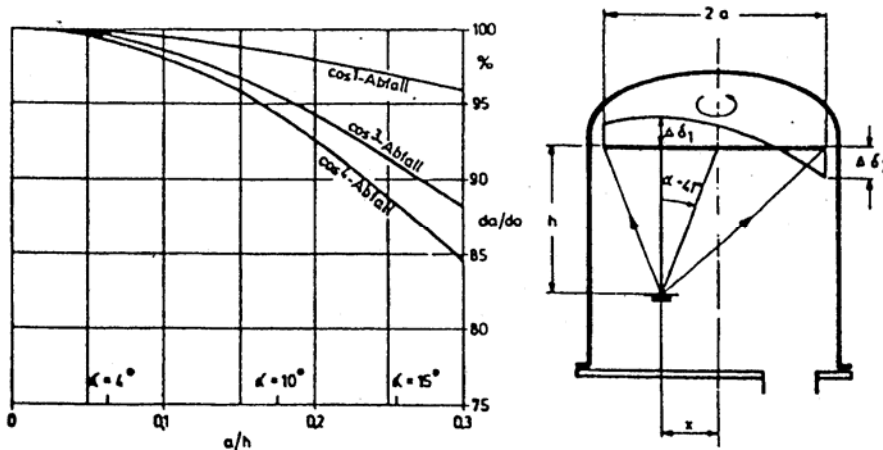


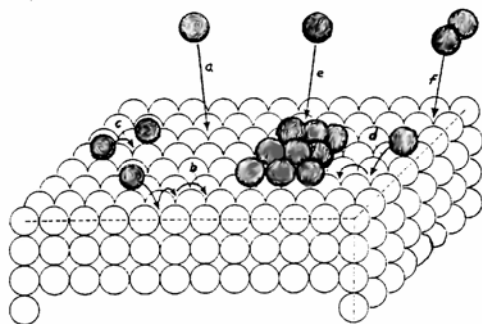
Abb.1.9: Schichtdickenverteilung und deren Korrektur.

1.5. Schichtwachstum

Im Verlauf des Aufdampfprozesses wird das Schichtmaterial auf ein festes Substrat abgeschieden (heterogene Kondensation). Dieser Vorgang kann in drei Schritte eingeteilt werden: Keimbildung, Koaleszenz und Dickenwachstum.

1.5.1. Keimbildung

Die Kondensation der Schichtteilchen am Substrat erfolgt mit merklicher Geschwindigkeit erst bei einer beträchtlichen Übersättigung, d.h. der Dampfdruck des Schichtmaterials in der Dampfphase muss größer als der Gleichgewichtsdampfdruck an der Substratoberfläche sein. Dabei treten verschiedene Möglichkeiten von Prozessen auf:



- a ... Adsorption eines Teilchens (Monomeren) aus der Gasphase
- b ... Diffusion von Teilchen auf der Oberfläche
- c ... Zusammenlagerung von adsorbierten Teilchen zu Dimeren
- d ... Wachstum von Clustern aus adsorbierten Teilchen durch Oberflächendiffusion
- e ... Wachstum des Clusters durch Anlagerung von Teilchen aus der Gasphase
- f ... Adsorption von Dimeren

Abb.1.9: Keimbildungsprozesse an der Substratoberfläche

Im ersten Stadium der Kondensation findet die Anlagerung von Atomen hauptsächlich durch Oberflächendiffusion statt, erst bei größeren Keimen kommt es zum unmittelbaren Einbau auftreffender Dampfteilchen. Die auf dem Substrat auftreffenden und dort adsorbierten Atome (Adatome) schließen sich zu Dimeren und weiter zu Clustern zusammen, die schließlich durch Aufnahme weiterer Teilchen zu dreidimensionalen Kristalliten heranwachsen. Mit zunehmender Größe der Aggregate wird auch die Wahrscheinlichkeit des Weiterwachsens größer als die Zerfallswahrscheinlichkeit, sodass man von stabilen Keimen sprechen kann.

Untersuchungsergebnisse über die relative Häufigkeit von Keimen unterschiedlicher Größe zeigen, daß die kritische Keimgröße bei der Kondensation von Dampfteilchen auf einer Festkörperoberfläche meist nur wenige Atome beträgt. Aus diesen Gesichtspunkten heraus ist eine Beschreibung der Keimbildung durch atomistische und kinetische Ansätze erforderlich.

Die kinetische Theorie, in der für die Bildung und den gleichzeitigen Zerfall von Aggregaten ein Reaktionsschema aufgestellt wird, geht auf Frenkel [7] zurück und wurde von Zinsmeister [8] insbesondere auf die Kondensation dünner Schichten angewandt.

Qualitativ führen die genäherten Berechnungen in Übereinstimmung mit den Experimenten zu folgenden Aussagen:

- Die Keimgröße weist eine Verteilung in Form einer unsymmetrischen Glockenkurve auf, deren Maximum sich mit fortschreitender Kondensation zu größeren Keimen verschiebt.
- In der Nachbarschaft von Keimen verarmt die Oberfläche an chemisorbierten Einzelatomen. Die Wahrscheinlichkeit, dass in der Nähe eines Keimes neue Keime entstehen, ist gering.
- Die gesamte Keimdichte nimmt zunächst zu und erreicht ein Maximum, da in weiterer Folge fast alle neu kondensierenden Teilchen an bestehende Keime angelagert werden. Danach erfolgt eine Abnahme der Keimdichte, weil es beim weiteren Wachstum der Keime zum Verschmelzen dieser und somit zu einer geschlossenen Schicht kommt.

1.5.2. Keimwachstum und Inselbildung (Koaleszenz)

Auf den Vorgang der Keimbildung folgt das Keimwachstum, das durch Anlagerung von Adatomen an stabile Keime aufgrund der Oberflächendiffusion gekennzeichnet ist. Die so gebildeten Cluster können noch eine von der Temperatur abhängige Beweglichkeit besitzen. Stoßen zwei Cluster aufeinander, kann es zur Verschmelzung zu einem größeren Gebilde kommen (Koaleszenz). Die Beschreibung der Koaleszenz kann durch zwei Annahmen erfolgen, wobei sich die Realität, abhängig vom Material, irgendwo dazwischen abspielen wird.

- Die Cluster stehen zueinander in starker Wechselwirkung im Unterschied zu einer schwächeren Wechselwirkung zum Substrat, ähnlich dem Bild von Wassertropfen auf einer nichtbenetzenden Oberfläche. Treffen solche Cluster aufeinander, vereinigen sie sich zu größeren Aggregaten und bilden auf diese Weise isolierte Inseln, aber noch keinen durchgehenden Film.
- Im anderen Fall haben die Teilchen eine starke Wechselwirkung mit der Unterlage im Unterschied zur Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Daraus ergibt sich ein zweidimensionales flächenhaftes Wachstum aufgrund fehlender Oberflächendiffusion der Adatome. Dieses Wachstum hört auf, sobald benachbarte Keime zusammenwachsen.

In den meisten realen Fällen wachsen nach der Ausbildung stabiler Keime diese bevorzugt parallel zur Oberfläche weiter. Ein Massentransport findet vor allem durch Oberflächendiffusion statt. Die Keime wachsen zu größeren Clustern, aus denen sich durch weiteres Wachstum Inseln bilden. Die Oberflächenbeweglichkeit der Teilchen und die Gebiete auf denen sich Inseln bilden hängen vom Zustand der Substratoberfläche und der kinetischen Energie der Teilchen ab.

Die größeren Inseln wachsen nun zusammen und bilden ein kontinuierliches Netzwerk. Durch weitere Keimbildungen und Koaleszenz beginnt das eigentliche Dickenwachstum.

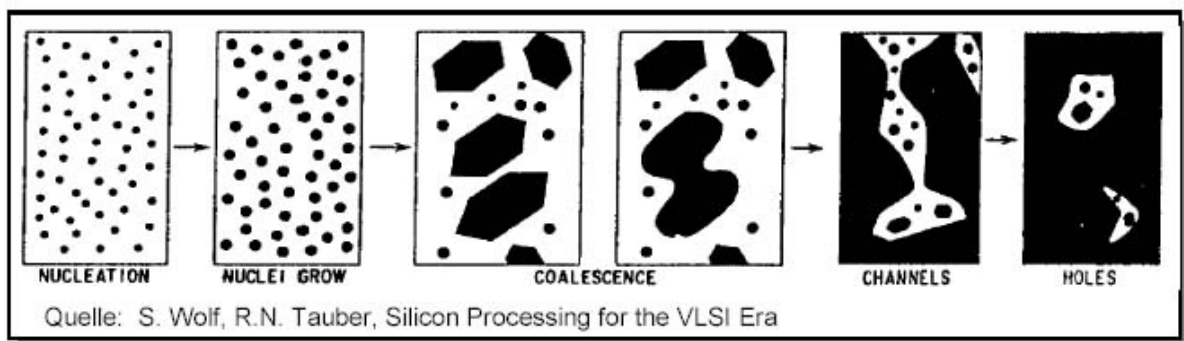


Abb.1.10: Kondensation auf dem Substrat

1.5.3. Dickenwachstum

Das Zusammenwachsen von Inseln bewirkt eine Abnahme der Oberflächenbeweglichkeit und damit eine Festlegung der kristallografischen Orientierung. Es bilden sich Korngrenzen aus und Gitterstörungen werden fixiert.

Das Dickenwachstum findet bevorzugt an niedrig indizierten Grenzflächen senkrecht zur Einfallrichtung des Dampfstrahles statt. Durch Überwachungen der langsam wachsenden Kriställchen entstehen dann prismatische Kristallite, deren Korngrenzenflächen überwiegend parallel zum Dampfstrahl ausgerichtet sind.

Die Korngröße (Säulendurchmesser der Kristallite) hängt von der Schichtdicke, den Aufdampfbedingungen (Prozessparameter) und der thermischen Nachbehandlung ab und schwankt

relativ breit um einen Mittelwert. Die Korngröße strebt in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter einem praktisch konstanten Wert zu. Das Anwachsen der Korngröße mit steigender Substrat- oder Nachbehandlungstemperatur kann mit einem Ansteigen der Oberflächenbeweglichkeit erklärt werden. Dadurch wird es möglich, durch Vergrößerung der Kristallitdurchmesser bzw. durch Verringerung der Anzahl der Korngrenzen die Gesamtenergie in der Schicht abzubauen.

2. Verdampfungsprozesse (Evaporation)

Die Einteilung der Verdampfungsquellen erfolgt nach dem Prinzip der verwendeten Energiezufuhr. Dabei ist jedoch zu beachten, dass nicht jedes Material mit jeder Quelle verdampft werden kann. Zum einen können chemische Reaktionen zwischen Aufdampf- und Tiegelmateriale auftreten, die zur Verunreinigung der Schichten und/oder zur Zerstörung der Verdampfungsquelle führen können. Zum anderen ist die Leistungsdichte der einzelnen Verdampfungsquellen stark unterschiedlich.

2.1. Thermisches Verdampfen

Zum Aufdampfen im Hochvakuum (10^{-5} - 10^{-6} mbar) wird das zu verdampfende Material aus dem die Schicht erzeugt werden soll, in einen Tiegel aus hochschmelzendem Metall oder Keramik erhitzt, schmilzt ein und verdampft, oder es sublimiert direkt vom festen Zustand in den gasförmigen Zustand.

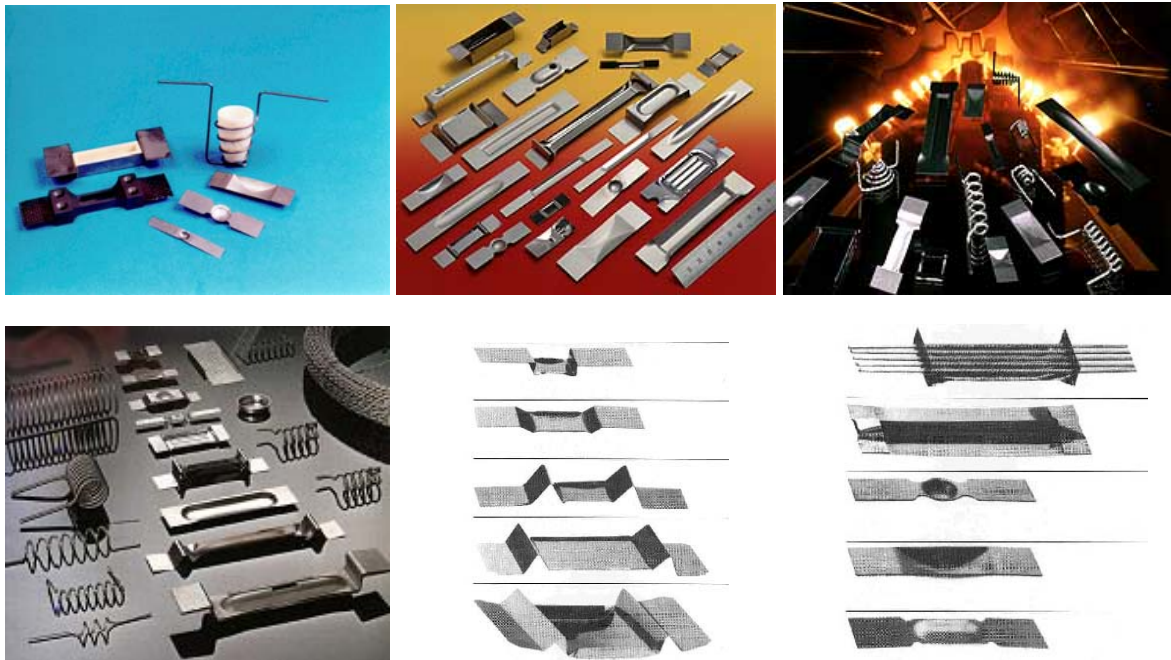


Abb.2.1: Verschiedene Arten von Schiffchen

Übliche Verdampfungstemperaturen liegen zwischen 1500 und 2000 °C. Im Bereich dieser Verdampfungstemperaturen liegen die Teilchenenergie bei ca. 0,2 bis 0,3 eV und sind somit erheblich niedriger als bei plasmagestützten PVD-Verfahren, wie z. B. Katodenzerstäubung. Dadurch bedingt ist die Haftfestigkeit aufgedampfter Schichten erheblich niedriger als die gesputterter Schichten. Dem gegenüber stehen jedoch, Schichtaufwachsraten die bei Verdampfungsprozessen um zwei Größenordnungen höher sind als bei Zerstäubungsprozessen

Beim Auftreffen eines Dampfteilchens auf der Substratoberfläche besitzt es aufgrund seiner kinetischen Energie eine bestimmte Beweglichkeit, die es solange auf der Oberfläche diffundieren lässt, bis es einen festen Platz einnimmt. Da die Bindungsenergie eines Dampfatoms zum Substratgitter in der Regel kleiner ist als die Kohäsionsenergie der Dampfatom zueinander, diffundiert ein Dampfatom - eine hinreichende Energie vorausgesetzt - so lange, bis es mit anderen Dampfatom zusammentrifft und schließlich einen Kern bildet. Diese Kern- oder Keimbildung zu Beginn des Beschichtungsprozesses findet bevorzugt an Störstellen der Trägeroberfläche statt und führt zur "Inselbildung". Durch ständige Vergrößerungen gehen die Inseln ineinander über, bis eine

zusammenhängende Schicht entsteht. Der Keimbildungsprozess wird durch hohe Substrattemperaturen, niedrigen Schmelzpunkt des Beschichtungsmaterials und durch niedrige Kondensationsgeschwindigkeit begünstigt.

Nicht alle auf die Oberfläche treffenden Dampfteilchen kondensieren. Das Verhältnis von kondensierenden Teilchen zu auftreffenden Teilchen bezeichnet man als Kondensationskoeffizient. Dieser ist oberhalb einer materialabhängigen kritischen Kondensationstemperatur null, und nimmt unterhalb davon in einem breiten Temperaturintervall zu und erreicht schließlich eins. Nach einer Faustregel kann man davon ausgehen, dass für Beschichtungsmaterialien, deren Siedepunkt oberhalb von 1500 °C liegt, der Kondensationskoeffizient bei Raumtemperatur nahezu eins beträgt. Oberhalb der kritischen Kondensationstemperatur wird ein Dampfstrahl an einer Festkörperfläche reflektiert.

Verdampfungsquellen:

- Widerstandsheizung (Spirale, Schiffchen)
- Flash Verdampfung
- Induktionsheizung
- Elektronenstrahlverdampfung

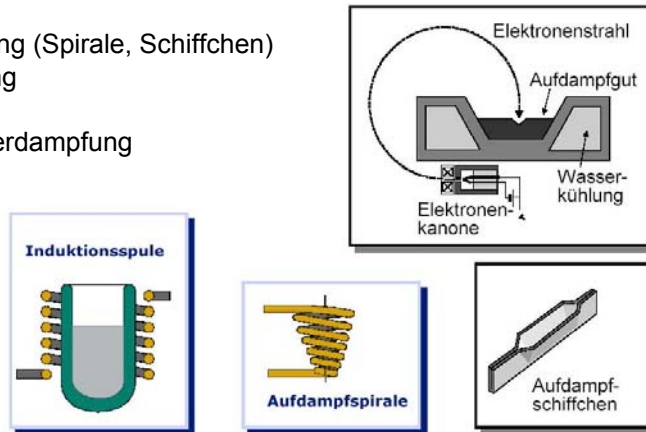


Abb.2.2: Verschiedene Arten von Verdampfungsquellen

2.2. Widerstandsbeheiztes Verdampfen:

Beim Widerstandsbeheizten Verdampfen wird das zu verdampfende Material in ein Schiffchen aus hochschmelzendem Metall eingefüllt. Übliche Schiffchenmaterialien sind z.B. Wolfram, Tantal und Molybdän. Dieses Schiffchen wird zwischen zwei Elektroden gespannt und mittels eines durchfließenden elektrischen Stroms erhitzt. Das Verfahren ist in untenstehender Darstellung abgebildet.

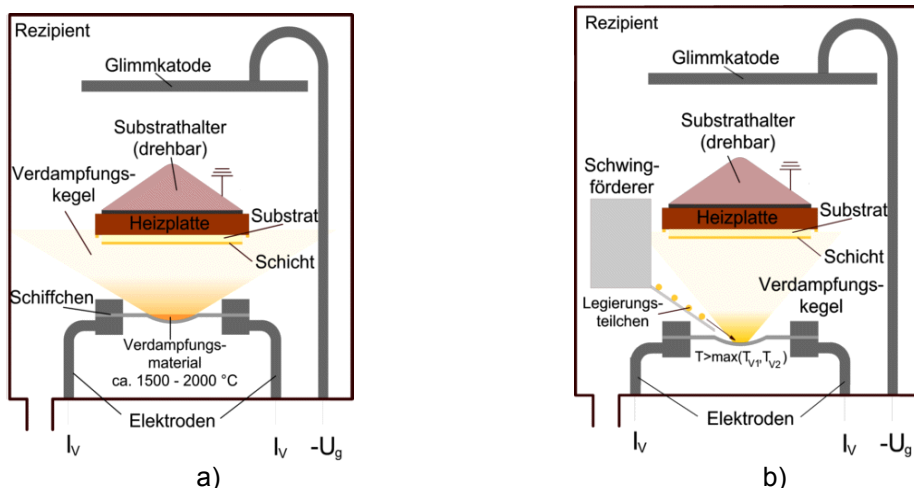


Abb.2.3: a) Schematische Darstellung des widerstandsbeheizten Verdampfens und b) : Schematische Darstellung einer Flash-Verdampfung

2.3. Flash Verdampfung:

Dieses Verfahren wird eingesetzt um Legierungen und chemische Verbindungen zu verdampfen. Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein widerstandsbeheiztes Verdampfen, jedoch wird im Gegensatz zum oben beschriebenen Verfahren das Verdampfungsmaterial nicht vorab in das Schiffchen gefüllt.

Das Schiffchen wird zuerst erhitzt auf Temperaturen oberhalb der Verdampfungstemperatur des höher verdampfenden Legierungspartners; danach lässt man das Verdampfungsmaterial in Pulverform über einen Schwingförderer in das glühende Schiffchen rieseln. Beim Auftreffen der einzelnen Legierungspartikel auf die Schiffchenoberfläche verdampfen diese schlagartig, so dass es nicht zu Segregationserscheinungen kommt.

2.4. Induktive Heizung

Die Heizung des Verdampfungsmaterials erfolgt in diesem Fall durch nieder- bzw. hochfrequente Induktion, wobei das Verdampfungsmaterial elektrisch leitend sein muss.

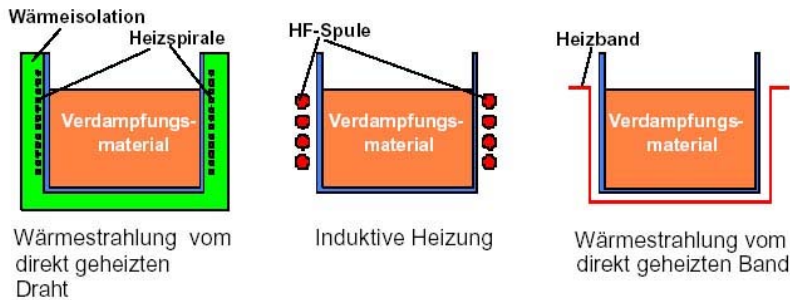


Abb.2.4: Indirekt beheizte Aufdampfquellen

2.5. Elektronenstrahl Verdampfung

Bei diesem Verfahren wird das Verdampfungsmaterial in einem gekühlten Kupfertiegel mit Hilfe eines Elektronenstrahls eingeschmolzen und verdampft. Dabei wird der Elektronenstrahl durch mehrere Magnetfelder in den Tiegel mit dem Verdampfungsmaterial gelenkt. Dieses Verfahren eignet sich besonders zum Herstellen von Legierungsschichten aus den Einzelkomponenten. Dies erreicht man in dem der Elektronenstrahl zwischen zwei oder mehreren Tiegeln mit den Einzelkomponenten oszilliert. Die Zusammensetzung der Schicht lässt sich durch die Verweildauer des Elektronenstrahls auf den jeweiligen Tiegeln einstellen.

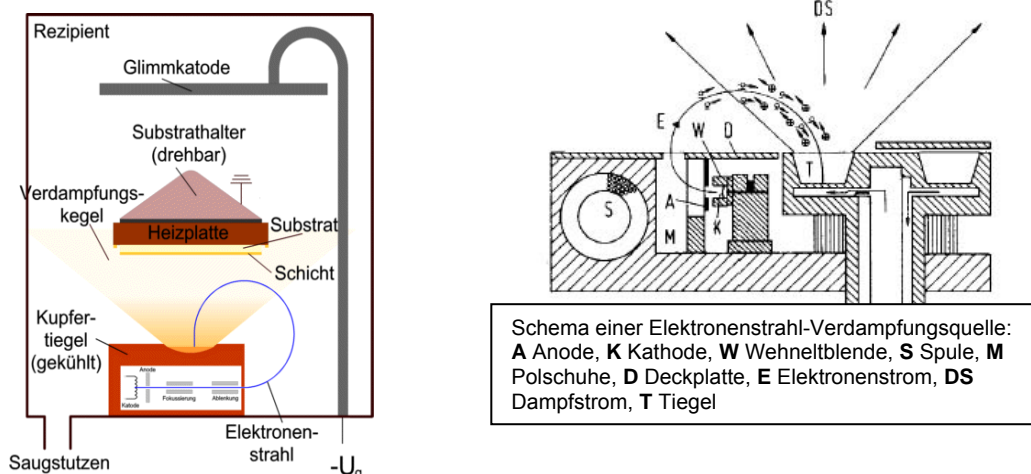


Abb.2.5: Schematische Darstellung eines Elektronenstrahl Verdampfung

Verdampfen von Legierungen aus einer Quelle oftmals problematisch

- Bestandteile der Legierung haben verschiedene Dampfdrücke
- Material mit hohem Dampfdruck verdampft schneller
- Fraktionierung im Tiegel führt zu Änderungen in der Schichtzusammensetzung
- Besser sind unabhängig kontrollierbare Verdampfungsquellen pro Komponente der Legierung

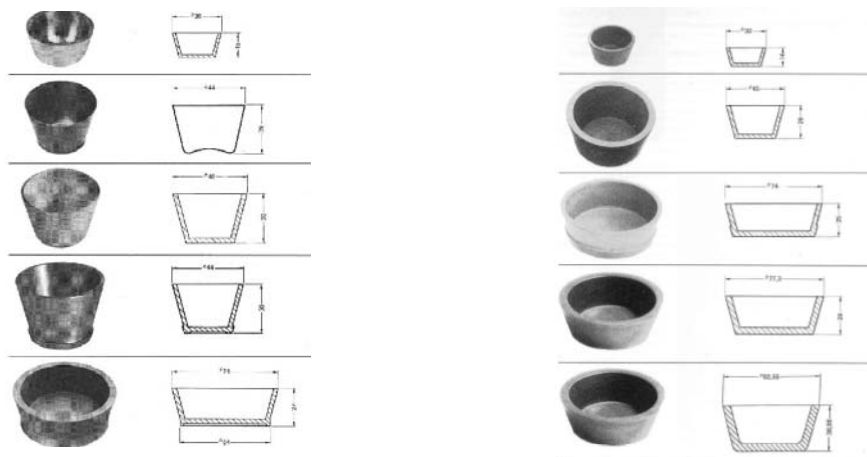


Abb.2.6: Beispiele für Einsatztiegel (Liner)

2.6. Spezielle Verdampfungsquellen:

Laserstrahlverdampfer: Zur Zeit noch keine praktische Anwendung aufgrund technischer Probleme (Laser-Fenster für Vakuumkammer; Wellenlänge des Lasers muss mit Absorptionsbanden des Materials übereinstimmen; geringer Wirkungsgrad)

Bogenentladungen: Die verschiedenen Methoden der Bogenentladungen (Hohlkathoden-, Niedervolt- und Thermischer-Bogen) haben eine besondere Bedeutung für das Ionenplattieren und werden daher dort näher behandelt.

Mehrquellenverdampfung: Dabei werden die einzelnen Komponenten (Elemente, Verbindungen) aus getrennten Tiegeln verdampft, um gemeinsam auf dem Substrat zu kondensieren. Die Kontrolle der Verdampfungsraten (beispielsweise über die Tiegeltemperaturen) und damit der Schichtzusammensetzung stellt ein großes Problem dar. Einfacher ist die Methode der Verdampfung aus zwei Elektronenstrahlverdampfern, die über In-Situ- Schichtdickenmessgeräte angesteuert werden.

2.7. Reaktives Aufdampfen

Beim Aufdampfen von chemischen Verbindungen ergeben oftmals bereits geringfügige Abweichungen von der Stöchiometrie erhebliche Änderungen der Schichteigenschaften. Ein typisches Beispiel hierfür sind die in optischen Schichtsystemen häufig verwendeten hochbrechenden, absorptionsfreien TiO_2 Schichten, die schon bei geringem Sauerstoffdefizit optische Absorption zeigen.

Die Verdampfung einer chemischen Verbindung ist, von wenigen Ausnahmen abgesehen, immer mit einer unterschiedlich stark ausgeprägten Dissoziation verbunden. Der Dissoziationsgrad ist materialabhängig und ändert sich mit der Verdampfungstemperatur und den Prozessbedingungen, weiters kommt es auch zu Rekombinationen.

Bei Verdampfung mit Elektronenstrahleinrichtungen spielt somit auch die Energieverteilung auf der Oberfläche der Schmelze eine Rolle. Die leichter flüchtige Komponente, z.B. der Sauerstoff bei Metalloxiden, wird teilweise abgepumpt und muss ersetzt werden.

Bei der reaktiven Aufdampfung wird nun absichtlich über ein Gassosierventil Reaktivgas zugegeben und in der Kondensationsphase damit die chemische Verbindungsschicht aufgebaut [3].

Aktiviert reaktive Bedampfung (ARE) und Ionenstrahlunterstützte Beschichtung (IBAD): Bereits 1960 wurde der Vorschlag gemacht, das Reaktionsgas durch eine Gasentladung zu "aktivieren" d.h. die Reaktionsausbeute gegenüber dem herkömmlichen reaktiven Bedampfungsprozess zu vergrößern. Zur Aktivierung eignen sich alle Methoden, die der Anregung, Ionisation oder Dissoziation des Reaktionsgases und/oder des Dampfes dienen. Verschiedene, technisch realisierte Systeme zur reaktiven Bedampfung sind in untenstehender Abbildung zu entnehmen.

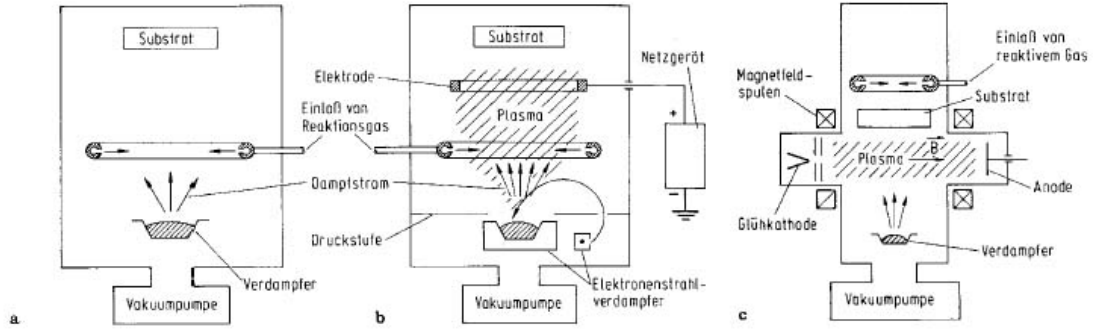


Abb.2.7: Systeme zur aktivierten reaktiven Bedampfung

Untersuchungen haben ergeben, dass eine Aktivierung und Ionisierung des Reaktionsgases und des Schichtdampfes im reaktiven Prozess zu einer wesentlichen Verbesserung des chemischen Umsatzes führt. Mit dieser Maßnahme können auch Oxynitrid- und Nitridschichten erzeugt werden. Für die Durchführung dieser Prozess existieren verschiedene spezielle Gasentladungsvorrichtungen.

Oxidschichten die mit der sogenannten aktivierten reaktiven Aufdampfung (ARE) hergestellt werden, zeigen bessere Stöchiometrie und sehr niedrige Restabsorptionswerte. Die mechanischen Schichteigenschaften können jedoch ohne Substratheizung nicht verbessert werden, da die aktivierten Teilchen nur thermische kinetische Energiewerte haben.

Die Lösung dieses Problems brachten erst Beschichtungsversuche mit höherer Energie der Arbeitsgas-, Reaktivgas- und Dampfteilchen. Die Rolle der Substrattemperatur im Movchan-Demchishin Diagramm wird hier von der Teilchenenergie übernommen [9].

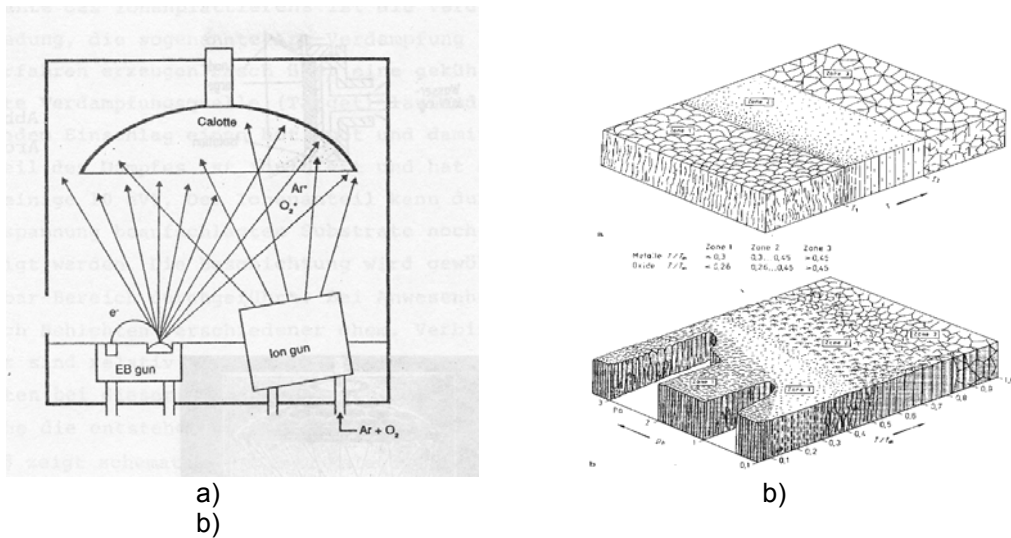


Abb.2.8: a) Ionenstrahl unterstützte Aufdampfung (IBAD) – System mit Einsatz einer separaten Ionenquelle [10]

b) Strukturzonen-Modell nach Movchan und Demchishin (oben) und nach Thornton (unten). Zone 1: poröse Struktur aus nadelförmigen Kristalliten. Zone T: dichtes faserförmiges Gefüge. Zone 2: kolumnares Gefüge. Zone 3: rekristallisiertes Gefüge. (T Substrattemperatur, T_m Schmelztemperatur, P_A Argon-Druck

Meistens werden Breitstrahl-Ionenquellen vom Kaufman-Typ [11] verwendet. In diesem Fall wirkt auf das unbeheizte Substrat der Dampfteilchenstrom und der getrennt erzeugte energetische Gasionenstrahl (Ar , O_2 , ...) gemeinsam ein. Derartige Einrichtungen arbeiten im Hochvakuum und zeichnen sich durch definierte und übersichtliche Parameter für die Ionenstrahlwirkung aus. Die damit hergestellten Schichten zeigen unabhängig vom Substratmaterial eine deutliche Abhängigkeit der Haftfestigkeit von der angewandten Ionenenergie, die typischerweise im Bereich von etwa 30eV bis 200eV liegt. Der Energieeintrag in die aufwachsende Schicht verbessert neben der Haftfestigkeit auch die Abrasionsfestigkeit, die Dichte, die Morphologie und erhöht den Brechwert. Er bewirkt allerdings auch höhere Druckspannungen in den Schichten. Zu hohe Bombardement-Energien können allerdings durch Bindungsspaltungen die Restabsorption ungünstig beeinflussen [12].

2.8. Aufdampfmaterialien

Als Beschichtungsmaterialien werden feste Stoffe in Form von chemischen Elementen, Verbindungen, Legierungen und feindispersiven Mischungen verwendet. Diese müssen in geeigneter Reinheit und Form - je nach Prozessanforderung - vorliegen. Eine Vielzahl von technisch wichtigen Materialien sind in verschiedenen Reinheitsgraden und Formen kommerziell erhältlich.

Allgemein wird gefordert, dass die Materialien in geeigneter Reinheit und Form vorliegen. Eine ausreichende Reinheit muss hinsichtlich fester Fremdstoffe, als auch des Gasgehaltes bestehen. Geeignete Formen sind z.B.: gepresste oder gesinterte Pillen oder Granulat. Metallische Stoffe sind vielfach als Draht oder als Scheiben in den entsprechenden Tiegelabmessungen erhältlich.

Beim Verdampfen von Legierungen hängt die Zusammensetzung des Dampfes und damit die der Schicht vom Verhältnis der Dampfdrücke und der Aktivitätskoeffizienten der Komponenten ab. In der Quelle kommt es zu einer Verarmung der leichter flüchtigen Komponente. Bei Mischungen aus mehreren Elementen und/oder Verbindungen ist zusätzlich noch die Reaktion der Stoffe untereinander in Betracht zu ziehen.

Bei der Verdampfung großer Mengen während langer Zeiten, z.B. zur Herstellung dicker Schichten oder in Durchlaufanlagen für die Bandbedampfung muss das Material der Quelle während des Aufdampfprozesses zugeführt werden. Dies geschieht, je nach dem verwendeten Material durch Drahtnachschieber, Wendelförderer oder Pillendispenser.

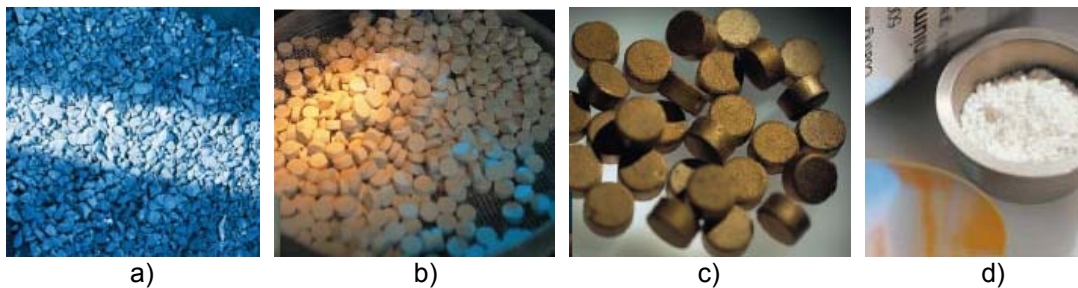


Abb.2.9: Unterschiedliche Formen für Aufdampfmaterialien: a) Granulat, b) Pillen, c) Tabletten (gepresst, gesintert), d) Tiegel mit Granulat (Quelle: Unaxis, www.unaxis.com)

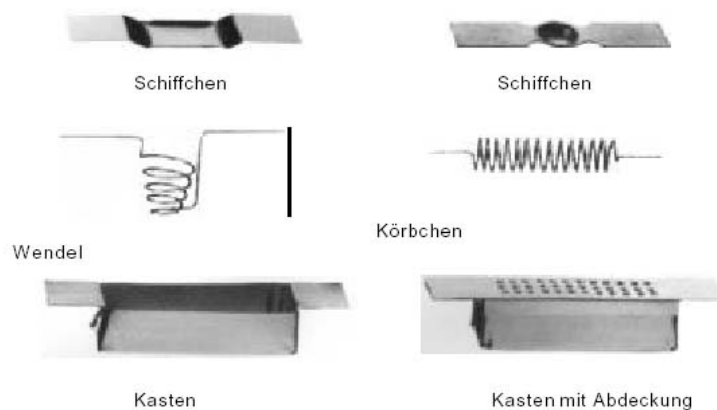


Abb.2.10: Unterschiedliche Arten von Tiegelformen

3. Anlagentechnik:

3.1. Ausführungsformen von Beschichtungsanlagen:

Die meisten Vakuumanlagen sind zum Beschichten nicht nur durch Bedampfen, sondern nach Einsatz entsprechender Quellen auch durch Sputtern geeignet.

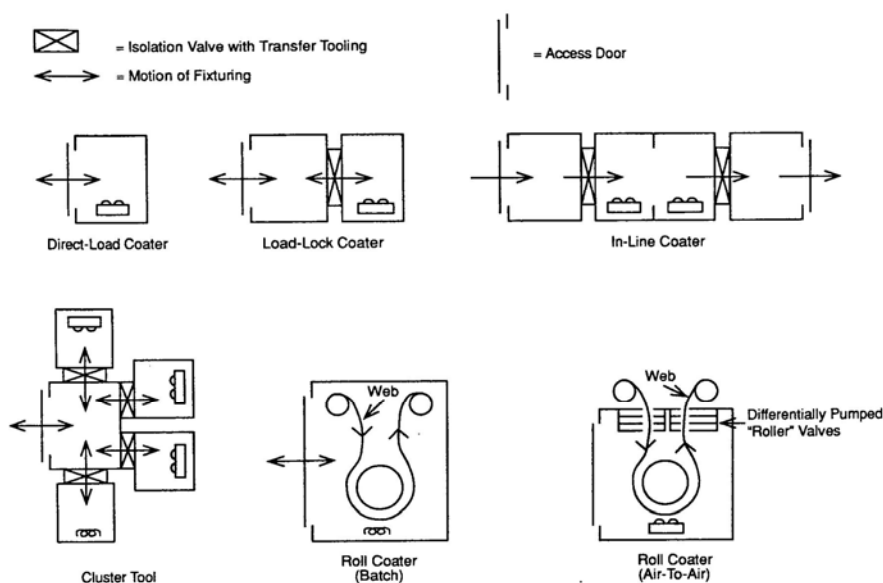


Abb.3.1: Unterschiedliche Konfigurationen für Aufdampfanlagen

Anlagen mit vertikal angeordnetem Rezipienten (batch coater):

Für Anwendungen in der optischen und elektronischen Industrie empfiehlt sich anstelle der konventionellen Grundplatte-Glocke Bauweise eine Anlage mit kubischer Prozesskammer, die von einem staubfreien Raum aus zugänglich ist, während sich der rückwärtige Teil mit den Pumpen etc. im Serviceraum befindet. In der Kammerdecke befinden sich die Flansche für den Substratdrehantrieb und die Substratheizung. Der Boden der Kammer steht für den Einbau von Verdampfungs- und Sputterquellen zur Verfügung. Die Kammer ist meist durch aufgeschweißte Halbrohrschlangen mit Wasser kühl- und heizbar.

Anlagen mit horizontal angeordnetem Rezipienten (batch coater):

Die Anlagen enthalten einen um die horizontale Achse rotierenden Drehkorb. Die Substrate werden entweder auf der Zylinderfläche des Drehkorbes befestigt, oder auf dort aufgebracht, planetenartig angetriebenen Paletten und Stäben. Auf einer Geraden parallel zur Drehachse ist eine Anzahl von Verdampfern angeordnet, deren Lage und Verdampfungsraten so gewählt werden, dass eine ausreichende Gleichmäßigkeit der Schichtdicke erzielt wird. Anwendungsgebiete für solche Anlagen sind die Produktion von Dekorations-, Funktions- und Schutzschichten, da hier bei einem gegebenen Kammervolumen eine größere nutzbare Fläche für Substrate vorliegt.

Bandbeschichtungsanlagen (roll coater):

In diesen Anlagen wird bandförmiges Material aus Metall, Plastik, Papier oder Gewebe ein- und beidseitig beschichtet. Wegen der großen Gasabgabe dieser Substrate werden meistens Zweikammeranlagen verwendet. Typische Bandgeschwindigkeiten liegen bei 1 bis 10 ms^{-1} . Anwendungen solcher Anlagen liegen im Bereich der Metallisierung von Folien für Kondensatoren, Wärmeisolation, Dekoration und funktionelles Verpackungsmaterial.

Durchlaufanlagen (In-line coater):

Die Substrate werden hierbei quasikontinuierlich durch die Anlage geführt. Meist werden die Substrate chargenweise über eine Einschleuskammer zugegeben, werden dann weiter in die Prozesskammer transportiert und in der Ausschleuskammer entnommen. Dieser Anlagentyp eignet sich vor allem für die Beschichtung von Architekturglas bzw. sehr großflächigen Substraten.

3.2. Beispiele von industriellen Aufdampfanlagen:



- Kammer 900x1100x920 mm³
- 2x Elektronenstrahlverdampfer ESV14/4
- 2x Thermischer Verdampfer
- Ionenquelle Mark II mit Neutraliser
- IC5-Kontroller
- 4Segment Kalotte
- SPS mit Aktivmonitor

Abb.3.2: LAB 900 EB (Leybold)



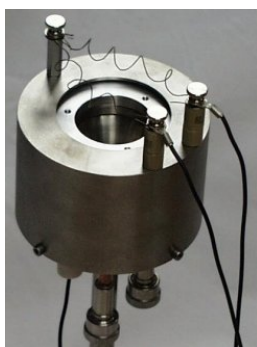
- Kammer 500x650x520mm³
- Elektronenstrahlverdampfer mit 4-Napftiegel
- Thermischer Verdampfer
- Ionenquelle Mark I
- IR-Rückseitenheizer
- XTC/2 Kontroller
- Edelstahlkalotte
- SPS mit Aktivmonitor

Abb.3.3: LAB 500 (Leybold)



- Beschichtungsanlage für Platten und Metallbänder
- Modulares 8 Kammersystem mit Schleusen
- Wickelsystem für Metallfolien bis zu 300 mm Breite und 0,5 mm Dicke
- Transportsystem für Platten mit den max. Abmessungen 500x500x70 mm
- 2x Hochratebeschichtungsstationen
- Vorreinigungskammer für Heizen, Ätzen oder Sputtern
- Vollautomatischer Prozeßablauf

Abb.3.4: Roll Coater Maxi (Leybold)



Die Kaltkathoden-Ionenquelle CC-105 wurde speziell für die Anforderungen der Ionenunterstützten Beschichtung (IAD) entwickelt. Sie eignet sich auch hervorragend für die Nachrüstung konventioneller Aufdampfanlagen auf IAD-Prozesse und die damit verbundenen Vorteile wie höheren Brechungsindex, höhere Dichte, größere Härte, gleichmäßigere Stöchiometrie und bessere Reproduzierbarkeit. IAD erlaubt auch niedrigere Substrattemperaturen, wichtig z. B. bei Kunststoff als Substrat

Abb.3.5: Kaltkathoden-Ionenquelle (Denton)



Abb.3.6: Vakuum-Rezipient (Schenk Vakuumentech) - Die Anlage wird zur Erzeugung von Dünnschichten in der Halbleiterfertigung eingesetzt und verfügt über zwei Pumpstände für ununterbrochenen Betrieb und damit maximale Produktivität.

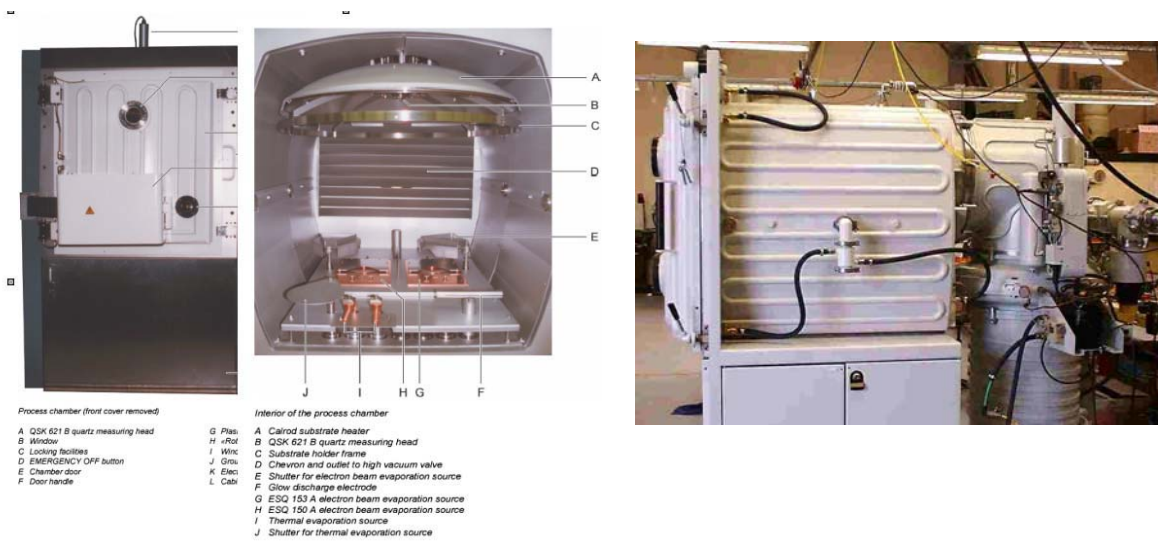


Abb.3.7: links: BAP800 (Balzers) und rechts: BAK760 (Balzers)



CHA's multi-process high vacuum Web/Roll Coating system is designed to coat mylar, foil, flexible circuits and other thin plastic or metallic materials stored in continuous roll form. Typical process stations within the high vacuum chamber can include sputtering cathodes, electron beam guns, thermal sources, substrate heat, ion beam sources and Plasma Process Bar.

Abb.3.8: Web/Roll Coater (CHA Industries)

4. Anwendungsbeispiele:

4.1. Allgemeine Anwendungsgebiete von Aufdampfschichten

Optische Anwendungen [14]:

- Spiegel für die Optik aus Al und Cr
- Al-Spiegel für Projektorlampen und Automobil Scheinwerfer
- Entspiegelungs-Schichten für Linsensysteme und Brillengläser
- Interferenzspiegel
- Kantenfilter
- Wärmeschutzfilter
- Infrarot-Belege
- Laser-Belege für Transmission und Reflexion

Anwendungen für die Elektronik Industrie:

- Kontaktierungen
- Herstellung von feinen Strukturen 1 μ m)
- Transparente Elektroden (ITO)
- Dünnschicht-Widerstände, -Kapazitäten
- Magnetbänder
- Speicherzellen
- Supraleitende Schichten
- Solarzellen
- Elektrische Abschirmungen

Schutzschichten:

- Wärmeisolation (Al beschichtete Kunststofffolien im Bauwesen)
- Korrosionsschutz

Dekorative Schichten:

Beschichtung von Kunststoffteilen mit Cr, Al oder Inox (Automobilindustrie)
Beschichten von Schmuck, Brillengestellen, Spielzeug, Verpackungsmaterial

4.2. Spezielle Produktbeispiele

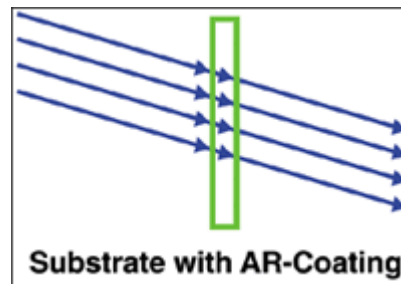
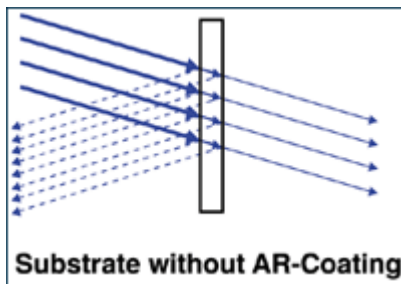
Interferenzschichtsysteme:



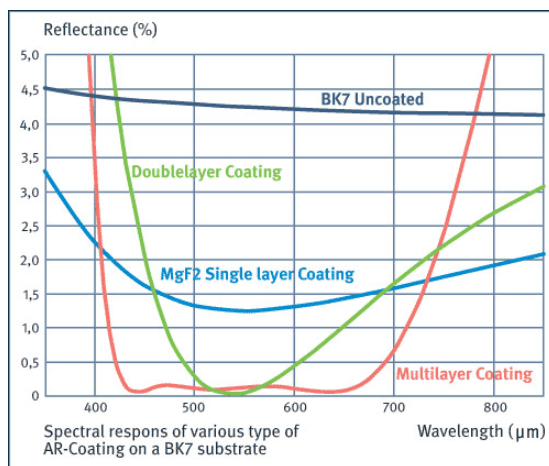
Dekoratativ beschichtete Ziffernblätter

Brillengestelle, metallische Lampenschirme und andere hochwertige Konsumgüter werden zunehmend mit dekorativen Oberflächen ausgestattet. Aufgedampfte Schichten hinterlassen einen brillanteren Eindruck als Lackierungen, da sie erheblich mehr Licht reflektieren. Für eine einfache in intensiven Interferenzfarben scheinende Oberfläche genügt es, eine zehntausendstel Millimeter dünne Schicht aus Oxiden, Nitriden, Karbiden oder Karbonitriden abzuscheiden. Komplexe Farbspiele erscheinen hingegen erst mit mehreren Dutzend Schichten, sogenannten Multilagen. Verschiedenste Materialien in unterschiedlichen Stärken werden dann im Vakuum nacheinander mit PVD-Verfahren (physical vapour deposition) auf die Unterlage aufgedampft.

(Quelle: Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST in Braunschweig,; www.ist.fhg.de)

AR Systeme (Antireflex):

Antireflexschichten reduzieren die Reflexion an der Oberfläche von optischen Komponenten und verbessern die Leistungsfähigkeit für eine bestimmte Wellenlänge bzw. für einen Wellenlängenbereich. Beispiele für Anwendungen sind: Kfz-Hauptscheinwerfer, Blink- und Rückleuchten, Licht- Reflektoren, Lichttraster und Tageslichtsysteme, EMV-Anwendungen (elektromagnetische Abschirmschichten), Kosmetikflaschen-Verschlüssen und- Deckeln, Kfz-Zierteile wie Radblenden, Reflektor-Blendrahmen, Duschköpfe und Armaturenteile, Möbelgriffe und Beschlagteile etc.



(Quelle: Leybold Optics, www.leyboldoptics.com)

Dielektrische Schichten für die Laseroptik mit IAD:

(Quelle: LASER COMPONENTS GmbH, www.lasercomponents.de)

Das Standardverfahren, mit dem dielektrische Schichten für die Laseroptik hergestellt werden, ist das thermische Verdampfen im Vakuum. Ein entscheidendes Kriterium für die Qualität der Schichten ist dabei die kinetische Energie der Atome auf dem Substrat. Ist diese Energie zu gering, entsteht eine poröse Schicht, die instabil gegen mechanische und chemische Beanspruchung ist. Außerdem sind die optischen Eigenschaften nicht ausreichend für Anwendungen in der Lasertechnik.

Dieses Problem kann zum Teil durch ein Heizen der Substrate ($T = 250\text{ °C}$) während der Beschichtung gelöst werden. Allerdings können die optimalen Temperaturen hierfür aus prozesstechnischen Gründen nicht erreicht werden. Außerdem ist es nicht möglich, temperaturempfindliche Substrate zu beschichten.

Ein Ausweg ist das ionenunterstützte Aufdampfen. Hier wird während des Beschichtens die wachsende Schicht mit Ionen (O, Ar, Xe) beschossen. Durch den Energieübertrag auf die Atome wird die Schicht weiter verdichtet und dadurch kompakter. Dabei kann auf ein Heizen der Substrate ganz verzichtet werden. Dies ermöglicht das Beschichten von temperaturempfindlichen Substraten bei Substrattemperaturen von deutlich unter 100 °C .

- Hochleistungsbeschichtung für Nd:YAG
- Thermisch stabile Schichten
- Beschichtungen auf vollkonfektionierte Fasern
- Beschichtungen auf temperaturempfindlichen Substraten

5. Literaturhinweise:

- [1] H.K. Pulker, Coatings on Glass, Elsevier Science, 1999
- [2] D.M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition Processing, Noyes Publication, 1998
- [3] R.F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publication, 1994
- [4] R.A. Haefer, Oberflächen- und Dünnschicht Technologie, Teil1, Springer Verlag, 1987
- [5] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, K. Lousten, Handbuch der Vakuumtechnik – Theorie und Praxis, Vieweg, Braunschweig, 2000
- [6] W. Pupp, H.K. Hartmann, Vakuumtechnik – Grundlagen und Anwendungen, Hanser Verlag, München, 1991
- [7] J. Frenkel, Z. Physik 26, 1924
- [8] G. Zinsmeister, Thin Solid Films 2, 1968; Thin Solid Films 4, 1969; Thin Solid Films 7, 1971
- [9] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Fiz.Met.Metalloved 28, 1968
- [11] W.T. Pawlewicz, P.M. Martin, D.D. Hays, I.B. Mann, Proc.SPIE, Vol.325, 1982
- [12] H.R. Kaufman, Fundamentals of Ion Source Operation, Commonwealth Scientific Corporation,USA, 1984
- [13] G.N. Strauss, W. Lechner, H.K. Pulker, Thin Solid Films 351, 1999
- [14] N. Kaiser, H.K. Pulker (Eds.), Optical Interference Coatings, Springer Verlag, 2003

2. Ionenplattieren (IP)

Stefan Schlichtherle¹, Georg N. Strauss¹, Hans K. Pulker²

¹ PhysTech Coating Technology GmbH, Kohlplatz 7, Innovationszentrum, A-6600 Pflach
Email: office@phystech-coating, Internet: www.phystech-coating.com

² University of Innsbruck, Institute of Ion Physics, Technikerstrasse 25, A-6020 Innsbruck

1. Grundlagen:

Das Ionenplattieren verbindet die Vorteile der konventionellen Aufdampftechnik mit jenen der Sputter – oder Zerstäubungstechnik.

Dabei gelten bei Verdampfungsprozessen die hohen Depositionsraten als positiver Faktor während bei der Zerstäubungstechnik die höheren Teilchenenergien (kinetische Energie der Teilchen und Ionen) genutzt werden. Bei Ionen handelt es sich meist um positiv geladene Atome oder Moleküle (negativ geladene Ionen spielen in der Beschichtungstechnik nur eine untergeordnete Rolle) die durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden können und sich durch die Einwirkung eines Magnetfeldes in ihrer Richtung beeinflussen lassen

Die Erzeugung von Ionen wird meist durch unterschiedliche technische Plasmen erreicht.

Plasma wird oft als vierter Aggregatzustand der Materie bezeichnet und umschreibt das Ensemble von geladenen Teilchen (Ionen+, Elektronen-) mit kollektivem Verhalten. Meist werden Plasmen durch eine Entladung erzeugt und je nach technischer Ausführung können unterschiedliche Plasmabeschichtungsverfahren und Ionenplattiersysteme klassifiziert werden.

Eine Ausführung des Ionenplattierens wurde bereits 1939 von Berghaus in Deutschland patentiert wobei die praktikable Lösung 1963 von Mattox in den USA registriert wurde. [1]

1.1. Die Grundzüge des Ionenplattierens:

- Die Kondensation der Dampfteilchen erfolgt auf einem mit negativem Potential beaufschlagten Substrat unter der ständigen Einwirkung von Ionen bei Drücken von 10^{-2} mbar bis 10^{-3} mbar.
- Dabei kann es sich um Ionen (geladene Teilchen) eines Arbeitsgases oder Reaktivgases, des Schichtmaterialsdampfes oder um eine Mischung dieser drei handeln.
- Das Verhältnis von geladenen Teilchen zu Neutralteilchen (Ionisierungsgrad) ist für den Beschichtungsprozess ebenso bedeutsam wie deren, meist verschiedenen, kinetischen Energien.

Der typische Aufbau eines Ion Plating Systems:

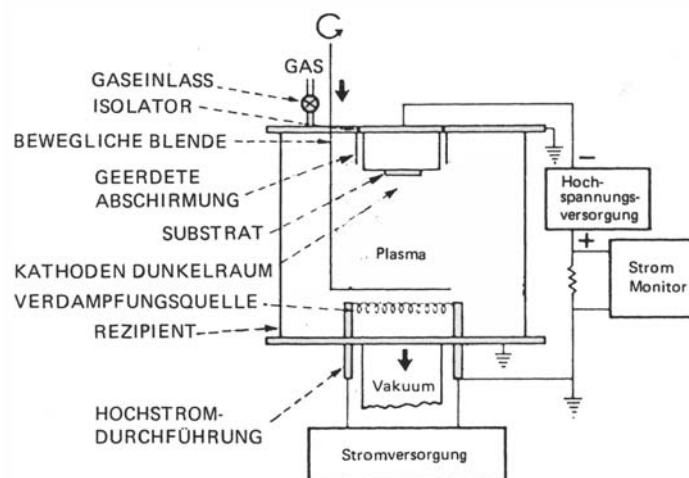
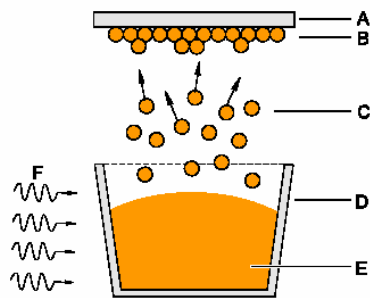


Fig. 1: Ion Plating System nach Mattox [2]

Die Überführung des Beschichtungsmaterials in die Gasphase kann unterschiedlich erfolgen z. B. durch Verdampfen.

Dabei bewegen sich sowohl Neutralteilchen als auch geladene Teilchen von der Beschichtungsquelle zum Substrat. Während dieser Transportphase sind folgende Ereignisse möglich:

- Elastische Stöße mit inerten und reaktiven Gasatomen und Ionen des Arbeitsgases
- Chemische Reaktionen mit den anwesenden meist angeregten reaktiven Atomen und Ionen im Gasraum oder am Substrat
- Ionisierungs- und Umladungsprozesse bei Kollisionen mit Ionen und Elektronenstoß



Das Prinzip der Verdampfungstechnologie

- A Substrat
- B Belag
- C Aufgedampftes Material
- D Tiegel
- E Beschichtungsmaterial
- F Wärme

Fig. 2: Prinzip des Verdampfens [3]

Ionisation, Anregung und der elastische Stoß passieren verschieden wahrscheinlich, abhängig von der jeweiligen kinetischen Energie der involvierten Teilchen in der Gasphase.

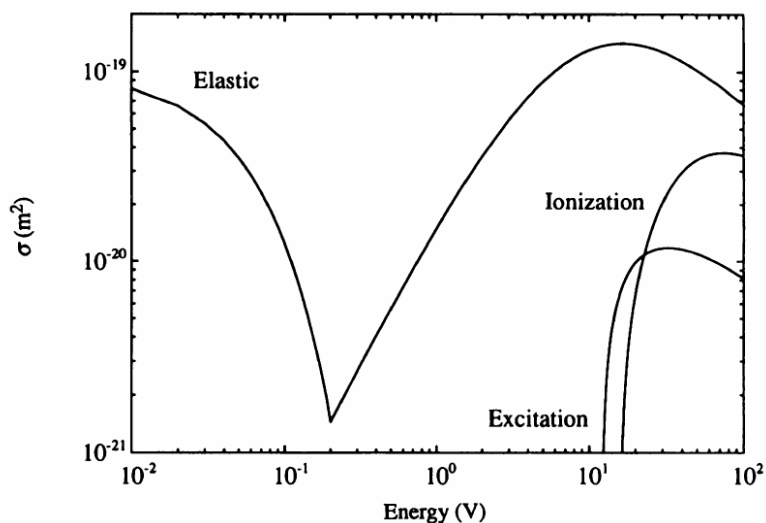


Fig.3: Elastischer Stoß -, Anregungs- und Ionisierungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit zur kinetischen Energie der Teilchen [4]

Weiters führt dies zur Änderung der

- Geschwindigkeit
- der Richtung
- der chemischen Zusammensetzung

der Partikel im Gasraum.

Viele chemische Verbindungen sind nicht in gewollter stöchiometrischer Form flüchtig, sodass die reaktionsfähigen Gase zu einer reaktiven Beschichtung genutzt werden können. Die chemische Reaktivität der Schichtteilchen in der Gasphase kann bei reaktiven Verfahren zur Abscheidung von Oxiden, Nitriden, Carbiden, Boriden und anderen Mischungen genutzt werden.

Die Anwesenheit eines Plasmas bzw. von Ionen begünstigt den Ablauf von chemischen Reaktionen wobei diese meist an der Substratoberfläche und eher selten in der Gasphase stattfinden.

Der Ionisierungsgrad (Verhältnis zwischen Ionen – und Neutralteilchen) des Prozesses ist abhängig

- vom Beschichtungsmaterial
- von der Verdampfungsquelle (Art der Überführung in die Gasphase, z.B. e-Kanonen)
- und spezieller Ionisierungseinrichtungen (unterschiedliche technische Plasmen)
- und Beschichtungsbedingungen (z.B.: Geometrie, Restgasdruck)

Die auf verschiedene Weise erzeugten positiven Ionen werden durch ein elektrisches Feld in Richtung Substrat beschleunigt (Substrate auf negativem Potential gegenüber der geerdeten Anlage).

Zudem ist in die verschiedenen positiv geladenen Teilchen zu unterteilen in

- Schichtmaterial - Ionen
- Arbeitsgas – Ionen
- Reaktivgas – Ionen

wobei deren relativer Anteil je nach Ionen Plattiersystem verschieden ist.

Die Beschleunigung der positiv geladenen Teilchen erfolgt nicht gleichmäßig über den gesamten Gasraum, da die erzeugten Ladungsträger das zusätzlich angelegte elektrische Feld kompensieren. Der größte Zuwachs an kinetischer Energie für positiv geladene Teilchen erfolgt im Kathodendunkelraum.

Auch Neutralteilchen können hohe kinetische Energien aufweisen. Diese können für kurze Zeit geladen sein und als solche eine Beschleunigung durch das E-Feld erfahren. Daraufhin wird durch Ladungstausch wieder ein neutrales Teilchen generiert - die kinetische Energie bleibt dabei größtenteils erhalten.

Die kinetische Energie der Ionen liegt dabei, je nach System und angelegtem E-Feld, zwischen 10-150eV. [1]

Die kinetische Energie der bombardierenden Teilchen (Ionen, Neutralteilchen und Elektronen) wird am Substrat in Form von Wärme abgegeben. Dies kann zur Erwärmung des Substrats bis zu einigen hundert Grad führen.

Ist die Energie der auftreffenden Teilchen zu groß treten Sputtereffekte - Zerstäubung von Oberflächenschichten am Substrat - auf.

Teilweise ist dieser Effekt beim IP gewollt um das Loslösen von wenig gebundenen Schichtteilchen zu initiieren um möglichst dichte Schichten zu erhalten. Weiters ist ein Reinigungseffekt der Substrate am Beginn der Beschichtung von Vorteil um bessere Haftung zu erzielen.

Jedoch müssen die Teilchenenergien für die fortschreitende Schichtbildung derart bemessen sein dass die Schichtkondensationsrate viel größer ist als die Zerstäubungsrate.

1.2. Vorteile des Ionenplattierens:

- Sehr gute Haftfestigkeit zwischen Schicht und Substrat
 - Zerstäubungsreinigung vor dem Beschichtungsprozess;
 - Zerstäubungsreinigung während des Schichtwachstums;
 - Verbesserung der Adhäsion durch das Eindringen des Schichtmaterials in das Substratmaterial z.B. durch Diffusion;
 - Rückstreuungs- und Stoßprozesse an der Substratoberfläche führen zu einer Zwischenschicht mit endlicher Dicke und kontinuierlicher Änderung der chemischen Zusammensetzung Schicht \leftrightarrow Substrat; Folge: nicht nur Haftverbesserung sondern auch Angleichen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und damit der Abbau von mechanischen Spannungen (keine Riss- und Blasenbildung)
 - Implantationseffekte der hochenergetischen Schichtmaterial Teilchen nachgewiesene Implantationstiefen 2-5 nm
- Möglichkeit der Substrateinigung vor der Beschichtung durch den Beschuss mit Gas - Ionen
- Hohe Dichte der Schicht (meist in der Größenordnung des bulk Materials)
 - Das Bombardement von Neutralteilchen und Ionen während des Schichtwachstums führt zu einer Schichtdichte nahe der des kompakten Materials. Lose, nur gering haftendes Schichtmaterial wird insbesondere durch das Teilchenbombardement zerstäubt.
 - Hervorragende Regionen insbesondere Spitzen des Schichtwachstums werden bevorzugt abgetragen - topographische Täler werden von vorwärts gesputterten Schichtpartikeln gefüllt.

Anstelle von säulenförmigem Schichtwachstum (Verdampfen) tritt ein dicht gepacktes, praktisch isotropes, amorphes Gefüge mit einer relativ glatten Oberfläche.

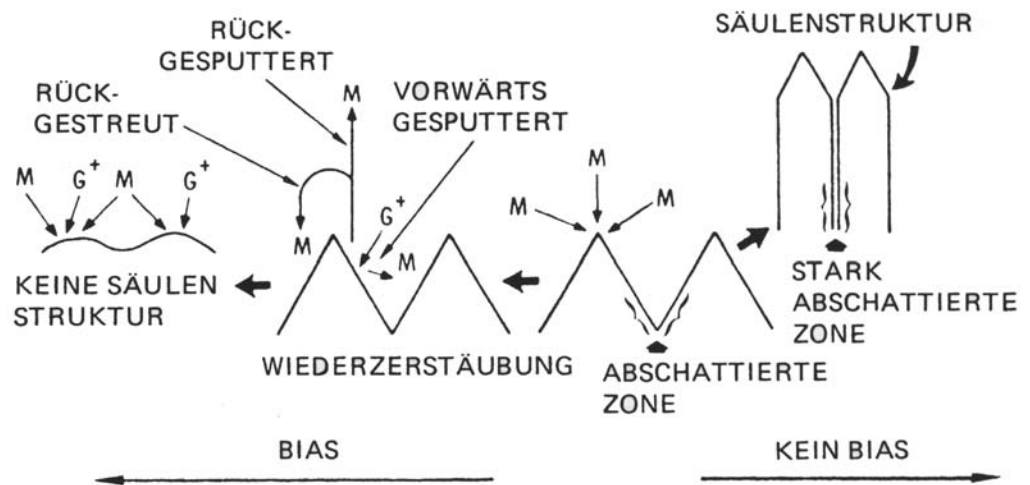


Fig. 4: Gefüge Modifikation durch Ionenbeschuss während der Schichtherstellung [5]

- Relativ homogene, gleichmäßige Beschichtungen
 - Auch bei relativ komplizierten Substartgeometrien folgen die geladenen Teilchen den elektrischen Feldlinien der Biasspannung. Somit ist eine relative Homogenität auch dreidimensional gewährleistet.
- Hohe Beschichtungsraten, insbesondere bei der Verwendung von Elektronenkanonen Verdampfungsverfahren beim Ionenplattieren:
 - widerstandsbeheizte Tiegel oder Schiffchenverdampfung (temperaturbegrenzt)
 - e-Kanonen (praktisch alle Materialien verdampfbar)
 - Verdampfung durch Induktionsheizung (leitendes Schichtmaterial)
- Beschichtungen sind auch auf ungeheizten Substraten möglich
 - Die beim Ionenbeschuss übertragene Energie wird größtenteils in Wärme umgewandelt und dient zur Beheizung der Substrate (300°C bis 500°C).
 - Ist die Substrateheizung nicht erwünscht kann durch die Reduktion der Ionenenergie (z.B. 30eV – 50eV) die Substrattemperatur deutlich niedriger gehalten werden (ca. 60-80°C).

Resultierend sind IP – Schichten haftfest, dicht, zumeist amorph und weisen glatte Oberflächen auf.

2. Arten des Ionenplattierens:

2.1. ARC – Beschichtung

Bei der Arc-Verdampfungsverfahren bedient man sich einer Bogenentladung, die zwischen dem zu verdampfenden metallischen Material (Kathode) und einer Anode gezündet wird. Dieser Bogen erzeugt sich selbst über der Kathode freie Ladungsträger und einen höheren Partialdruck sodass auch unter Hochvakuum eine Bogenentladung aufrecht erhalten werden kann. Dabei bewegt sich der Bogen mehr oder weniger zufällig über die Kathodenoberfläche wobei lokal (Spots) ein hoher Energieeintrag in die Target-Oberfläche erfolgt. Dies führt lokal zur Sublimation des Kathoden – bzw. Schichtmaterials. Die Energiedichten sind in der Größenordnung von 10 bis 11 W/m². Der Bereich des sog. Spots besteht aus flüssigen Metalltröpfchen, Metaldampf und erzeugten Metallionen. Die Kathode wird nur auf sehr kleinen Flächen in den schmelzflüssigen Zustand übergeführt und ist somit in jeder Lage als Verdampfungsquelle mit relativ hoher Beschichtungs - Rate zu betreiben. [7]

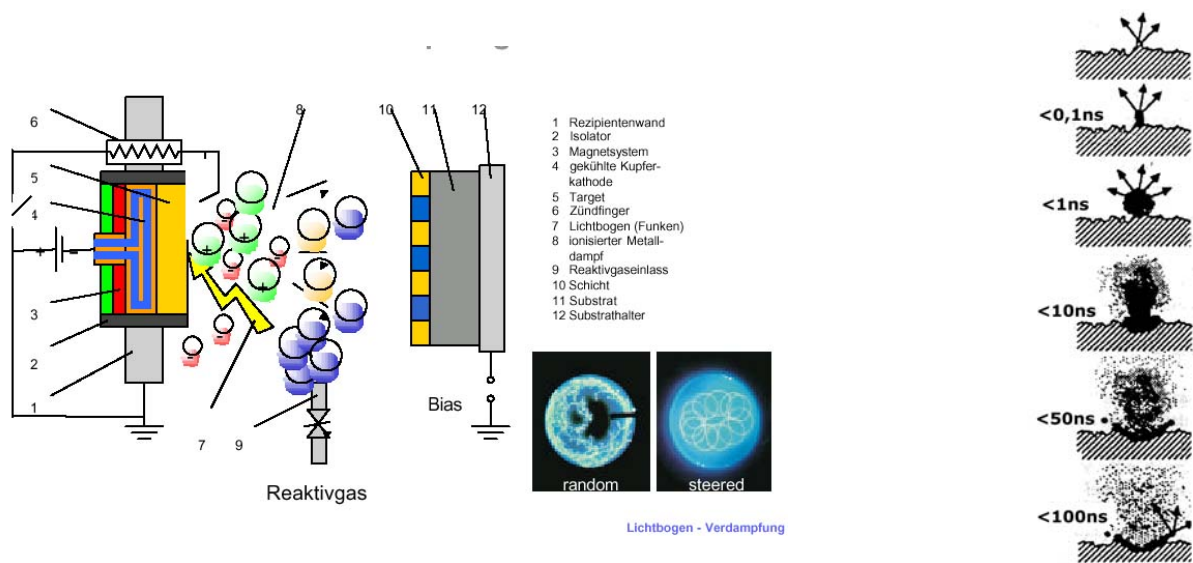


Fig.5: Schema des Arc-Verfahrens (links), zeitlicher Ablauf der ARC-Verdampfung (rechts)

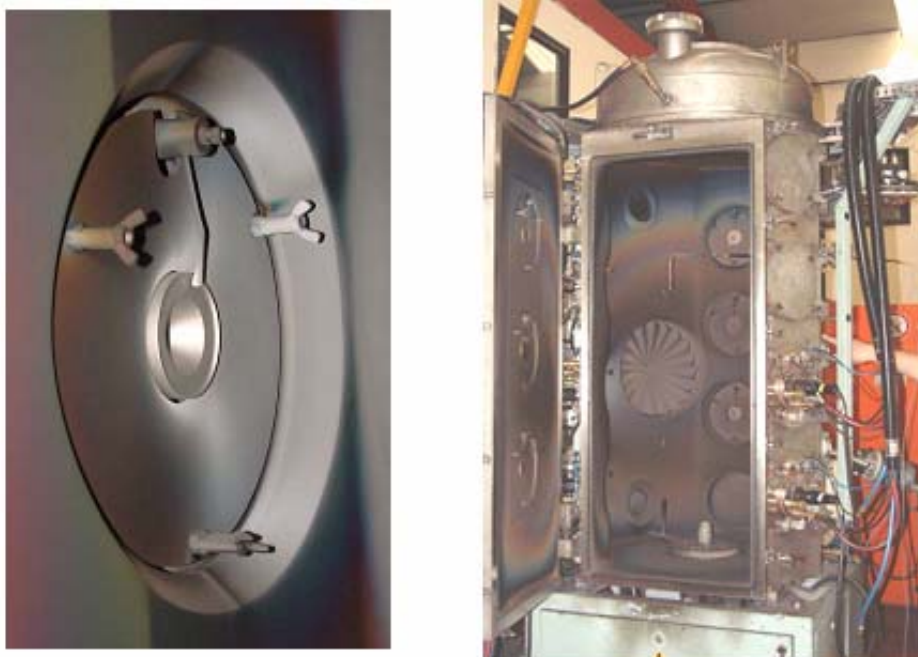


Fig.6: Nahaufnahme einer ARC-Quelle (links), Ausführung des ARC-Beschichtungssystems (rechts)

Die Ionisierung des Schichtmaterial – Dampfes ist für die resultierenden Eigenschaften der aufwachsenden Schicht von großer Bedeutung. Für Schichtmaterialien mit hohem Dampfdruck liegen ca. 25% der Dampfteilchen in ionisiertem Zustand vor und für Materialien mit niedrigem Dampfdruck zwischen 50 – 100%. Daraus resultierend ist für ein reaktives Ionenplattieren keine zusätzliche Ionisierungseinrichtung notwendig. Typische Betriebsbedingungen liegen bei einer Bogenspannung von 15-30V und einem Bogenstrom von 50 -150A.



Metaplas, D



Balzers, FL



Hauzer, NL

Fig.7: Bauformen von ARC-Beschichtungssystemen

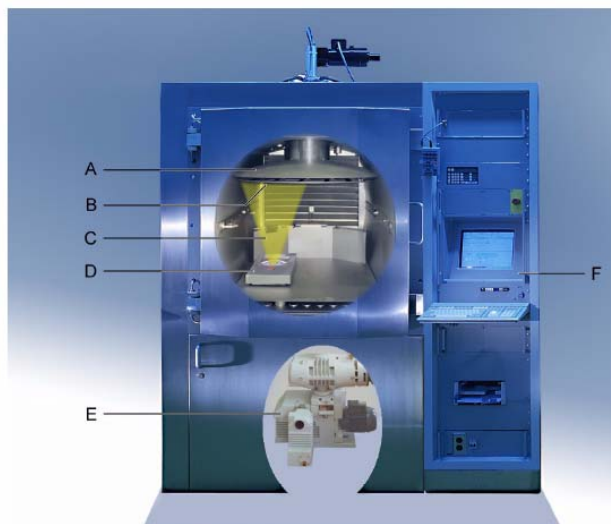
Anwendung finden Arc-Verdampferquellen bei Hartstoff – Beschichtungen bei Werkzeugen und Maschinenteilen sowie für Schichten im dekorativen Bereich.

2.2. LVIP / RLVIP – System

2.2.1. Das LVIP System (Low Voltage Ion Plating)

Die effektive Ionisierung und die Anregung der Schicht – und Gasteilchen ist Grundlage der Ionenplattiertechnik. Das Bombardement und die kinetische Energie der geladenen und angeregten Teilchen bestimmt die Morphologie der aufwachsenden Schicht. Der Ionisierungsgrad (Verhältnis zwischen Ionen – und Neutralteilchen) des Prozesses aber vor allem die effektive Ionisierung des Schichtmaterials und der entsprechenden Gasteilchen ist für eine dichte Schichtmorphologie ein wichtiger Faktor.

Elektronenstöße mit Atomen ionisieren mit kinetischen Energien im Bereich von 50-150 eV am effektivsten – also mit höchster Wahrscheinlichkeit werden Neutralteilchen zu Ionen. Da auch für Verdampfungsquellen und Zerstäubungsquellen geladene Teilchen Anwendung finden liegt es nahe diese beiden Prozesse – Überführen in die Gasphase und Ionisieren der Atome – miteinander zu kombinieren.



Grundfunktionsprinzip eines Beschichtungssystems

- A Substrathalter mit Drehantrieb
- B Substrate
- C Verdampftes Beschichtungsmaterial
- D Verdampfungsquelle
- E Pumpstand
- F Grafische Benutzerschnittstelle



Innenraum der Prozesskammer

- A Carrod-Substratheizung
- B QSK 621 B Quarzmesskopf
- C Rahmen des Substratalters
- D Chevron und Auslass zum Hochvakuumventil
- E Blende für Elektronenstrahl-Verdampfungsquelle
- F Glimelektrode
- G ESQ 163 A Elektronenstrahl-Verdampfungsquelle
- H ESQ 150 A Elektronenstrahl-Verdampfungsquelle
- I Thermische Verdampfungsquelle
- J Blende für thermische Verdampfungsquelle

Fig. 8: Das LVIP – System BAP800 von UNAXIS [3]

Bei Elektronenkanonenverdampfern werden Elektronen mit bis zu 10 kV (kinetische Energie der Elektronen bis 10keV) beschleunigt um entsprechende Verdampfungsraten zu erzielen. Für die effektive Ionisierung des Schichtmaterials und der Gasteilchen sind diese Energien der Elektronen zu hoch.

Bei Magnetron – Zerstäubungsquellen ist der Ionisierungsgrad stark von der Geometrie des Magnetfeldes abhängig. Jedoch wird das Schichtmaterial (Target) zum Großteil durch Umladungsprozesse im neutralen – ungeladenen Zustand transportiert. Ionisierung erfolgt meist nur mit Gasteilchen (Arbeitsgas).

Bei dem Low Voltage Ion Plating System kommen zur Verdampfung des Schichtmaterials Elektronenkanonen (Elektronenenergie = 10KeV) zum Einsatz.

Um freie Elektronen zu erzeugen wird Gleichstrom an ein Filament gelegt, wobei sich das Filament erhitzt und Elektronen freisetzt. Dadurch bildet sich eine Elektronenwolke in der Nähe des Filaments. Diesen Effekt nennt man Thermoemission von Elektronen.

Um die Elektronen zu beschleunigen, wird ein elektrisches Feld angelegt (bis ca. 10kV). Das Filament bildet die Kathode der Elektronenstrahlquelle. Ein Beschleunigungsblech ist an eine positive Spannung angeschlossen und bildet die Anode der Elektronenstrahlquelle. Die angelegte Spannung erzeugt ein elektrisches Feld und beschleunigt die freien Elektronen von der Kathode zur Anode. Der Querschnitt des Elektronenstrahls ist über trichterförmige Bleche (Wheneltbleche) einstellbar. Über ein magnetisches Feld wird der e-Strahl in Richtung Tiegel abgelenkt.

Beim Aufprall der Elektronen auf das Target (Schichtmaterial) wird Wärme erzeugt und das Targetmaterial verdampft, wobei der Tiegel entsprechend wassergekühlt werden muss. Zur Verdampfung von Isoliermaterial mit einem Elektronenstrahlverdampfungsquelle wird eine Elektronenstrahlintensität (1–1.5 kW/cm²) benötigt. Außerdem wird das magnetische Feld, das die Elektronen ablenkt, mittels eines magnetischen Wechselfeldes gewobbelt. Dies verursacht eine schlingende Bewegung des Elektronenstrahles über die Targetoberfläche.

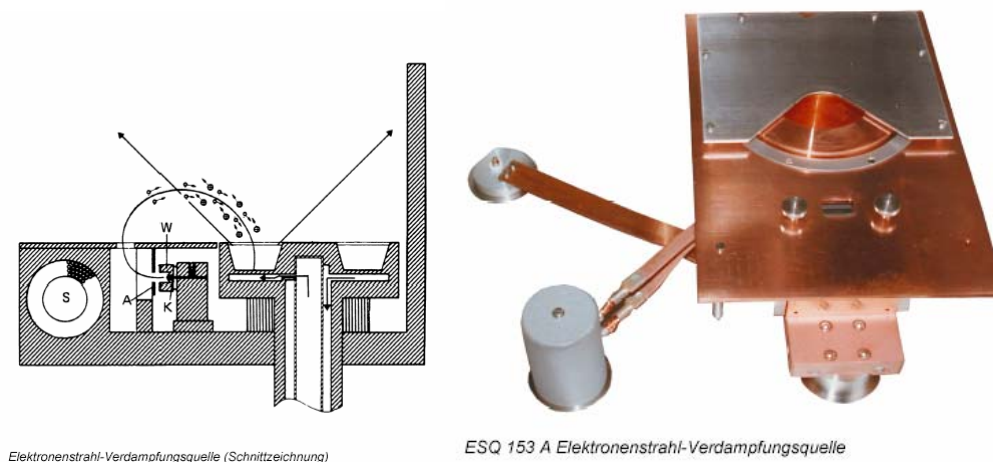


Fig. 9: Schema einer Elektronenkanone (links) sowie deren Ausführung Balzers ESQ153A [3]

Direkt über dem Verdampfertiegel ist der Partialdruck erhöht d.h. die Dichte ist erhöht, es befinden sich mehr Teilchen pro Volumeneinheit über dem Tiegel als in dessen Umgebung. Durch diese Dampf Wolke hindurch wird ein Niederspannungs – Hochstrom – Bogen von der Kathode (= Plasma-Elektronenquelle) zur Anode (= Tiegel) gezündet.

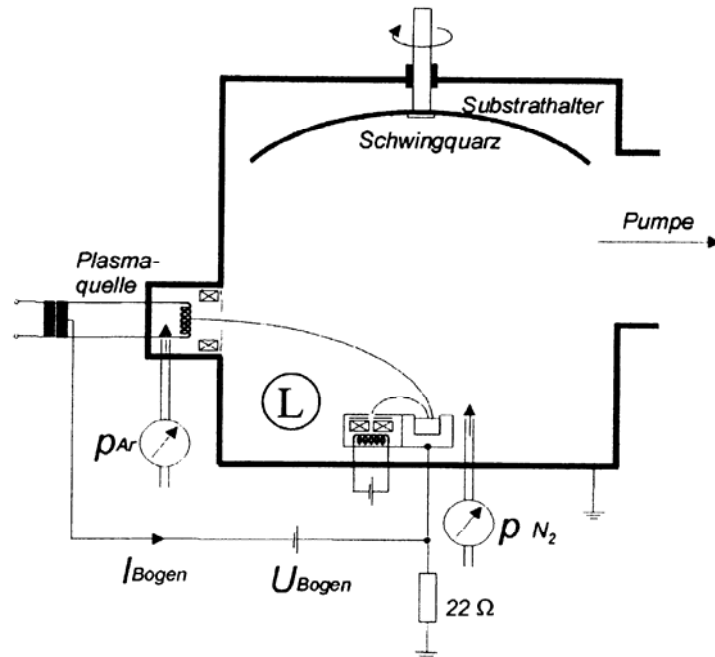


Fig. 10: Schema einer BAP800

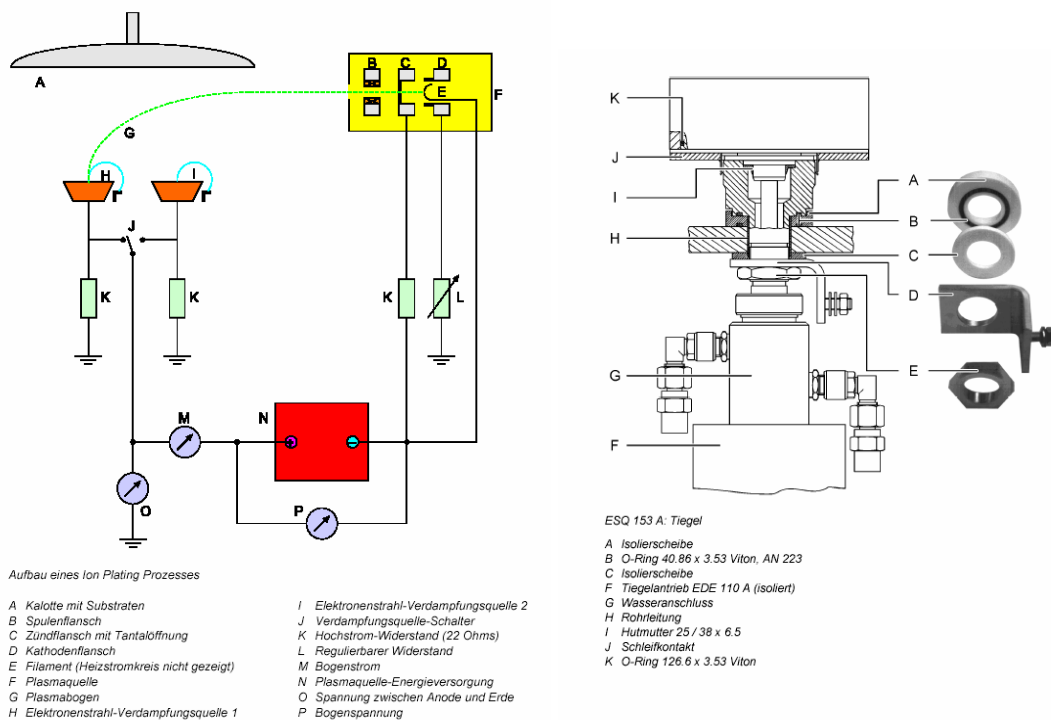


Fig. 11: Prinzip des elektrischen Aufbaus der BAP800, Detailzeichnung des Tiegels [3]

Die Plasmaquelle besteht aus drei wassergekühlten, elektrischen voneinander isolierten Flanschen: **Kathodenflansch:** Zwei Tantalfilamente sind an wassergekühlten Durchführungen im Kathodenflansch montiert. Diese dienen als Elektronenquelle. Die Filamente werden direkt geheizt, und vom Arbeitgas (Ar) umspült.

Zündflansch: Der Zündflansch ist elektrisch mit dem negativen Pol einer Energieversorgung über einen Widerstand verbunden. Eine Tantalblende fokussiert das gezündete Plasma.

Spulenflansch: Der Spulenflansch ist ein Führungsrohr und dient ebenfalls zur Ausrichtung des Plasmas. Um diesen Flansch ist eine magnetischen Spule angeordnet. Dieses Magnetfeld lenkt die Bahn der geladenen Teilchen.

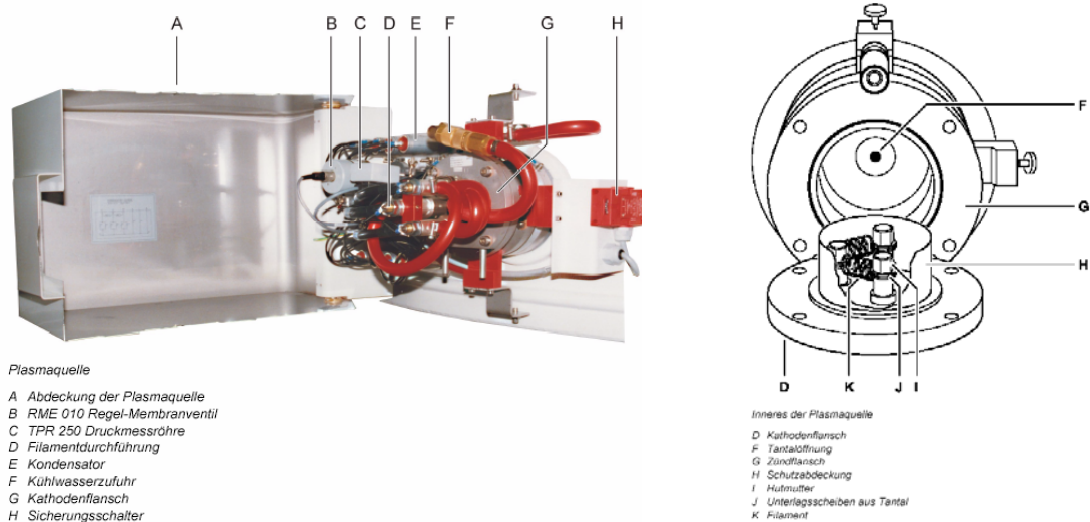


Fig. 12: Abbildung (links) und Detailzeichnung (rechts) der Plasmaquelle BAP800 [3]

Der Bogen wird mit einer Spannung von $U_{ARC} = 50\text{--}120\text{ V}$ und einer Stromstärke von $I_{ARC} = 20\text{--}90\text{ A}$ potentialfrei auf den Tiegel, in einem Druckbereich von $p_{prozess} = 1\text{--}5 \times 10^{-3}\text{ mbar}$ gezündet. Die angelegte Spannung ist ein Maß für die kinetische Energie der Elektronen und garantiert eine effektive Ionisierung des Schichtmaterials durch Elektronenstoß. Durch die erreichbare Stromstärke von $I_{ARC} = 20\text{--}90\text{ A}$ wird sichergestellt, dass eine genügend hohe Anzahl an Elektronen zum Stoßprozess bereitgestellt wird.

Der Tiegel ist über einen Widerstand geerdet. Durch den zu Erde abgeleiteten Strom wird ein positiver Spannungsabfall am Widerstand erzeugt. Dieser bewirkt ein positives Potential am Tiegel womit positive Ionen vom Tiegel in Richtung Substrat gedrückt werden. Der Widerstand ist einstellbar und somit kann das Abstoßpotential variiert werden. Üblicherweise stellt sich eine Spannung von $U_{anode} = 30\text{--}50\text{ V}$ ein.

Zusätzlich ist der Substrathalter isolierend in der Kammer befestigt. Durch die wesentlich schnelleren Elektronen (und auch das Überangebot an Elektronen) kommt es zur Aufladung des Substrathalters mit negativem Potential (Floatingpotential).

Somit gelingen mit dem LVIP System Ionplating Schichten ohne den Substrathalter zusätzlich mit einer negativen Spannung zu belegen. Dies bietet vor allem anlagentechnische Vorteile bei der Beschichtung von isolierenden Substraten. [9]



Fig. 13: Ausführung eines Substrathalters, BAP800 [3]

Die aus dem abstoßenden positiven Potential des Tiegels und dem anziehenden negativen Potential (anziehendes negatives Potential = Floatingpotential - Plasmapotential) des Substrathalters resultierenden Teilchenenergien werden durch die Stöße im Gasraum während des Transports reduziert. Üblicherweise werden Ionenenergien zwischen 10 und 60eV erzeugt wobei diese stark vom eingestellten ARC – Strom der Bogenentladung abhängen.

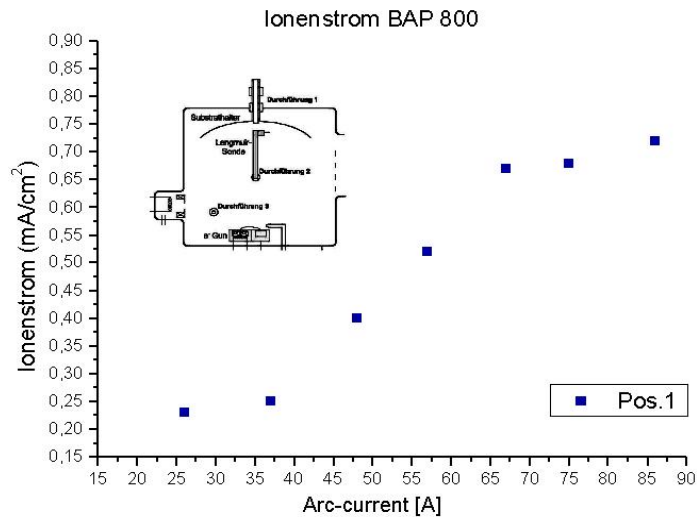
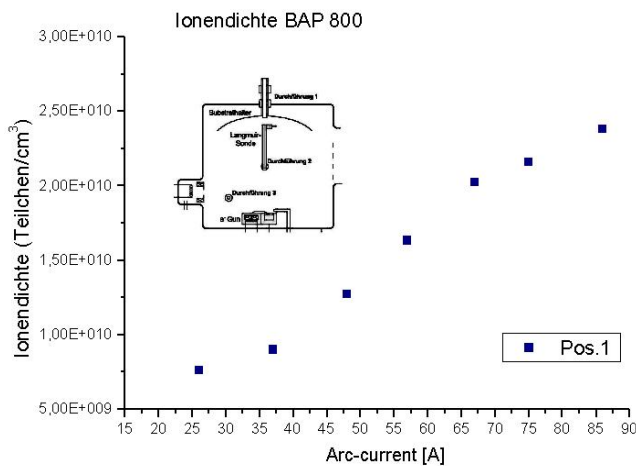


Fig. 14: Abhängigkeit des Ionenstromes vom ARC-Strom



QSK 300 Quarzmesskopf

Fig. 15: Abhängigkeit der Ionendichte vom ARC-Strom (links), Quarzmesskopf zur Ratenregelung und Dickenbestimmung BAP800 Ausführung QSK300 (rechts) [3]

Die erreichbaren Ionenstromdichten verhalten sich praktisch linear zum Strom der Niederspannung – Hochstrom Bogenentladung (ARC-current). Die Beschichtungsrate wird über die abgegebene Leistung der Elektronenkanone bestimmt und meist über ein Schwingquarz Messsystem gesteuert. Ein Kennzeichen des LVIP Systems sind die hohen Ionenstromdichten bezogen auf die Beschichtungsrate und die Gleichförmigkeit des Ionenstromes über die nicht ebene Substratfläche. Ein weiteres Merkmal ist die effektive Ionisierung des Beschichtungsmaterials über dem Verdampfungstiegel und des Arbeitsgases (Ar) in der Plasmaquelle.

Einsatzgebiet:

- haffeste,
- dichte,
- weitgehend porenfreie Schichten
- mit glatten Oberflächen
- mit hoher Härte
- mit hoher Umweltstabilität
- auch auf temperaturempfindlichen Substraten;

Materialien:

- praktisch sind alle Metalle verdampfbar,
- aber auch die meisten Metall-Oxide (Unterstochiometrie gewährleistet Leitfähigkeit)
- Feststoff- Schmierstoffschichten z.B. Au, Ag, Pb, In, Sn usw.
- Aufbringung elektrischer Kontakte und
- mechanischer Kontakte verschiedener Art
- Anwendungen der Optik und der Tribologie → Reaktives LVIP

Schicht	Startmaterial	Bogenstrom	Quelle
Si	Si-Scheiben - Brocken	ca. 57 A	H ₂ O gekühlter Cu-Tiegel
Ni	Ni-Slag (magnetisch)	ca. 55 A	H ₂ O gekühlter Cu-Tiegel
Cr	Cr-Slag	ca. 55 A	H ₂ O gekühlter Cu-Tiegel
Ag	Ag-Granalien	ca. 45 A	Mo-Inliner

Tab. 1: Auszug: metallische Materialien für den RLVIP Prozess [10]

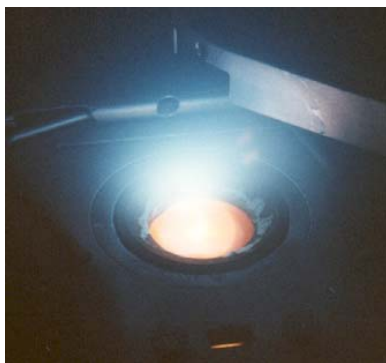


Fig. 16: Wartung der Elektronenkanone [10]

Einschränkungen:

- Materialausnutzung bei teuren Beschichtungsmaterialien
- anlagentechnisch relativ aufwendiges System
- geringere Auswahl an Aufdampfmaterien (Schmelze muß elektrisch leitfähig sein)
- nicht auf jedem Substratmaterial anwendbar (z.B. nicht auf fluoridischen Substraten)
- hohe, Schichtdicken-abhängige Druckspannung und dadurch ggf. konvexe Deformation der Substrate
- meist geschultes Personal notwendig
- Wartungskosten

2.2.2. Das RLVIP System (Reactive Low Voltage Ion Plating)



Bei der reaktiven Variante des LVIP wird über eine Ringdusche direkt oberhalb des Tiegels das Reaktivgas zugelassen. Wiederum in jenem Bereich in dem der Partialdruck angehoben und die Ionisierungswahrscheinlichkeit durch den Bogenstrom hoch ist. Somit ist gewährleistet dass auch das Reaktivgas angeregt und ionisiert wird um eine bestmögliche chemische Reaktion des Reaktivgases mit dem verdampften Material zu gewährleisten.

Ebenfalls bombardieren die geladenen Reaktivgasionen die aufwachsende Schicht und tragen somit zur Bildung von dichten und amorphen Schichtstrukturen bei.

Die Reaktion des Reaktivgases mit dem Verdampfungsmaterial

erfolgt meist an der Substratoberfläche und weniger in der Gasphase. Für Stochiometrische Schichtabscheidung ist die Depositionsrate, die Reaktivgaskonzentration sowie die Aktivierung und Ionisierung dessen und der Gesamtprozessdruck entscheidend.

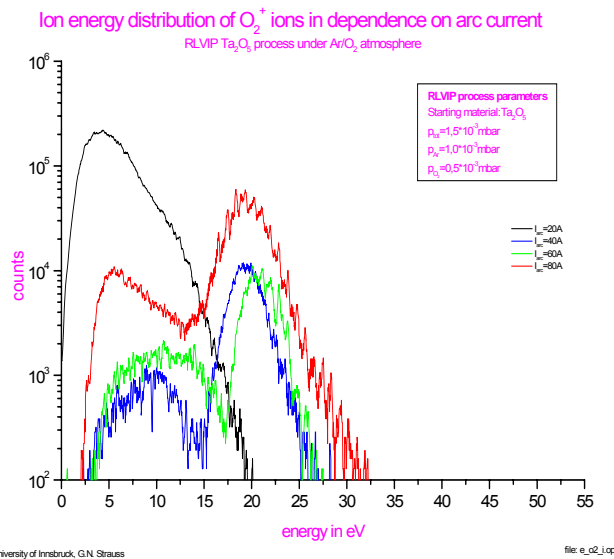


Fig. 17: Energieverteilung der Reaktivgas Ionen (O_2^+) in Abhängigkeit vom Bogenstrom Ta_2O_5 - Prozess: 20 A schwarz, 40 A blau, 60 A grün, 80 A rot (links), Abbildung des Tiegels während der Abscheidung von Ta_2O_5

Schicht	Startmaterial	Bogenstrom	Quelle
SiO_2	Si-Scheiben - Granulat	ca. 57 A	H_2O gekühlter Cu-Tiegel
Ta_2O_5	TaO – Tabletten - Granulat - Scheiben	ca. 37 A	Graphit-Liner
HfO	Hf-Metall - Brocken	ca. 55 A	Graphit-Liner
TiO_2	Ti-Metall - Scheiben - Granulat	ca. 70 A	H_2O gekühlter Cu-Tiegel

Tab. 2: Auszug: Oxidische Materialien für den RLVIP Prozess [10]

Weitere Verdampfungsmaterialien der Optik beim RLVIP System:
 TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 usw.

2.2.3. Das RLVIP System in der Optik

Niedervolt-Ionenplating (LVIP) hat mittlerweile bei der Herstellung von Schichtsystemen für die Optik und die Optoelektronik einen bedeutenden Anteil erreicht. Bei vielen Anwendungen die mit konventioneller Aufdampftechnik (PVD) nicht machbar oder mit anderen Bedampfungstechniken z.B. Sputtern (wegen zu kleiner Rate) nicht optimal realisierbar sind, bietet sich LVIP als Lösungsmöglichkeit an.



Fig. 18: Abbildung BAP800, Firma Dünnschichttechnik Ing. Tafelmaier, Rosenheim [10]

Konventionell verdampfte Metalloxid Schichten aus oxidischen Verdampfungsmaterialien führen meist zu Schichten deren Umweltstabilität nicht den Anforderungen genügt. Diese Schichten weisen einen niederen optischen Brechungsindex und meist Zugspannung in den Schichten auf. Die optische Restabsorption ist gering jedoch liegt die Schicht in kolumnaren Strukturen vor, entfernt von Dichten des kompakten „bulk“ Materials.

Prozesse mit höheren Teilchenenergien liefern hingegen hohe optische Brechwerte und Schichtdichten jedoch meist mit hoher optischer Absorption und Schichtspannung (meist Druckspannungen).

Langzeitstabile, sehr gut haftende Schichten (ohne Substratheizung), höchste Packungsdichte (>99%) und dadurch auch höchstmöglicher Brechungsindex, sehr glatte Schichten mit wenig Streulicht, keine Gas- oder Wasseraufnahme deshalb auch im IR Bereich 2.7 – 3 µm optimal anwendbar, thermisch sehr hoch belastbar, je nach Substrat bis 600°C in beliebigen Zyklen und ausgezeichnete Reproduzierbarkeit auch komplexer Schichtsysteme bei Verwendung von optischen Meßsystemen zur Schichtdickenkontrolle kennzeichnen LVIP Schichten in der Optik.

Film Material	TiO ₂			
	CRE	RIBAD	RLVIP	RMS
Deposition Method				
Refractive Index				unipolar bipolar
n550	2,40	2,46	2,55	2,52 2,65
n633	2,30	2,43	2,51	

Tab.3: Brechwerte von TiO₂ verschiedener Beschichtungstechniken [11]

2.2.4. Beispiel RLVIP bei Ta₂O₅ Schichten



Dichte Schichten nahe der Bulk – Materialdichte mit hohem Brechungsindex resultieren in Druckspannungen der aufgetragenen Schicht. Die Deformation durch Druckspannung ist in der Praxis berechenbar und stabil und aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit und Stabilität der IP-Schichten läßt sich die Deformation der Substrate durch eine Kompensationsschicht auf der Gegenseite eliminieren. Infolge der hohen Temperaturbeständigkeit eines dicken IP-Schichtpakets ist es problemlos möglich, auch die zweite oder ggf. weitere Flächen eines mehrflächigen Substrats (z.B. Prisma) ohne Gefahr der Rissbildung an den bereits aufgetragenen Coatings zu beschichten.

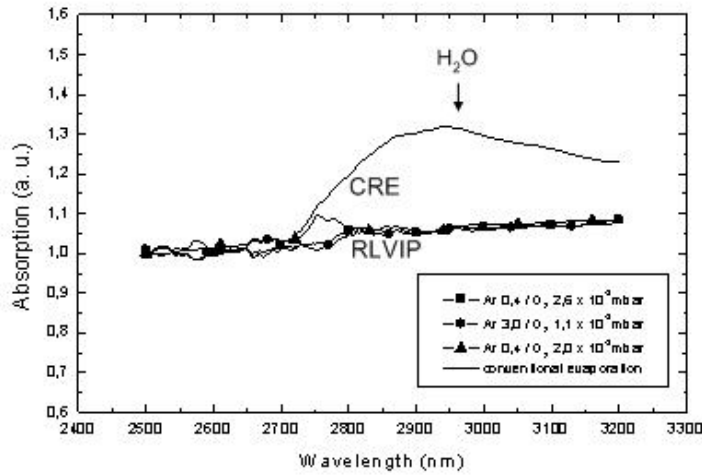


Fig. 19: Infrarot Absorption von 200 nm dicken RLVIP Ta₂O₅ Schichten, CRE – konventionelle Aufdampfschichten sorbieren Wasser – RLVIP Schichten nicht.

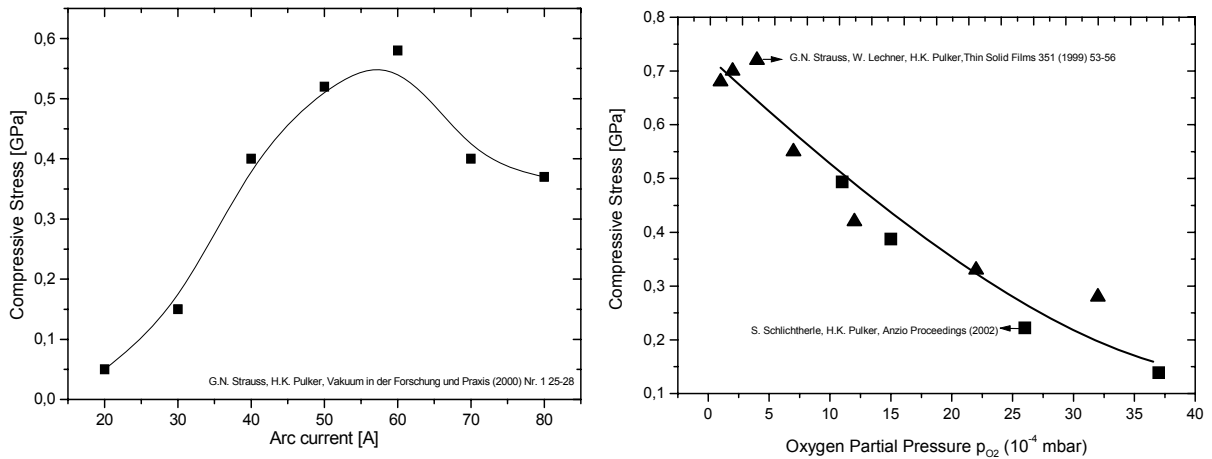


Fig. 20: Schichtspannung in Abhängigkeit ARC – Strom (links) und Sauerstoff - Partialdruck (rechts)

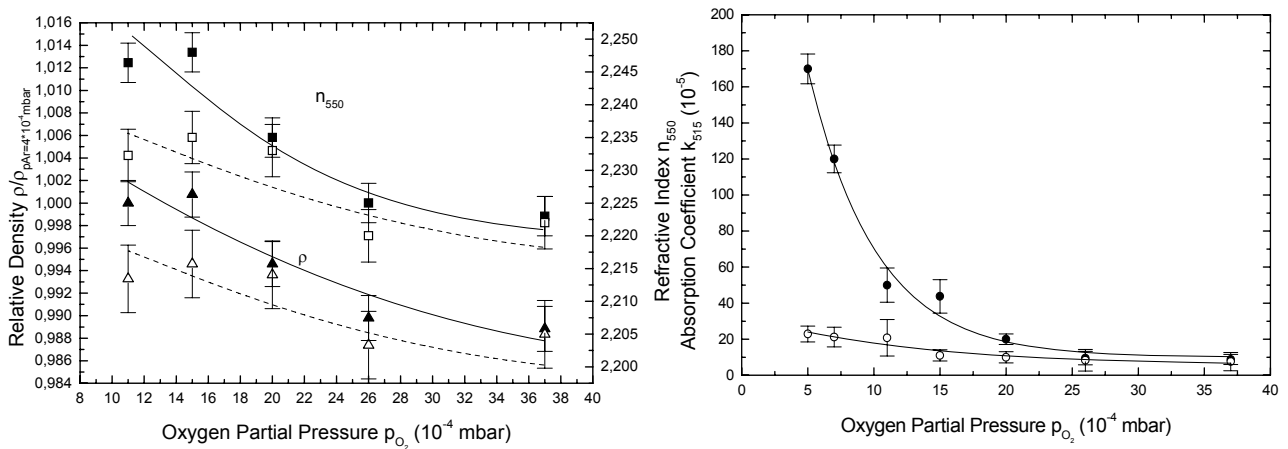
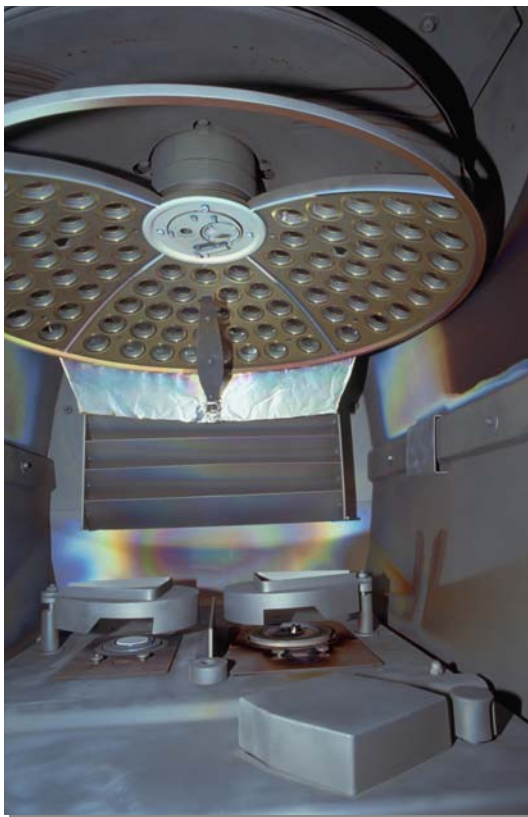


Fig. 21: Brechungsindex (links) und optische Restabsorption in Abhängigkeit zum O₂ - Partialdruck (rechts) ungetempert (geschlossene Symbole) und getempert für 4 Stunden, 350°C (offene Symbole)

Auf Grund der sehr hohen thermischen Belastbarkeit der Schichtsysteme gelingt es, die beim Beschichten unter Verwendung von E-Kanonen in manchen Lasermaterialien (z.B. YAG) entstehenden Farbzentren durch thermische Nachbehandlung restlos zu beseitigen.

Substrat	Verwendungszweck	Max. Schichtdicke
Quarz, Suprasil Herasil, Infrasil, u.a.	HR-Spiegel KPF / LPF / SBF, Polteiler, Fenster	Max. 8000 nm
Saphir	HR-Spiegel KPF / LPF / SBF, Fenster	Max. 8000 nm
YAG	HR-Spiegel, Auskoppler	Max. 8000 nm
LiNb	HR-Spiegel, Ringlaser	Max. 7000 nm
Borofloat	HR-Spiegel, KPF / LPF / SBF, Fenster	Max. 6000 nm
BK7	HR-Spiegel, Teilerwürfel, gekittet KPF / LPF / SBF, Fenster	Max. 4000 nm
Andere opt. Gläser	Linsen, Prismen, Teilerfilter, gekittet	Max. 2400 nm
Farb-Filtergläser	Blockfilter KPF / LPF / SBF	Max. 1800 nm

Tab. 4: Auszug möglicher optischer Substrate und deren Anwendung [10]



Die Verteilung der RLVIP – Schichtdicken über die Kalottenfläche ist, aufgrund großer Tiegel und Schmelzen und der quasi daraus entstehenden ebenen Abdampfoberflächen, sehr homogen. Auch dicke Schichtsysteme mit langer Laufzeit (Beschichtungszeit) bringen keine Verteilungsprobleme mit sich – d.h. die Dampfkeule ist keiner temporären Schwankung unterworfen. Leichte radiale Schichtdicken – Inhomogenitäten werden durch schmale Verteilungsblenden vor der rotierenden Kalotte minimiert.

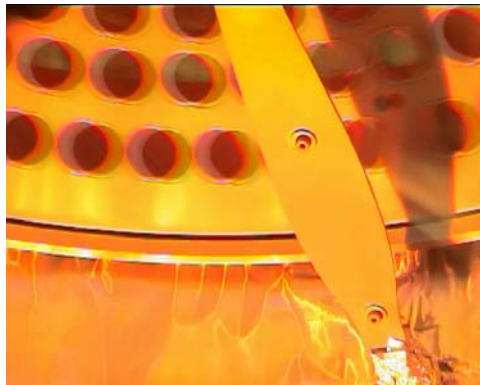


Fig. 22: Verteilungsblende vor der rotierenden Kalotte einer BAP800 [10]

3. Literaturverzeichnis:

- [1] Pulker H.K.: Coatings on Glas, sec. Rev. Edition, Elsevier (1999)
- [2] Bunshah R.F. (ed): Handbook of deposition technologies for films and coatings, sec. Edition, Noyes Publications (1994)
- [3] Technische Dokumentation BAP800: Unaxis Balzers Aktiengesellschaft, Betriebsanleitung 300022845/TS1/000/02 Ausgabe 4/2001, Balzers (2001)
- [4] André Anders.: Fundamentals of Pulsed Plasmas for Materials Processing, Presented at The International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films ICMCTF (2003)
- [5] Pulker H.K.: Ionenplattieren, VDI – Verlag (1998)
- [6] Zöller A.: Prozess und Anlagentechnik, VDI – Verlag (1998)
- [7] Pulker H. K. (ed.): Verschleisschutzschichten unter Anwendung der CVD/PVD- Verfahren, Kontakt und Studium, Band 188 expert verlag, Sindelfingen (1985)
- [8] Beißwenger S, Zöller A.: Neues Plasmaverfahren für optische dünne Schichten, Sonderdruck aus JOT 5/95, (1995)
- [9] Edlinger J. Moll E. Pulker H.K.: Reaktives Niedervolt Ionenplattieren, Oberflächentechnik, Proc. 5, Surtec-Conf. VDI – Verlag (1989)
- [10] Tafelmaier H.: Herstellung Dünner Schichten, OTTi Technik Kolleg (2003)
- [11] Selhofer H., Ritter E., Linsbod R., Applied Optics 41 (2002)

3. Reinigung und Wartung von Vakuumanlagen

Georg N. Strauss, Stefan Schlichtherle

PhysTech Coating Technology GmbH, Kohlplatz 7, Innovationszentrum, A-6600 Pflach, Austria

email: office@phystech-coating.com, Internet: www.phystech-coating.com

Die Wartung einer Vakuumanlage sollte bereits bei der Planung und Anschaffung niemals außer Acht gelassen werden. Zunächst sind die zu wartenden Teile zu lokalisieren. Dazu gehören z.B.: öl-gedichtete Pumpen, Ventile, Drehdurchführungen und natürlich das innere des Vakuumrezipienten, welches regelmäßig gereinigt werden muss. Solche Teile müssen zugänglich sein.

Die Kammerwände müssen zum Reinigen manuell erreichbar sein, oder man verwendet herausnehmbare Wandabschirmungen (z.B. Edelstahlbleche), am besten zwei Sätze zur abwechselnden Benutzung. Lose Materialflocken in der Vakuumkammer entfernt man am besten mit einem Staubsauger, dessen Saugöffnung nochmals mit einem starren Kunststoffschlauch verjüngt ist. Um gut haftende Beschichtungen entfernen zu können, kann man die Wände zuvor mit halbwegs vakuumtauglichen Trennmitteln einsprühen oder bepinseln. Eine regelmäßige Reinigung der Anlage ist in jedem Fall gefordert, entweder durch mechanisches Entfernen oder durch ein Kalilauge-Bad.

Intelligente Steuerungen können die Wartung vereinfachen, indem sie sensible Größen kontinuierlich überwachen, z.B. die Stromlast einer Turbopumpe. Ein entsprechendes Wartungs- und Reinigungskonzept sollte somit für jede Anlage ausgearbeitet werden.

1. Sauberkeit von Anlagen und deren Umfeld:

Um die Sauberkeitsbedingungen im Umfeld von Anlagen von Anlagen zu quantifizieren zu können, definierte man Reinraumklassen, deren Nummer sich an der maximal erlaubten Anzahl von Partikeln $> 0,5 \mu\text{m}$ pro Volumen von 1 Kubikfuß orientiert. In der nachfolgenden Tabelle wird aufgezeigt, wie die einzelnen Klassen erreicht werden können und welche Vorkehrungen auch innerhalb der Vakuumanlage nötig sind. Dabei kommen die erhöhten Anforderungen für kleiner Klassen immer zu den vorangegangenen hinzu [1].

1.1 Aufgaben der Reinraumtechnik:

Reinraumtechnik schützt Produkte, Prozesse und den arbeitenden Menschen vor schädlichen Auswirkungen von Verunreinigungen.

Die eigentliche Aufgabe der Reinraumtechnik besteht darin, in einem Arbeitsraum eine vorherbestimmte Luftreinheit bezüglich luftgetragener, partikelförmiger Luftfremdstoffe zu gewährleisten, um schädliche Wirkungen dieser Luftfremdstoffe auf Prozesse und den Menschen zu verhindern!

Daraus ergeben sich im weiteren Sinne folgende Aufgaben:

- Partikel aus der Umgebungsluft vom Arbeitsbereich fernhalten
- Luftfiltrierung und Strömungsführung
- Unter- und Überdruckabstufung zwischen Räumen und Raumarten
- bestimmte Luftzustände wie Lufttemperatur und Luftfeuchte einhalten
- dem Prozess hochreine Medien zuführen
- reinraumkompatible Produktionstechnik und Prozessführung
- angepasste Verhaltensweisen des Personals und die dazu notwendige Schulung und Motivierung
- Beherrschung der Oberflächenreinheit von Produkten, Arbeitsflächen und Packmittel
- die Prozessabluft abführen und entsorgen

Eines oder beide der folgenden Schutzziele gilt es dabei zu erreichen:

- den Schutz von Produkten, Gegenständen und/oder Arbeitsprozessen vor verunreinigungsbedingten Schäden und/oder Leistungseinbußen:
- den Schutz des arbeitenden Menschen vor gesundheitsgefährdenden Prozessrisiken
- Ergänzend dazu kann es auch erforderlich sein, den Schutz der Bevölkerung in der Betriebsumgebung vor schädlichen luftgetragenen Immissionen sicherzustellen.

Prinzipiell wird in der Reinraumtechnik in zwei Gruppen unterschieden:**Produktschutz:**

- Schutz der Wirkstoffe vor Querkontaminationen durch andere, im gleichen Betrieb hergestellte aktive Substanzen;
- der Schutz von Zwischen- und Endprodukten der Arzneimittelherstellung vor Verunreinigung durch Mikroorganismen und ihre Stoffwechselprodukte (Pyrogene)
- der Schutz von Arbeitsprozessen der Biotechnologie vor Kontamination durch prozessfremde Mikroorganismen;
- die Gewährleistung der Sterilität von Parenteralia

Personenschutz:

- Abschirmung der Mitarbeiter von Prozessrisiken
- Schutz vor dem Kontakt mit hochaktiven Wirkstoffen
- Schutz der Betriebsumgebung vor gefährlichen Substanzen

Mit diesem Aufgabenspektrum ist die Reinraumtechnik ein Schlüsselglied in der Kette der Hygienemaßnahmen bei der Herstellung steriler Arzneimittelformen. Sie leisten aber auch wesentliche Beiträge zur Prozesssicherheit bei der chemischen und biotechnologischen Wirkstoffsynthese, bei der Herstellung fester, halbfester und flüssiger Arzneiformen aller Art, in der biotechnologischen Forschung und Produktentwicklung sowie in der Qualitätsprüfung von Zwischen- und Endprodukten

1.2. Reinraumklassen und relative Anforderungen:

Reinraumklasse	Typische Anforderung an das Umfeld	Typische Anforderung an der Vakuumbereich
100.000	Bereits durch sauberes Verhalten erreichbar, glatte Böden	Vorsichtige Handhabung der Substrate
10.000	Turbulenzfrei, Überschuhe	Partikelfreie Antriebe
1.000	Deckenfilter, Laminarströmung, Kittel, Kopfhaube	Sinnvolle Anordnung der Substrate (face down oder vertikal)
100	Lochboden, Reinraum-Overall	Soft vending (Belüftung ohne Turbulenzen)
10	Mit Menschen nur noch lokal erreichbar (Handschuhboxen)	Soft pumping (Anpumpen ohne Turbulenzen)
1	Roboter mit Gelenkabsaugung, Antistatik	Partikelfreie Verfahren

Prinzipiell sollten reinraumtaugliche Anlagen flache, vertikale Formen haben, da horizontale Flächen bereits die Laminarströmung im Labor lokal stören können, welche ab Klasse 1000 benötigt wird. Zur professionellen Überwachung der Reinraum-Qualität sind Partikelzähler verfügbar (meist auf Laser-Streuung basierend). Für kleinere Arbeitsbereiche können Reinraum-Bedingungen auch durch Laminar-Flow-Boxen erreicht werden.

Beispiel einer apparativen Ausstattung:

Reinraum der Klasse 100/10 nach US-Federal 209 e / f entsprechend Klasse 1 VDI 2083

- Größe LxBxH 4,8 m x 3,6 m x 2,65 m
- stufenlos regelbarer Luftstrom 0-100%
- max. erreichbarer Luftwechsel 600 h⁻¹
- max. Volumenstrom 28000 m³/h
- Hochleistungsfilter EU 17

Messgeräteausrüstung

- Laser Partikelzähler, Messbereich 0,18 - 5 µm
- Verdünnungssystem für die Messung bei höherer Partikelkonzentration
- 4W Argonlaser für die Sichtbarmachung der Luftströmung im Raum
- Scan-Einheit für die Leckererkennung an Filtern
- Partikelgenerator
- Messsysteme für die Messung von Lufttemperatur, Luftfeuchte, u.a.
- PC-gestütztes Messwerterfassungssystem

Reinheitsklassen

nach Fed.Standard 209 D und VDI 2083

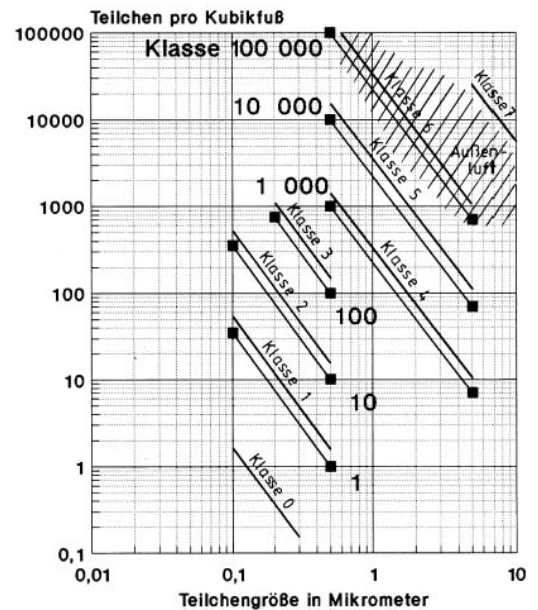


Abb.1: Beispiel für einen Reinraum (links) und Definition der Reinraumklassen (rechts)

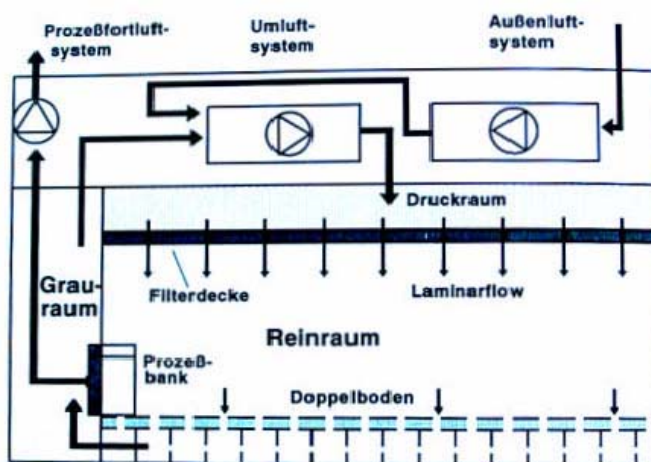


Abb.2: Beispiel für die technische Umsetzung der geforderten Reinraumklasse

1.2. Störfaktoren in Reinräumen:

- **Personal**
Der Mensch ist die größte "Partikelschleuder" in einem Reinraum. Trotz Reinraumanzügen werden durch Handlungen wie Niesen, reiben der Hände an anderen Körperteilen,... tausende Partikel an den Raum abgegeben.
- **Maschine**
Metallischer Abrieb von Anlagenteilen.
- **Strömungshindernisse**
Arbeitstische, Maschinen, Wände können eine gleichmäßige Durchströmung von Räumen verhindern
- **Leck**
Ein stecknadelgroßes Loch in einem Zuluftfilter kann gravierende Qualitätseinbußen verursachen.

- **Wärmequellen**
Sonneneinstrahlungen oder Maschinenwärme erzeugen Gegenströmungen und führen zu Verwirbelungen.
- **Vibrationen**
- **Elektrostatik**
- **Luftfeuchte**
- **Temperaturunterschiede**

1.4. Anwendungen, Einsatzgebiete:

Reinraumanlagen fanden überall dort Eingang, in denen die Reinraumtechnik wesentliche Voraussetzungen für den technologischen Fortschritt lieferte:

- in der chemischen und pharmazeutischen Industrie bei der Produktion hochreiner Chemikalien
- in der Mikroelektronik bei der Entwicklung und Produktion von Speichern und integrierten Schaltungen immer größerer Informationsdichte
- in der mechanischen und optischen Industrie beim Zusammenbau hochempfindlicher Baugruppen oder bei der Prüfung von Präzisionsinstrumenten
- im Krankenhausbereich bei der Asepsis von Operationssälen
- in der Lebensmitteltechnologie bei der Verarbeitung von Produkten ohne Haltbarkeitszusätze
- im Bereich der Weltraumforschung
- und nicht zuletzt in Bereichen der Grundlagenforschung, die sich z.B. mit Werkstoffeigenschaften und Materialstrukturen befassen
 - Gentechnologie
 - Bio-Technologie
 - Wehrtechnik
 - Halbleitertechnik
 - Labors
 - Apotheken



Abb.3: Beispiel für eine laminar flow box Einheit (links) und Reinraumkabine (rechts)

2. Reinigen vakuumtechnischer Werkstoffe und Bauelemente:

Beim Zusammenbau und beim Betrieb von Vakuumanlagen ist Sauberkeit bis extreme Sauberkeit von äußerster Wichtigkeit. Die dazu erforderlichen Reinigungsarten sind vielfältig, werkstoffbezogen und umso aufwendiger, je niedriger der benötigte Arbeitsdruck ist [2, 3]. Bei der Durchführung der einzelnen Reinigungsprozeduren und Auswahl der entsprechenden Reinigungsmittel sind die örtlich geltenden Schutzbestimmungen, sowie einschlägige Ge- und Verbote zu beachten.

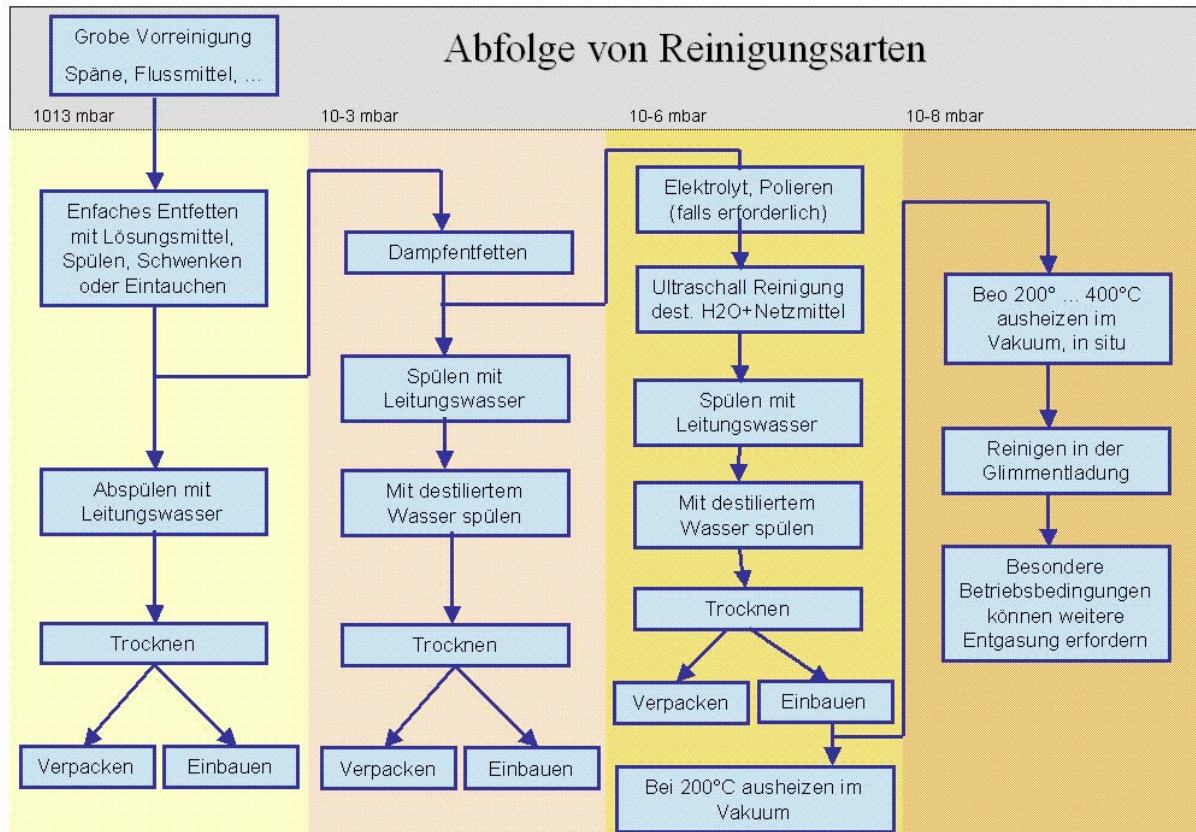


Abb.3: Abfolge von Reinigungsarten nach Einsatz Druckbereichen [4]

Beim Reinigen handelt es sich um die Befreiung der Oberfläche von festen oder flüssigen Verunreinigungen, also Staub, Fetten oder Ölen, sowie auch von gas- oder dampfförmigen Schichten, wobei die sogenannte Wasserhaut vakuumtechnisch besonders charakteristisch ist. Die durch den Reinigungsprozess oft unvermeidliche Veränderung der Oberfläche sollte möglichst zu einer Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit führen, also zu möglichst glatten Oberflächen.

Übliche Reinigungsmethoden sind:

- Waschen in Flüssigkeiten oder Dampf einer Flüssigkeit
- Mechanisches Abtragen der Oberfläche durch Abstrahlen
- Chemisches oder elektrolytisches Beizen
- Elektrolytisches Polieren

Welche und wie viele Reinigungsschritte im Einzelfall angewandt werden, hängt vom Grad der gewünschten Sauberkeit ab. (siehe Abb.)

2.1. Gasabgabe:

Jeder Festkörper, der ins Vakuum eingebracht wird, gibt Gas ab. Für diese Gasabgabe sind 3 Quellen möglich:

- der Eigendampfdruck des Festkörpers
- die Desorption von Gasen, die an der Oberfläche des Festkörpers adsorbiert sind
- die Diffusion gelöster oder adsorbierter Gase aus dem Inneren des Festkörpers

Sättigungsdampfdruck:

Jeder Stoff verdampft und steht im abgeschlossenen System mit seiner Dampfphase im thermodynamischen Gleichgewicht. Der sich dabei einstellende Dampfdruck p_s heißt Eigendampfdruck oder Sättigungsdampfdruck. Die flächenbezogene Verdampfungsrates ist umso höher, je höher die Temperatur des Stoffes ist. Damit steigt auch der Sättigungsdampfdruck mit der Temperatur T an. Die flächenbezogene Massenverdampfungsrates j_m ist gegeben durch:

$$(j_m)_{\max} = 0,438 \cdot \sigma_K \cdot \sqrt{\frac{M_r}{T}} \cdot p_s(T)$$

j_m in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, T in K, p_s in mbar

M_r ... relative Molekülmasse, σ_K ... Kondensationswahrscheinlichkeit

$$p_s(T) = \frac{2,28}{\sigma_K} \sqrt{\frac{T}{M_r}} (j_m)_{\max}$$

Für die Vakuumtechnik ist der Zusammenhang zwischen Sättigungsdampfdruck und Temperatur von besonderer Bedeutung, und ist durch die Sättigungsdampfdruckkurve gegeben.

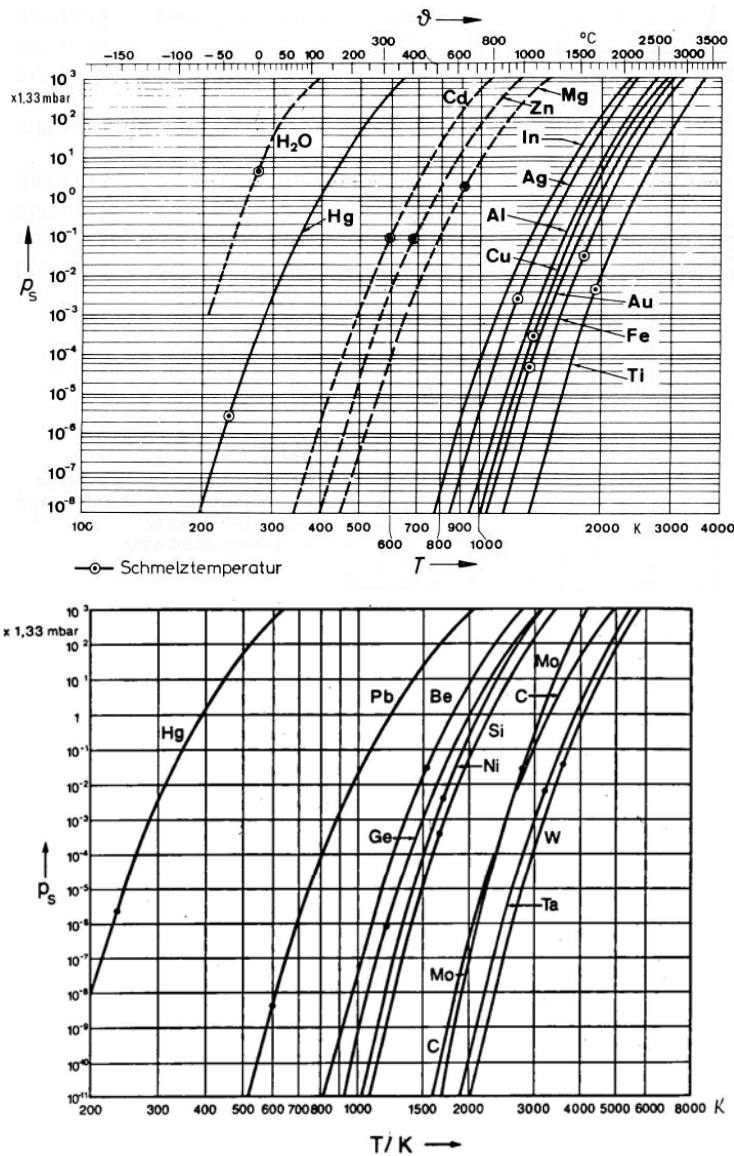


Abb.4: Sättigungsdampfdruck p_s von verschiedenen vakuumtechnisch wichtigen Metallen und von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [2]

Metalle, die in der Vakuumtechnik aufgrund ihres hohen Eigendampfdruckes gemieden werden sollen, sind Magnesium, Kadmium und Zink. Diese Metalle treten häufig als Bestandteile gebräuchlicher Legierungen auf. Sie dampfen dann bei entsprechenden Temperaturen im Vakuum infolge ihres hohen Dampfdruckes aus, und verschlechtern unter Umständen das Vakuum bzw. Verunreinigen die Anlage und Apparaturen.

Tabelle: Schmelztemperatur ϑ_E und Temperatur ϑ (10^{-5}) beim Dampfdruck $p_d=10^{-5}$ Torr = $1,33 \cdot 10^{-5}$ mbar für einige vakuumtechnisch wichtige Werkstoffe. Zwischen Sättigungsdampfdruck und Schmelzpunkt besteht kein eindeutiger Zusammenhang

Werkstoff	ϑ_E in °C	ϑ (10^{-5}) in °C
Quecksilber	-39	-15
Kadmium	312	145
Zink	419	210
Magnesium	650	280
Blei	327	500
Silber	961	785
Zinn	232	850
Aluminium	659	895
Kupfer	1083	955
Stahl	1535	1045
Nickel	1453	1050
Gold	1063	1090
Titan	1690	1327
Molybdän	1622	1930
Tantal	2696	2400
Wolfram	3382	2570

Bei festen und flüssigen Nichtmetallen, die in der Vakuumtechnik eine Rolle spielen, also bei Gläsern, Keramiken, Fetten und Ölen handelt es sich um chemisch relativ kompliziert aufgebaute Substanzen. Hier wird vom Dampfdruck bestimmter Molekülgruppen gesprochen, die je nach der vorherrschenden Temperatur den gemessenen Dampfdruck bestimmen. Bei technischen Gläsern, Keramiken und Quarz handelt es sich um amorphe bis kristalline Netzwerke verschiedener Oxide, deren Dampfdruck auch bei höheren Temperaturen niedrig und daher vakuumtechnisch ohne Bedeutung ist.

Desorption von der Oberfläche:

Jede Oberfläche einer Substanz, die dem Vakuum ausgesetzt ist, ist von einer adsorbierten Schicht überzogen, die davon herrührt, dass die Substanz vorher mehr oder weniger lange der atmosphärischen Luft ausgesetzt war. Die adsorbierte Schicht besteht im wesentlichen aus den in der Luft enthaltenen Gasen, also aus Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf. Beim Arbeiten im Hoch- und Ultrahochvakuum, aber auch schon im Feinvakuum kommt es darauf an, die adsorbierte Schicht so rasch und gründlich wie möglich zu entfernen. Die an den Oberflächen adsorbierten Gasmengen können beträchtlich sein, so dass diese Gasabgaben keineswegs vernachlässigt werden können.

Die Gasabgabe von Oberflächen ist sehr stark von der Beschaffenheit der Oberfläche und den Gasaufnahmebedingungen abhängig. Meist Erhöhen schon kleine Verunreinigungen, wie dünne Materialsichten usw., die Gasaufnahme und damit die Gasabgabe im Vakuum erheblich. Die desorbierte Gasmenge besteht vielfach zu über 90% aus Wasserdampf. Oberflächen, die längerer Zeit feuchter Luft ausgesetzt waren, zeigen deshalb eine besonders hohe Gasabgabe.

Die Desorption der an der Oberfläche von Metallen, Gläsern und Keramiken gebundenen Gase bzw. Dämpfe kann durch Temperaturerhöhung im Vakuum sehr stark beschleunigt werden. Schon nach einem Ausheizen bei 100°C sinkt die Gasabgabe beträchtlich. Für die Praxis gilt: Je 100°C Temperaturerhöhung setzt die Gasabgabe nach dem Ausheizen um je etwa eine Zehnerpotenz herab. Entsprechend dieser Faustregel sinkt die Gasabgabe sehr sauberer Metall-, Glas- und Keramikoberflächen nach mehrstündigem Ausheizen bei 450°C auf etwa $10^{-8} \dots 10^{-10}$ mbar*s⁻¹*m⁻².

Diffusion aus dem Inneren:

Fremdgasgehalt aus dem Stoffinneren ist technisch schwer zu entfernen. Dies führt insbesondere bei Elastomeren zu Schwierigkeiten, da diese hohen Temperaturen nicht ausgesetzt werden dürfen. Die Abgabe von Gasen, die aus dem Inneren eines Festkörpers stammen, wird durch den Diffusionskoeffizienten D bestimmt. Die zeitliche Abnahme des Ausgasungsstroms folgt dabei

verschiedenen Gesetzmäßigkeiten, bei Metallen nimmt die Gasabgabe zeitlich proportional mit $1/t$ ab, bei Kunststoffen (z.B. Perbunan, Viton) erfolgt die Abnahme etwa proportional $1/t^{1/2}$.

Richtwerte für die Gesamtgasabgabe:

Als Maß für den Reinigungsgrad dient die flächenbezogene Gasabgabe, die in der Praxis allerdings erst nach Einbau der Bauelemente, also ‚in situ‘, festgestellt werden kann, üblicherweise als sogenannter ‚1-Stunden Wert‘.

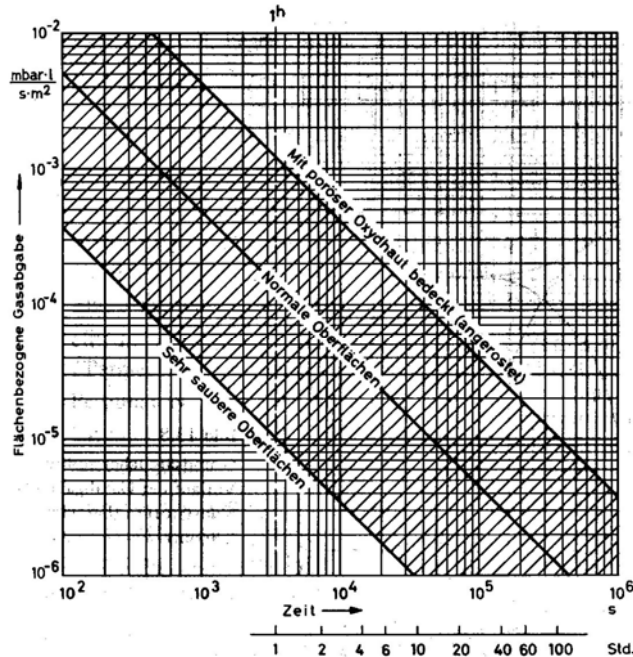


Abb.5: Flächenbezogene Gasabgabe (Entgasung=Ausgasung und Desorption) von Metalloberflächen in Abhängigkeit von der Zeit bei Raumtemperatur [2]

Adsorbierte und okkulierte Gase werden im Vakuum anfangs schnell und dann zeitlich abnehmend abgegeben [5,6]. Um einen Vergleich zu haben gibt man die Gesamtentgasungsrate nach 10-stündiger Gasabgabe im Vakuum bei Raumtemperatur an und es ergeben sich folgende Richtwerte:

- Metalle: $10^{-9} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
- Elastomere: $10^{-7} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

Ausnahmen sind Teflon und Hostafon, deren Entgasungsraten etwa dazwischen liegen.

Die Konsequenz der relativ hohen Gasabgabe der Elastomere ist, dass Kunststoffe in Vakuumanlagen weitestgehend vermieden werden sollen und keinesfalls für Werkstoffe für Einbauten zu verwenden sind. Bei Anwendungen, bei denen dies unbedingt erforderlich ist, wie z.B. beim Abdichten von Flanschverbindungen oder als Ventilsitz, dürfen nur Spezialkunststoffe verwendet werden, wobei eine möglichst geringe Fläche dieser Stoffe dem Vakuum ausgesetzt werden soll.

2.2. Reinigung von Metallen:

- *Waschen:* dient vor allem zum Entfernen von Staub und zum Entfetten der Oberfläche, ohne dass diese dabei angegriffen wird. Als Waschmitteln dienen: handelsübliche Testbenzingeremische (Kalkreiniger), Trichloräthylen, Perchloräthylen und wässrige Reinigungslösungen.
- *Abstrahlen:* ist eine mechanische Reinigung unter Abtragen der Oberfläche zum Entfernen fest haftender Verschmutzungen. Stahlkies oder scharfkantige Körnchen aus Aluminiumoxid, sowie Mikrogaskügelchen dienen dabei als Reinigungsmittel.
- *Chemisches Beizen:* wird in Bädern durchgeführt, deren Zusammensetzung sich nach Mischung der Art des zu beizenden Metalls richtet. Zum Beizen von Edelstahl wird meist eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure verwendet. Eine entsprechende Nachbehandlung (gründliches Spülen in destilliertem Wasser) ist erforderlich.
- *Elektrolytisches Beizen:* wird häufig anstelle des chemischen Beizens angewandt, weil dadurch die wahre Oberfläche erheblich verkleinert wird, ohne dass es dabei zu Gas- oder Schmutzeinschlüssen kommt – kann beim mechanischen polieren leicht auftreten. Elektrolytisches Polieren schafft eine sehr glatte Oberfläche. Beim elektrolytischen Beizen

werden das zu beizende Werkstück als Anode und Blei als Kathode in ein Säurebad eingebracht.

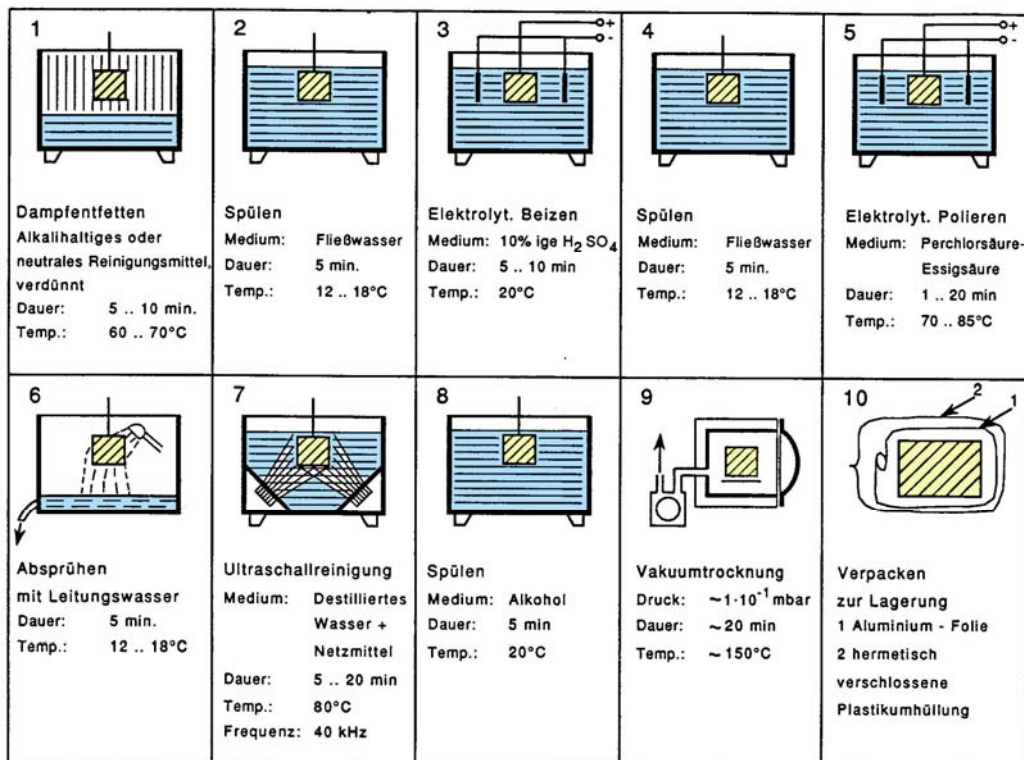


Abb.6: Verschiedene Verfahrensschritte zum gründlichen reinigen einer Edelmetalloberfläche [2]

2.3. Reinigung von technischen Gläsern und Keramiken:

Mechanisches Reinigen sollte vermieden werden, denn bereits kleine Haarrisse auf der Glasoberfläche können später, besonders bei plötzlichen Temperaturänderungen zu Sprüngen und Bruch führen.

Mäßig verschmutztes Glas wird am besten durch Waschen in Azeton gereinigt oder in handelsüblichen mild alkalischen Reinigern oder ähnlichen wässrigen Lösungen. Als Nachbehandlung empfiehlt sich: Spülen mit destilliertem Wasser oder in warmer staubfreier Luft.

Bei starker Verschmutzung hilft Waschen in Chromschwefelsäure mit Nachspülen in kochendem, destilliertem Wasser, Spülen in Alkohol und Trocknen im Luftstrom. Häufig angewendet wird Waschen in 2%iger Flußsäure, wobei jedoch auf den Angriff der Oberfläche zu achten ist.

Beim Reinigen von Keramiken ist die meist größere Rauigkeit der keramischen Oberflächen zu berücksichtigen. Keramische Oberflächen können auch durch Abstrahlen gesäubert werden. Organische Verunreinigungen lassen sich durch Erhitzen der Keramik im Luftofen auf 800° bis 1000°C entfernen.

In jedem Fall ist jede Berührung der gereinigten Teile mit bloßen Fingern unbedingt zu vermeiden.

2.4. Reinigung gummiartiger Werkstoffe:

Die in der Vakuumtechnik am häufigsten eingesetzten Elastomere werden zur Reinigung der Oberflächen in wässrigen Reinigern gewaschen. Als Nachbehandlung empfiehlt sich ein trocknen im warmen Luftstrom (80°C oder höher, je nach Werkstoff), möglichst unmittelbar vor dem Einbau in die Vakuumapparatur.

2.5. Reinigen von Gasen:

Solange die verwendeten Gase (Ar, N₂, O₂, H₂) nur in kleinen Mengen verwendet werden ist die Qualität spektralrein ausreichend und erfordert keine weiter Reinigung. Allerdings ist darauf zu achten, dass diese Gase beim Einlassen in die Vakuumkammer nicht verunreinigt werden. Sobald Gase größeren Mengen verwendet werden (z.B. Spülgase, Schutzgase) ist es wirtschaftlicher, die üblichen Handelsqualitäten zu verwenden und diese gegebenenfalls vor dem Einlassen zu reinigen. Die entsprechenden Reinigungsprozeduren sind der Spezialliteratur zu entnehmen. Luft wird häufig als

trockene Luft benötigt (Vorlagen mit geeignetem Trockenmittel). Edelgase lassen sich von chemisch aktiven Verunreinigungen durch GE-Getter befreien.

2.6. Entgasen durch Ausheizen:

Oft bilden sich unmittelbar nach dem Reinigen der Oberfläche gas- oder dampfförmige Adsorptionsschichten auf dieser, die im Vakuum bei Raumtemperatur meist sehr langsam desorbieren und daher störend sind. Zur raschen Entfernung solcher Adsorptionsschichten und zur Verringerung des Fremdgasgehaltes der Feststoffe müssen diese entgast werden, was durch Temperaturerhöhung unter Vakuum erfolgt. Um zu möglichst kurzen Entgasungszeiten zu kommen wählt man die Entgasungstemperatur so hoch wie möglich.

Handelt es sich um das Ausheizen einer ganzen Vakuumapparatur (Rezipient) oder eines Teiles davon in situ, so sind die baulichen Gegebenheiten vor allem mit Rücksicht auf die Art der Flansch- und Ventildichtungen und die beim Ausheizen auftretenden mechanischen Spannungen zu beachten. Das führt dazu, dass die üblichen Ausheiztemperaturen verhältnismäßig niedrig sind, im Bereich von 400 bis 450°C und darunter, was oft beträchtliche Ausheizzeiten erfordern kann.

2.7. Reinigen mittels Glimmentladung:

Extrem saubere innere Oberflächen von Vakuumkammern lassen sich durch in situ Behandlung mit einer Glimmentladung erzielen. Dieses Verfahren wird insbesondere bei Systemen angewandt, in denen extrem niedrige UHV-Drücke hergestellt und aufrecht erhalten werden sollen. Als Prozessgase werden vor allem H₂, Ar und Ar/O₂ verwendet [7].

3. Beschichtung von Schaugläsern:

Zur Vermeidung der Beschichtung von Schaugläsern existieren unterschiedliche Konzepte. Da man üblicherweise das Substrat und die Quelle sehen will, ist ein Mitbeschichten kaum zu verhindern. Lässt sich die Position des Schauglases frei wählen, so sollte man es möglichst tief legen, um dem Dampfkegel der Quelle zu entgehen, und über einen Stutzen anschließen, um Sichtlinien Beschichtung zu minimieren. Dennoch ist eine Beschichtung, auch aufgrund der Streuung des Bedampfungsmaterials bei höheren Drücken, nie auszuschließen. Dies passiert vor allem bei Materialien mit niedrigen Verdampfungstemperaturen (z.B. Zinn, Zink).

Schaugläser lassen sich wie folgt schützen:

- Vorsetzen einer Glasscheibe von innen – kann bei starker Beschichtung ausgetauscht werden
- Folien von innen anbringen – Nachteil ist starkes Ausgasen
- Schwenkblende vor dem Fenster, um diese nur bei Bedarf kurz zu öffnen
- Sonderfenster mit integrierter Folienaufwicklung (teuer, kompliziert)
- Periskop-Prinzip: Einige Glasstreifen (z.B. gewöhnliche Objektträger) werden übereinander im 45° Winkel in einen Rahmen eingebaut. Die Gläser beschichten zwar und werden dadurch spiegelnd, aber durch die Strahlumlenkung hat man weiterhin Einblick. Sind sie zu stark beschichtet, tauscht man sie aus. Vorteil: billig und Hochvakuum kompatibel

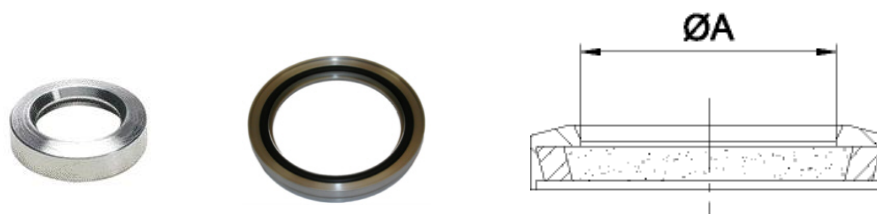


Abb.7: Verschiedene Varianten von Schaugläsern mit austauschbaren Scheiben (z.B. Aluminiumrahmen mit Borosilikat-Glas)

4. Reinigungsanlagen und Materialien:

Verfahren zur Reinigung von Metalloberflächen, bei dem mit Druckluft feiner Quarzsand aus einer Düse auf die Oberfläche gestrahlt wird, um Deckschichten und Verschmutzungen zu entfernen.

4.1. Strahlmittel:

Als Strahlmittel für das Reinigungsstrahlen von Metallen werden z.B. eingesetzt:

	<p>Edelstrahlkorund: Empfohlener Strahldruck: 1-4 bar Kornform: scharfkantig, Schüttdichte: 1,5-2,1 kg/dm³, Härte: 9 mohs Körnung: 50µm bis-2mm; je nach Körnung sehr feiner bis extrem rauer Haftuntergrund Aufgaben: Strahlaufgaben, die Fe-Strahlmittel wegen der damit verbundenen Rost- und Magnetisierungsgefahr nicht zulassen und für Werkstücke von extrem hoher Härte</p>
	<p>Glaskugeln, Mikrostrahlperlen: Empfohlener Strahldruck: 1-4 bar Kornform: kugelig, Schüttdichte: 1,6 kg/dm³, Härte: 6,8 mohs Körnung: 40µm 400µm; glatte, matt glänzende Oberfläche Aufgaben: Schonendes Reinigen empfindlicher Oberflächen (Formen, Werkzeuge, Motorenteile, Turbinenflügel), Verdichten von NE-Metall-Oberflächen, Oberflächenfinish von Metall- und Glaswerkstücken, Mattieren von Edelstahl</p>
	<p>Keramikkugeln: Empfohlener Strahldruck: 1-4 bar Kornform: kugelig, Schüttdichte: 2,3 kg/dm³ Körnung: 10µm 500µm; glatte, matt glänzende Oberfläche Aufgaben: Schonendes Reinigen empfindlicher Oberflächen (Formen, Werkzeuge, Motorenteile, Turbinenflügel), Verdichten von Metall-Oberflächen, Oberflächenfinish</p>
	<p>Allround Strahlmittel (Mischkorund, Normalkorund: Empfohlener Strahldruck: 2-10 bar Kornform: kantig, Schüttdichte: 1,6 kg/dm³ Körnung: 10µm 500µm; fein rauer Haftungsgrund Aufgaben: Reinigungsstrahlen, Raustrahlen, Mattieren</p>
	<p>Granatsand: Empfohlener Strahldruck: 6-10 bar Kornform: kantig, Schüttdichte: 4,1 kg/dm³, Härte: 7 mohs Körnung: 20µm 600µm; rauer Haftungsgrund</p>
	<p>Schalengranulat, Dry Strip: Empfohlener Strahldruck: 1-4 bar Kornform: kantig, Körnung: 100µm 1,7mm Aufgabe: Schonendes Reinigen, Entgraten empfindlicher Oberflächen, Formenreinigung, Reinigen von Extrudierwerkzeugen in der Kunststoffverarbeitung, Entlacken, Entgraten von Kunststoffteilen,</p>

4.2. Strahlanlagen, Bauteile und Zubehör:

Injektorstrahlen: Der Injektor arbeitet nach dem System einer Venturidüse. Das Strahlmittel wird aus einem Behälter gesaugt, über die Düse auf das Werkstück gebracht und zum Schluss über s.g. Steigsichter gereinigt. Das Strahlmittel befindet sich ständig im Umlauf. Verbrauchtes Strahlmittel wird ersetzt, in dem neues Strahlmittel nachgefüllt wird.

Injektorstrahlen mit Vorbeschleunigung: Injektorstrahlen mit einer zusätzlichen Venturidüse am s.g. Ablaufbecher zur Beschleunigung des Strahlmittelflusses. Durch eine Standardstrahlpistole wird das Strahlmittel angesaugt und dabei der Materialfluss durch die untere, einstellbare Venturidüse unterstützt. Es wird, wie es der Strahlfachmann ausdrückt, ein Husten der Strahlpistole verhindert. Der Vorteil dieses Systems besteht darin, dass ohne Installation eines Drucktanks die Strahlleistung wesentlich erhöht werden kann.

Druckstrahlen

Beim Druckstrahlen kommen die gleichen Strahlpistolen wie bei dem Injektorstrahlen zum Einsatz. Das Strahlmittel wird jedoch in einem Druckbehälter gelagert, der über ein oberes Ventil geschlossen wird, so dass nach dem Einfüllen ein Druckaufbau erfolgen kann. Über ein unten angebrachtes Dosierventil wird eine einstellbare Menge Strahlmittel mit hohem Druck dem Werkstück zugeführt. Durch die hohen Drücke wird die Strahl- und Entgratleistung stark erhöht. Deshalb wird dieses Verfahren bei Metall-Teilen für das Kugelstrahlen, auch "Shot-peening" genannt, eingesetzt. Wird ein kontinuierlicher Lauf ohne Unterbruch verlangt, dann werden je nach Strahlmittelmenge mehrere Druckbehälter eingesetzt.

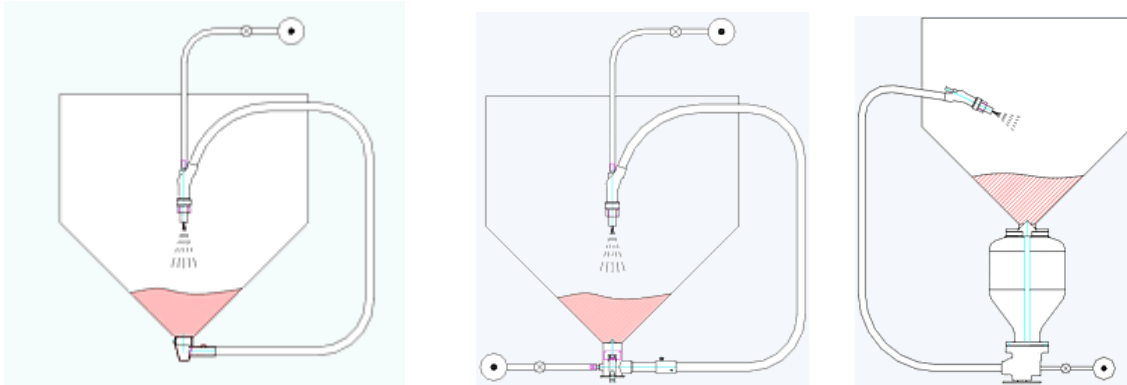


Abb.8: links: Injektorstrahlen, mitte: Injektorstrahlen mit Vorbeschleunigung, rechts: Druckstrahlen (Fa. Rösler, CH)

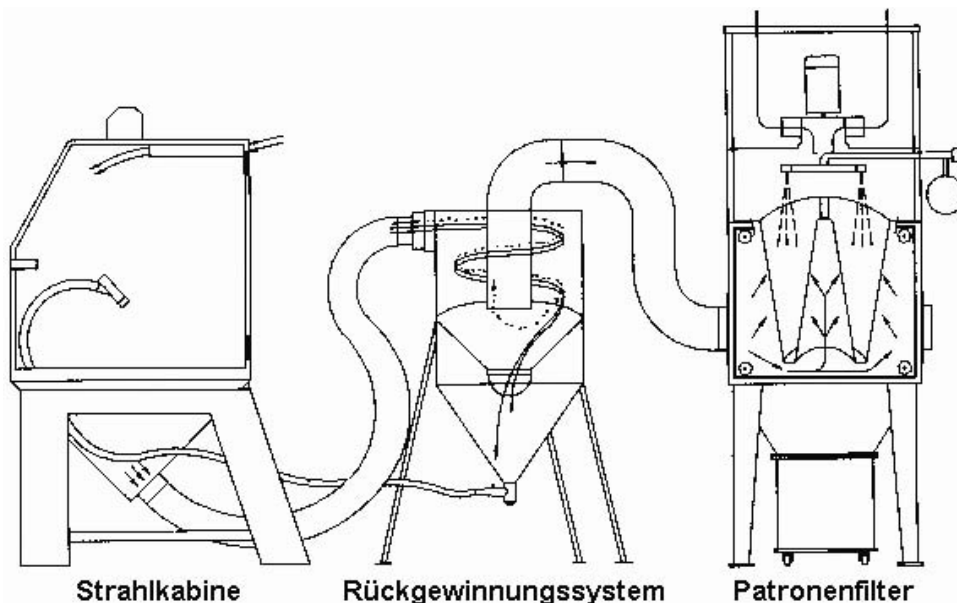


Abb.9: Prinzip eines Strahlsystems

- Die Strahlkabine - das Strahlgut wird beim Arbeiten pneumatisch in das Rückgewinnungssystem gefördert, dadurch haben Sie freie Sicht auf das zu bearbeitende Werkstück und immer gleichbleibende Strahlqualität!
- Das Rückgewinnungssystem mit Vorratsbehälter - nur gereinigtes, einsatzfähiges Strahlmittel bleibt im Strahlkreislauf, das bedeutet gleichbleibende Qualität bei ergonomischer Ausnutzung des Strahlmittels!
- Der Patronenfilter - hat eine automatische Abreinigung und ist dadurch sehr wartungsarm, Sie leeren lediglich ab und zu den Staubsammelbehälter!

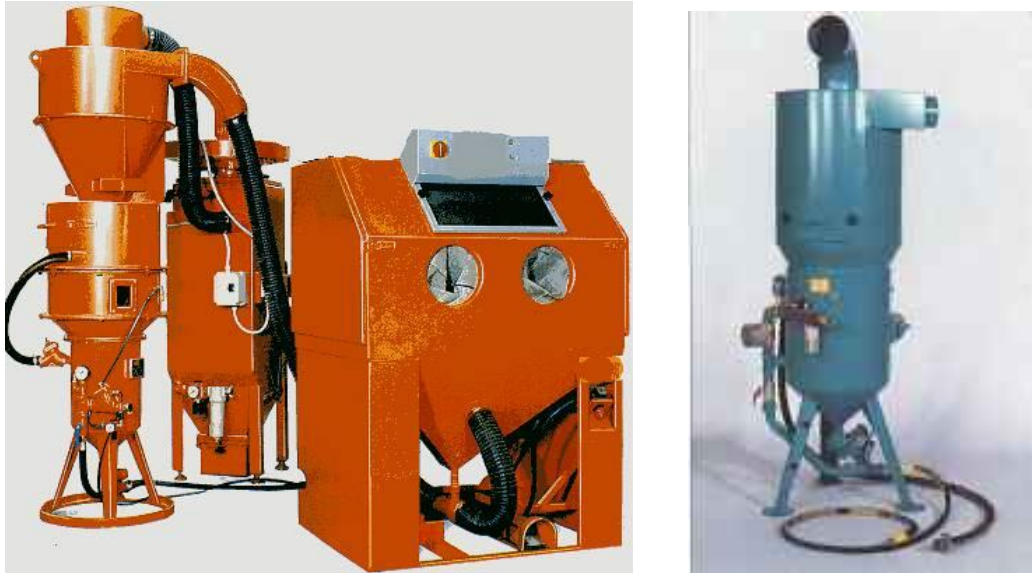


Abb.10: Links: Strahlkabine mit Hochleistungs-Druckstrahlurm (Fa. Ruby, A): Im untergebautem Druckstrahlgebläse wird das beschleunigte Strahlmittel-Luftgemisch (einstellbar) über einen Strahlschlauch zur Strahldüse in der Strahlkabine befördert (Starten und Abstellen des Arbeitsvorganges über ein Fußpedal). Das verwendete Strahlmittel fällt in den Strahlmitteltrichter der Strahlkabine und wird durch den Unterdruck der Staubfilteranlage über einen Strahlmittelförderschlauch in das Strahlmittelzyklon oberhalb des Druckstrahlgebläses befördert.

Rechts: Rückgewinnungssystem (Fa. MHG Strahlanlagen GmbH)



Abb.11: Handstrahlkabinen (Fa. MHG Strahlanlagen GmbH, D): Beispielhafte Ausführung: Arbeitsbereich: Breite x Tiefe x Höhe = 1900 x 1860 x 1480 mm, zwei seitliche Türen, Rückgewinnungssystem, abnutzresistente Handschuhe, Arbeitsraumbeleuchtung, Sichtfenster

Gute Strahlresultate sind wesentlich vom Luftdruck und der Luftmenge an der Strahldüse abhängig. Deshalb ist die Druckluftversorgung besonders wichtig. Bei Stahlblechen werden die besten Resultate

mit einem Luftdruck von 1-4 bar, bei Stahlkonstruktionen von 6-7 bar erreicht. Die Luftmenge an der Strahldüse ist ebenfalls von großer Bedeutung.

Um Druckverluste zu vermeiden, sollte der Kompressor so nah wie möglich am Strahlkessel aufgestellt werden. Die Leitungsquerschnitte der Luftschläuche sollen so groß wie möglich gewählt werden, um Druckabfall zu minimieren. Der Kompressor muss so aufgestellt werden, dass keine Strahlstäube angesaugt werden können.

Strahlmittelverbrauch per Stunde und Luftverbrauch in m ³ per Minute							
Düsenöffnung		Luftdruck an der Düse in bar					
Ø mm / inch	Werte	3,5	4,2	5,0	5,6	6,3	7,0
6,5 / 1/4"	m ³ Luft /min	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1	2,5
	Strahlmittel kg /h	122	142	161	185	204	239
	Erforderlicher Antrieb PS	10	12	14	15	16	18
8,0 / 5/16"	m ³ Luft /min	2,2	2,5	2,9	3,3	3,6	4,2
	Strahlmittel kg /h	213	243	275	305	336	409
	Erforderlicher Antrieb PS	18	20	22	25	28	30
9,5 / 3/8"	m ³ Luft /min	3,0	3,6	4,0	4,6	5,0	5,6
	Strahlmittel kg /h	303	348	393	436	478	545
	Erforderlicher Antrieb PS	24	28	32	36	39	44
11,0 / 7/16"	m ³ Luft /min	4,1	4,8	5,5	6,1	6,8	7,4
	Strahlmittel kg /h	407	469	535	596	522	750
	Erforderlicher Antrieb PS	33	38	44	49	54	57
12,5 / 1/2"	m ³ Luft /min	5,5	6,3	7,1	7,9	8,8	9,9
	Strahlmittel kg /h	527	607	687	764	844	1000
	Erforderlicher Antrieb PS	55	50	56	63	69	75



Abb.12: Venturi-Strahldüse: Durch die strömungsgünstige Form des Blaskanals ist die Austrittsgeschwindigkeit des Strahlmittel-Luftgemisches ungefähr doppelt so hoch als bei der zylindrischen Ausführung
Strahlpistolen: Einsetzbar im Druckbereich von 1-10bar; Strahlmittelmenge kann dosiert werden; Korngrößen von 0,05mm bis 1,4mm; Durchmesser-Strahldüse: 4-6mm; Luftverbrauch: 185 bis 600 l/min



Mikrofeinstrahlgerät



Drehtisch



Injektordüsen



Schutzbrille



Gehörschutz



Schutzhaube

Abb.13: Diverses Strahlzubehör

4.3. Chemische Reinigungsmethoden:

Chemische Reinigungsmethoden können zum Entfernen von Oberflächenmaterial (Verunreinigungen) eingesetzt werden und sind eine nützliche Technik um eine definierte (bekannte) Oberflächenstruktur einzustellen. Chemische Reinigungsverfahren entfernen Oberflächenschichten wie z.B. Oxide oder eliminieren gut haftende Schichten.

Automatische oder manuelle Reinigung von Metalloberflächen vor, zwischen und nach einzelnen Produktionsschritten mit dem Ziel, Fette, Öle und andere Verunreinigungen zu entfernen. Dabei kommen erdölbasierte Lösemittel, wässrig-tensidische Reinigungssysteme und Pflanzenölester zum Einsatz. Etwa 65% der bestehenden Reinigungsverfahren in Deutschland arbeiten mit wässrigen Reinigern, 25% mit CKW-Reinigern und etwa 10% mit nichthalogenierten KW-Reinigern und sonstigen Verfahren (z.B. Strahlen, Plasmareinigung).

Beispiel: Natronlauge:

Zur Reinigung von Öl- und Fettrückständen:

Konzentrierte Natronlauge ist eine sehr starke Lauge, die Haut und Augen verätzt. Steht sie längere Zeit an der Luft, nimmt sie Kohlenstoffdioxid aus der Luft auf und wandelt sich allmählich in Sodalösung um ($2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

4.4. Ultraschall Reinigung:

Ultraschall ist ein gründliches, schonendes und arbeitssparendes Reinigungsverfahren, das in vielen Bereichen einsetzbar ist. Ursprünglich aus der Wissenschaft und Medizin kommend, findet es durch größere und leistungsstärkere Geräte auch in der Industrie Anwendung.

Als Ultraschall werden Schwingungen bezeichnet, die oberhalb des für das menschliche Ohr hörbaren Bereichs (über 20 kHz) liegen. Diese Schwingungen erzeugen in Flüssigkeiten winzig kleine Vakuumbubblen, die in Sekundenbruchteilen entstehen und zusammenfallen. Beim Zusammenfallen (Implodieren) entstehen extrem hohe Flüssigkeitsbewegungen. Diese Bewegungen bewirken, dass Verschmutzungen am Werkstück entfernt werden.

Die starke Bewegung der Reinigungsflüssigkeit ermöglicht eine Säuberung an jeder Stelle des Werkstückes, die mit der Flüssigkeit bedeckt ist. Auch an solchen, die mit anderen Reinigungsarten nicht oder nur sehr aufwendig zu erreichen sind, z. B. enge Fugen, Bohrungen, Sacklöcher etc.

5. Praktische Beispiele aus dem industriellen Einsatz:

5.1. Aufdampfanlagen (konventionell, IAD)

- Anwendungsbereich: Herstellung von optische und dekorative Schichten
- Reinigung der Schutz- und Verkleidungsbleche von Vakuumanlagen nach 70 – 80 Chargen – entspricht etwa 30 μm Aufdampfung
- Verwendung von 2 Blechsätzen pro Anlage zum Tausch

Standardprozess: Nassstrahlen

- Material schonender
- Reduzierte Staubentwicklung
- Nach dem Strahlen: Trocknen der Bleche im Ofen
- Strahlgut: Gemisch Korund(1/3) und Glasperlen (2/3), Körnung 150 μm

Trockenstrahlen:

- Bei groben Verschmutzungen
- Z.B.: bei Sputterprozessen – Blenden, Anodenbleche
- Strahlgut: Korund, Körnung 1-2mm

Trockenstrahlen – feinkörnig

- Für Kleinteile (z.B. Bauteile der Ionenquelle)
- Einspannwerkzeuge, Substralthalterungen

Chemisch – Natronlauge:

- Speziell bei Al-Beschichtungsprozessen
- Stark verschmutzten Elektroden, Einspannwerkzeugen, Quellenblechen
- Nach der chemischen Behandlung eventuell noch mechanisches Strahlen

Auskleiden mit Al-Folie:

- Speziell bei heißen Prozessen
- Regelmäßiger Folientausch

5.2. Aufdampfanlagen (konventionell) und plasmaunterstützte PVD

- Anwendungsbereich: Herstellung von dielektrischen Schichten und Metallschichten für optische Anwendungen

Sandstrahlen:

- Material: feinsten Korund
- Anschließend Reinigung mit heißem Wasser
- Keine chemischen Reinigungsmethoden

Reinigungszyklen:

- Komplette Reinigung der Anlage:
 - sobald die Schichten an den wassergekühlten Blechen beginnen abzuplatzen
 - sobald sich die Pumpzeit unverträglich verlängert
- Teilreinigung (öfters): z.B. Strahlerabdeckungen, Anodenbleche, Schutzbleche im Bereich der Aufdampfquellen
- Kriterium für Reinigungsprozess: schlechte Saugleistung der Pumpen, Partikel, Abplatzende Schichten
- Sputteranlagen (Metallanlagen) werden seltener gereinigt – gutes shielding
- Aufdampfanlagen müssen häufiger gereinigt werden, da die gedampften Schichten eine schlechtere Haftung aufweisen
- Plasmaunterstützte PVD Anlagen: Konditionierung unbedingt erforderlich – metallisch blanke (elektrisch leitend) Anlage beeinflusst Plasma und Ionenverteilung – unterschiedliche physikalische Verhältnisse an den Substraten

Konditionierung der Anlage:

- Konditionierung durch Aufbringung einer 1 μm dicken SiO_2 Schicht bei Aufdampfanlagen
- Bei Sputteranlagen: längere Presputterzeit nach dem Reinigen

5.3. Sputteranlagen und plasmaunterstützte PVD

- Anwendungsbereich: Herstellung von dielektrischen Schichten und Metallschichten für optische Anwendungen

Sandstrahlen:

- Material: Glas Perlen
- Anschließend Reinigung Druckluft
- Chemischen Reinigung mit IPA oder Aceton

Reinigungszyklen:

- Abgestimmt auf die Produktionsline und die Produktionszyklen
- Anwendung der Reinigungsprozeduren auf alle Anlagen, Unterschiede bei speziellen Bauteilen (z.B. im Bereich der Sputtertargets oder e-Kanonen – müssen mehr geschützt bzw. gereinigt werden)

Effekte einer verschmutzten Anlage::

- Längere Pumpzeiten
- Kontamination der aufgedampften Schichten
- Schlechtere Prozessstabilität und Wiederholgenauigkeit

Konditionierung der Anlage:

- Bei frisch gereinigter Anlage: Einplanung einer längere Pumpzeit (24h) vor dem ersten Prozess
- Testprozess, Null-Charge

5.4. PVD - arc source process

- Anwendungsbereich: Herstellung von Hartstoffschichten, tribologischen Schichten, dekorativen Schichten

Reinigungsmethoden:

-

Reinigungszyklen:

- Komplettreinigung der Vakuumkammer etwa alle 3 bis 4 Wochen (abhängig vom Einsatz)
- Ca. 80 bis 100 Beschichtungszyklen zwischen 2 Reinigungsprozeduren

Effekte einer verschmutzten Anlage::

- Längere Pumpzeiten: saubere Anlage – ca. 30 bis 40 Minuten für $2 \cdot 10^{-5}$ mbar, verschmutzte Anlage – 50 Minuten und mehr
- Schlechtere Prozessstabilität und Wiederholgenauigkeit
- Verschlechterung der Schichteigenschaften (z.B. Adhäsion) bzw. der geforderten Schichtqualität

Konditionierung der Anlage:

- Bei frisch gereinigter Anlage: Einplanung einer längere Pumpzeit (24h) vor dem ersten Prozess
- Testprozess - Konditionierungszyklus

6. Problematik der Verunreinigung/Reinigung von PVD Anlagen:

Probleme durch Verunreinigung:

- Mit zunehmender Verschmutzung: Reduktion der Pumpleistung – längere Pumpzeiten
- Dielektrische Belegung: Auswirkungen auf Prozess und Plasma (Änderung der elektrischen Umgebung), Änderung der Ionenstromverteilung, Änderung der Plasmaeigenschaften (Ionendichte, Ionenenergie, Ionenströme, Potentiale)
- Abplatzen der aufgedampften Schichten von den Schutzblechen
- Instabilitäten in den Quellen: Aufdampfquellen, Ionen- und Plasmaquellen
- Schichtqualität ist nicht mehr gewährleistet

Probleme mit frisch gereinigten Anlagen:

- Vor allem bei dielektrischen Prozessen: Elektrisch leitfähige Umgebung durch gereinigte Bleche – ändert das Prozessverhalten in Ionen- und Plasma unterstützten Prozessen - Notwendigkeit einer Probecharge: ca. 500nm, damit wieder eine dielektrische Belegung vorhanden ist
- Beispiel: Energieverteilung der Ionen im Ar-Plasma einer APS-Anlage (Leybold System)

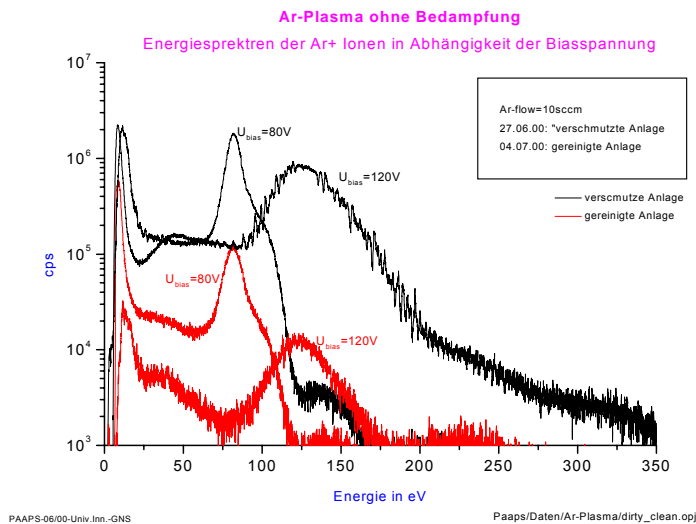


Abb.14: Unterschiede in der Ionenenergieverteilung (Ar⁺) eines APS-Systems (Leybold) für einen dielektrisch belegten und einen frisch gereinigten (elektrisch leitend) Vakuumrezipienten

7. Literatur und Referenzen:

- [1] Ralf Reuschling, Konzepte und Komponenten für Vakuum-Beschichtungsanlagen, Vakuum in Forschung und Praxis, Wiley-VCH, 2004
- [2] Wutz M., Adam H., Walcher W., Jousten K., Handbuch der Vakuumtechnik, 7.Aufl., Vieweg-Verlag, 2000
- [3] Halliday B.S., Cleaning materials and components for vacuum use, Vacuum 37, 587-591, 1987
- [4] Chambers A., et.al., Basic Vacuum Technology, Adam Hilger, Bristol and New York, 166p., 1989
- [5] Elsey R.J., Outgasing of vacuum materials, Vacuum 25, 299ff und 347ff, 1975
- [6] Erikson E.D., et.al., Vacuum outgasing of various Materials, J.Vac.Sci.Techn. A2, 206-210, 1984
- [7] Dylla H.F., Glow discharge techniques for conditioning high vacuum systems, J.Vac.Sci.Techn. A6(3), 1276-1287, 1988
- [8] Grunze M., et.al., Chemical cleaning of metal surfaces in vacuum systems by exposure to reactive gases, J.Vac.Sci.Techn. A6, 1266-1275, 1988

4. Charakterisierung von Ionen- und Plasma unterstützten PVD Verfahren

Georg N. Strauss¹, Stefan Schlichtherle¹, Hans K. Pulker²

¹ PhysTech Coating Technology GmbH, Kohlplatz 7, Innovationszentrum, A-6600 Pflach

Email: office@uibk.ac.at, Internet: www.phystech-coating.com

² University of Innsbruck, Institute of Ion Physics, Technikerstrasse 25, A-6020 Innsbruck

1. Einleitung

Unter Plasma versteht man ein gasförmiges Gemisch aus elektrisch geladenen Teilchen wie Ionen und Elektronen, Radikalen und unterschiedlich angeregten, elektrisch neutralen Atomen und Molekülen. Die freien Ladungsträger im Plasma - Elektronen und Ionen - bestimmen ganz wesentlich die Eigenschaften des Mediums Plasma [1]. Die wesentlichsten Kenngrößen eines Plasmas sind:

- Neutralteilchendichte n_n
- Ladungsträgerdichte n_i (Ionen) bzw. n_e (Elektronen)
- Identität der Neutralteilchen und Ionen
- Energieverteilung der Neutralteilchen, Ionen und Elektronen

Aufgabe der Plasmadiagnostik ist die Messung dieser Größen. Entsprechend der Vielfalt der Erscheinungsformen, bei denen sich die Plasmaparameter um viele Größenordnungen unterscheiden können, gibt es auch eine Vielzahl an experimentellen Methoden, die prinzipiell zur Verfügung stehen. Tabelle 1 zeigt einen Überblick über die verschiedenen Plasmatischen Typen und den Einsatzbereich einiger experimenteller Methoden zur Charakterisierung der Plasmen [2].

Diagnostikverfahren	Aktive Methoden	Passive Methoden
Sonden	Einfache Langmuirsonde	
	Doppelsonde	
	Magnetische Sonden	
Mikrowellendiagnostik	Interferometer	Bremsstrahlung
	Hohlraumresonatoren	Schwarzkörperstrahlung
	Faraday-Drehung	
Optische Diagnostik	Streuung	
	Interferometer	Linienstrahlung
	Streuung	Schwarzkörperstrahlung
Teilchenstrahldiagnostik	Resonanzfluoreszenz	Kalorimetrie
	Ladungstauschanalysatoren	Massenspektroskopie
		Teilchensammler
		Flugzeitspektroskopie

Die Plasmen, die in der Dünnschichttechnologie für verschiedene Zwecke (Ionenquellen, Magnetrons, Plasma-Ätzen, usw.) Verwendung finden, gehören vor allem zu den Niederdruckgasentladungen und sind nach Abb.1 gekennzeichnet durch Ladungsträgerdichten im Bereich: $10^8 < n_{e,i} < 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und mittlere Energien im Bereich: $0,3\text{eV} < E < 100 \text{ eV}$.

Zur Identifizierung der Neutralteilchen und Ionen bietet sich einerseits das Massenspektrometer an mit dem Vorteil einer einfachen Auswertung der Spektren, andererseits optische Spektroskopie (z.B. OES) bei einer mittleren Auflösung und dem Vorteil, dass das Plasma nicht gestört wird. Für die Messung der Energieverteilung der Neutralteilchen und Ionen kommt mit überschaubarem Aufwand nur eine Energieanalyse am Rand des Plasmas (z.B. an der Kathode oder in der Substratebene) mittels einer Kombination aus Massenspektrometer und elektrostatischem Spektrometer in Frage. Zur Bestimmung der Ladungsträgerdichten, Ionenstromdichten, Plasmapotentiale und der Energieverteilung der Elektronen werden vor allem elektrische Sonden wie Langmuir-Sonden und Faraday-Auffänger eingesetzt.

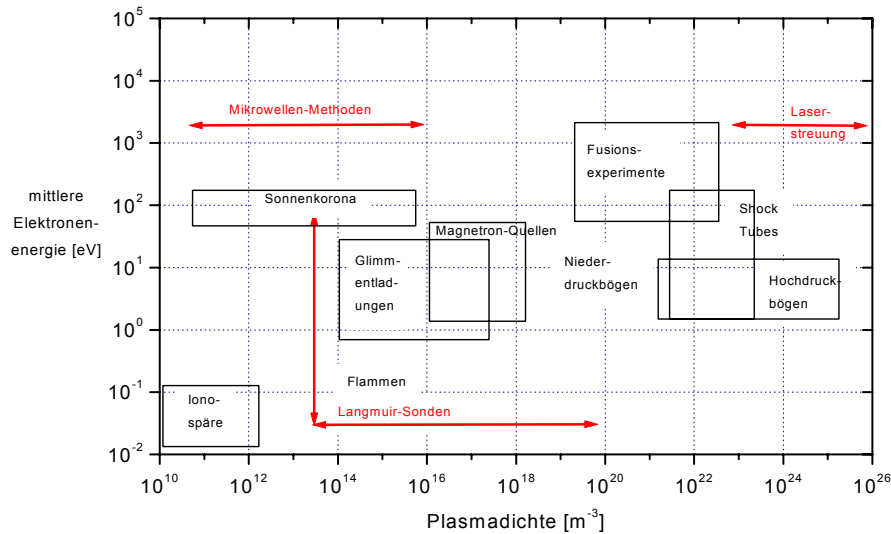


Abb.1: Übersicht über Plasmatyten und Diagnostikmethoden (aus J.A.Thornton, 1978 [2])

Neben den oben angegebenen Plasmakenngrößen spielen in der täglichen Praxis vor allem abgeleitete Größen für die Charakterisierung von Plasmen eine große Rolle. Mit den nachfolgend angegebenen Faustformeln für die mittlere freie Weglänge λ , der Debye Länge λ_D und dem Ionisierungsgrad α , kann die Größenordnung dieser sekundären Größen abgeschätzt werden [3, 4, 5].

Mittlere freie Weglänge λ : Statistisch die Strecke, die ein Teilchen im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt.

$$\lambda[\text{cm}] \cong \frac{5 \cdot 10^{-3}}{p[\text{mbar}]} \text{ für Ar bei } T=300\text{K}$$

Debye Länge λ_D : In einem Plasma existiert zwischen Elektronen und Ionen eine starke Kopplung. Nur in räumlichen Gebieten mit einer Ausdehnung $\sigma > \lambda_D$ kann ein Plasma existieren (es herrscht Quasi-Neutralität), in Gebieten mit einer Ausdehnung $\sigma < \lambda_D$ braucht kein Ladungsträgergleichgewicht zu herrschen.

$$\lambda_D[\text{cm}] \cong 7 \sqrt{\frac{T_e[\text{K}]}{n[\text{cm}^{-3}]}}$$

T_e = Elektronentemperatur: $T_e[\text{K}] \cong 10^4 E[\text{eV}]$, n = Ladungsträgerdichte

Ionisierungsgrad α : Verhältnis zwischen Ionen und Neutralteilchenanzahl

$$\alpha = \frac{N^+}{N}$$

2. Messmethoden der Plasmaanalytik

2.1. Elektrische Sonden:

Unter einer elektrischen Sonde (Langmuir-Sonde) versteht man eine Anordnung mit einer oder zwei metallischen Elektroden, die in das zu untersuchende Plasma eingeführt werden.

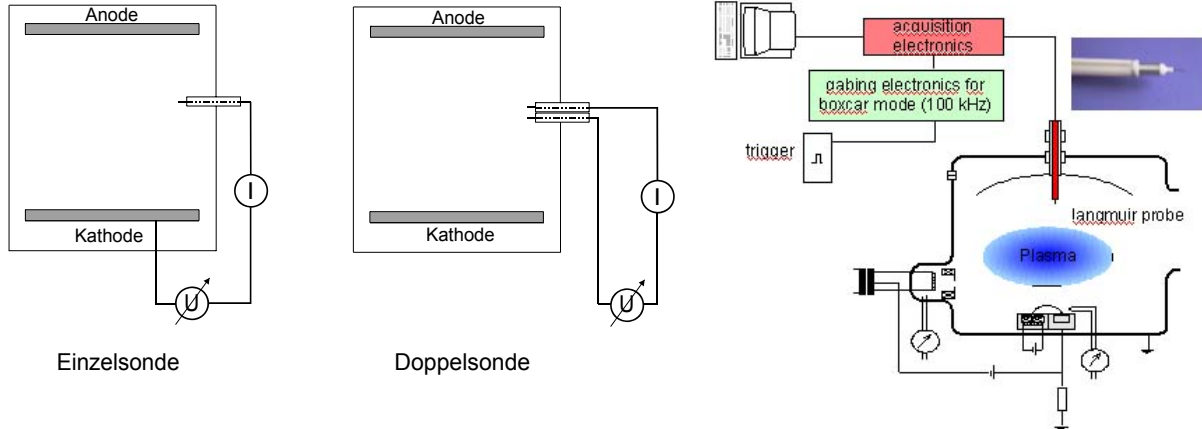


Abb.2.a: Sondaufbau und Messschaltung (links), schematischer Messaufbau (rechts)

Die Messtechnik besteht aus der Aufnahme und Auswertung der U/I Charakteristik des Plasmas, wie in Abb. 2.a gezeigt [3, 4]. Abb.2b zeigt schematisiert einen typischen Verlauf der U/I Charakteristik einer Einzelsonde, wobei sich phänomenologisch drei Bereiche definieren lassen.

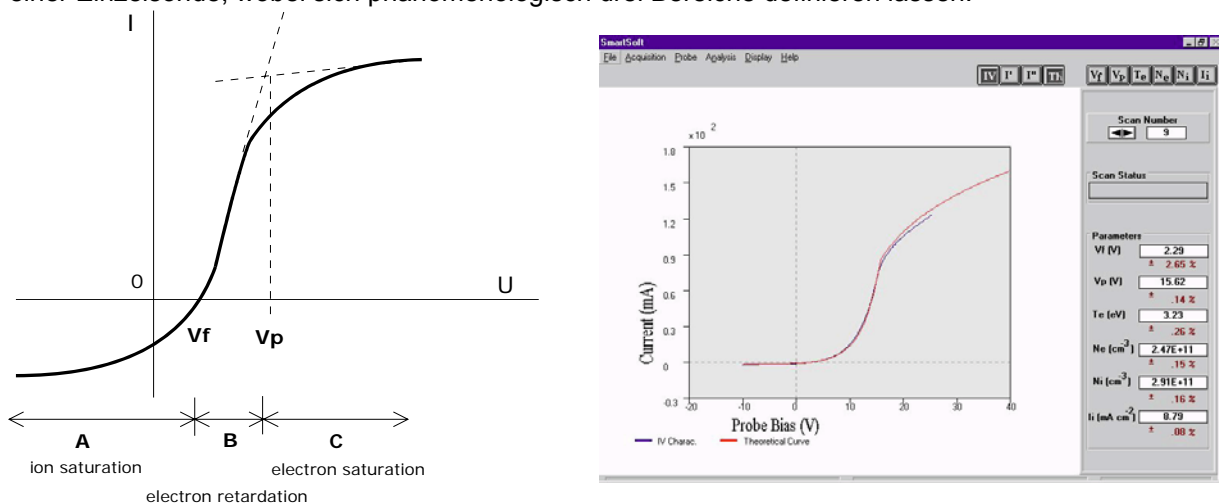


Abb.2.b.: Schematisierte Sondenkennlinie, I-U Kennlinie des Plasmas (links) und Beispiel einer realen Kennlinie mit den daraus gewonnenen Plasmeeigenschaften (rechts) (Langmuir System der Fa. Scientific Instruments)

Der Ionensättigungsbereich A, bei dem das Sondenpotential so stark negativ ist, dass alle Elektronen in der Umgebung der Sonde abgestoßen werden. Der Gemessene Strom ist ein reiner Ionenstrom, aus ihm lässt sich die lokale Ladungsträgerdichte bestimmen. Der Übergangsbereich B, indem es den energiereichsten Elektronen gelingt die Potentialbarriere der Sonde zu überwinden. Im Punkt F_1 ist der Elektronenstrom gleich dem Ionenstrom und der zugehörige Potentialwert wird mit „floating potential“ bezeichnet. Aus der Form der ansteigenden Flanke lässt sich die Elektronenenergieverteilung ableiten. Im Elektronensättigungsbereich C ist das Sondenpotential positiv gegenüber dem Plasmapotential, dementsprechend können alle Elektronen aus der Umgebung die Sonde erreichen. Das Plasmapotential kann durch die Extrapolation der Kurvenverläufe im Übergangsbereich und im Elektronensättigungsbereich bestimmt werden. Aus den gewonnenen Daten der U-I-Kennlinie lassen sich Plasmeeigenschaften wie z.B. Elektronen- und Ionendichte, Ionenstromdichte, Floating-Potential und Plasmapotential ableiten.

So einfach und leicht handhabbar die experimentelle Anordnung ist, so kompliziert ist die hinter der Auswertung der Charakteristik stehende Physik. Eine generelle Theorie, die auf jede Konstellation

anwendbar wäre und die, die gesuchten Zusammenhänge zwischen der U/I Charakteristik und den Plasmaparametern liefert, gibt es nicht. Statt dessen gibt es verschiedene Lösungsansätze für die verschiedenen Parameterbereiche.

2.2. Faraday Cup:

Als eine Sonderform der Sondendiagnostik könnte man die Ionenstrommessung mittels eines so genannten Faraday-Auffängers oder Faraday-Cups bezeichnen. Sie verwendet man zur experimentellen Bestimmung des Gesamtionenstromes I_i bzw. der Ionenstromdichte j_i und der auftretenden Teilchenenergien E_i . Einfache Faraday-Cups werden häufig in medizintechnischen Anlagen, die mit ionisierender Strahlung zu tun haben, verwendet. In der Plasmadiagnostik finden sie nur stark begrenzte Anwendung. Für die Beschichtungstechnik verwendet man zum Teil etwas aufwendigere Faraday-Cups [6], mit denen man energieselektiv messen kann und damit Aufschluss über die Energieverteilung der Ionen erhält. Ein möglicher Aufbau eines Faraday Cups ist in Abb. 3 dargestellt. Trifft auf der elektrisch leitenden Platte (Messelektrode) ein positives Ion auf, so wird ein Elektron von Masse zur Messelektrode gezogen, um mit dem Ion zu rekombinieren und die Spannung zwischen Messelektrode und Masse abzubauen.

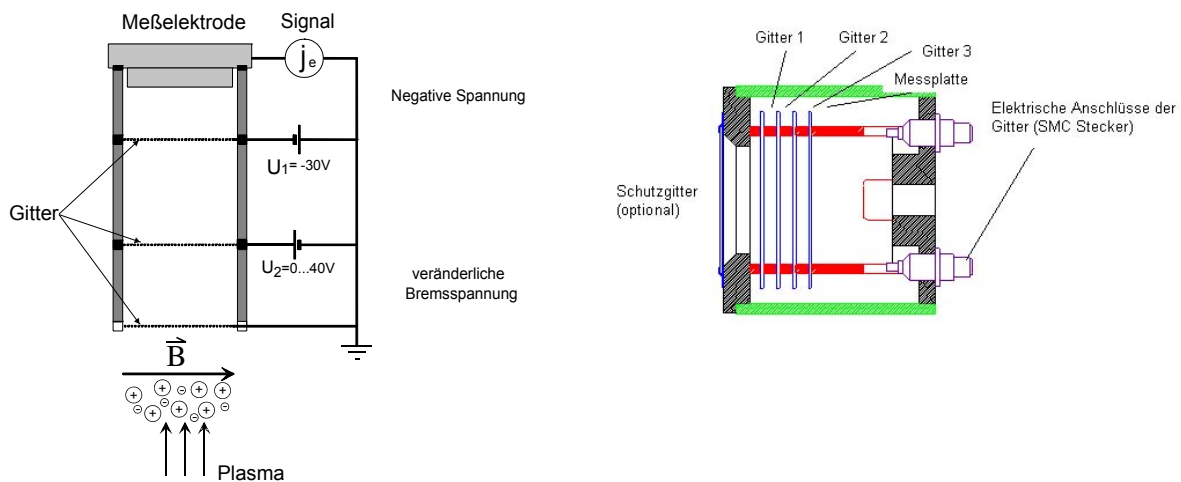


Abb.3.a.: Schematischer Aufbau eines Faraday Cup (MEDA System) [3]

Mit einem Amperemeter zwischen Masse und Messelektrode kann der Ionenstrom über den äquivalenten Elektronenstrom gemessen werden. Mit der in der Einfallsrichtung der Ionen definierten Fläche der Platte resultiert daraus die Ionenstromdichte.

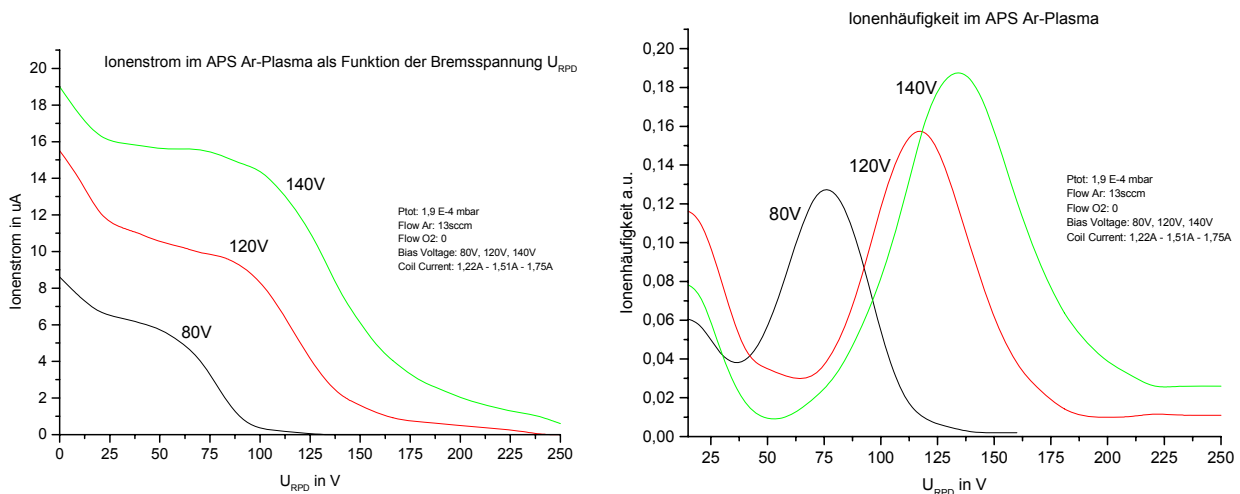


Abb.4: Abhängigkeit der Ionenströme (Bild links) und der Ionenhäufigkeit (Bild rechts) in Abhängigkeit von der Bias-Spannung in einem APS-Ar-Prozess. Trotz des einfachen Messprinzips und des einfach zu bedienenden Messsystems lassen sich zuverlässige, qualitative Aussagen über die Energieverteilung aller Ionen im Plasma treffen, wie sie sonst,

allerdings massenselektiv, nur mit sehr aufwendigen und teuren Messsystemen (wie z.B. Massenspektrometern) erzielt werden können [3].

2.3. Massenspektrometrie und elektrostatische Spektrometrie:

Massenspektroskopie mittels Quadrupol-Massenspektrometer ist eine ausgezeichnete Methode, Neutralteilchen, positive und negative Ionen aus Plasmen direkt nachzuweisen. Damit ist die Möglichkeit der Analytik während eines gesamten Prozessablaufes gegeben, wie z.B.:

- Evakuieren des Rezipienten – Analyse des Restgases, Lecksuche
- Einlass des Arbeitsgases – Analyse der Gaszusammensetzung, Regelung der Gaszusammensetzung
- Zünden des Plasmas – Analyse von Neutralteilchen, positiven und negativen Ionen aus dem Plasma während des Prozessablaufes
- Korrelation der gemessenen Plasmadaten mit den makroskopischen Schichteigenschaften
- Untersuchung von Langzeiteffekten bzw. Alterserscheinungen der Plasmaeinrichtung

Das Messverfahren zwingt allerdings zur Vorsicht bei der Interpretation der Messdaten. Die Messanordnung sieht nicht das eigentliche Plasma, sondern die durch sie selbst gestörte Umgebung. Die nachzuweisenden Teilchen müssen über eine Lochblende (Extraktionsblende) extrahiert werden. Diese stellt für das Plasma eine Elektrode dar, vor der sich eine Grenzschicht aufbaut, deren Eigenschaften völlig von den Plasmaeigenschaften abweichen können. Damit steht man vor einem ähnlichen Problem wie beim Einsatz elektrischer Sonden. In beiden Fällen muss darauf geachtet werden, daß die Störungen des Plasmas möglichst klein gehalten werden. Bei der Prozessanalyse in der Dünnschichttechnologie kann dieses Problem etwas umgangen werden, wenn am Rand des Plasmas - in der Substratebene - gemessen wird und so eine Analyse an der Stelle stattfindet, an der sich auch die Substrate, auf die die dünnen Schichten aufgebracht werden sollen, befinden. Ein prinzipieller Aufbau einer solchen Messeinrichtung zur Analyse des Plasmas in einem zur Dünnschichterzeugung verwendeten Ionenplattier-Prozess ist in Abb. 4 dargestellt.

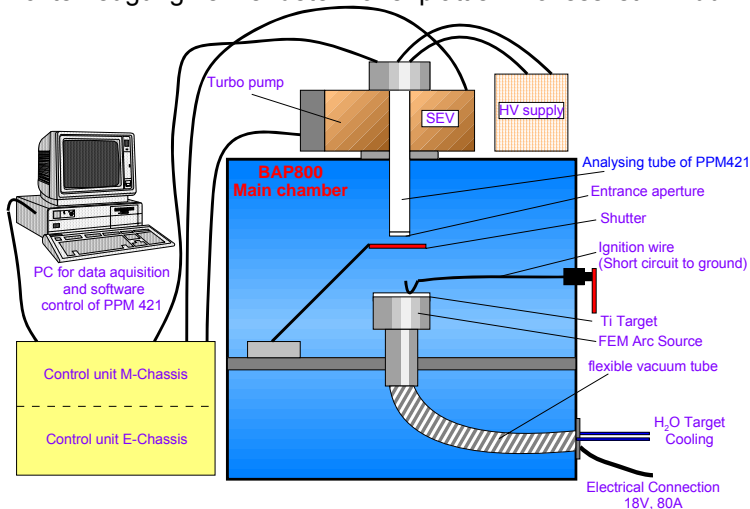


Abb.4: Experimenteller Aufbau zur Plasmaanalyse an einer Arc-Verdampfungsquelle mittels des Plasmamonitor PPM421 (Inficon)

Ein typisches Massenspektrum am Beispiel eines Ta₂O₅-RLVIP (reactive low voltage ion plating) Prozesses zeigt Abb.5.

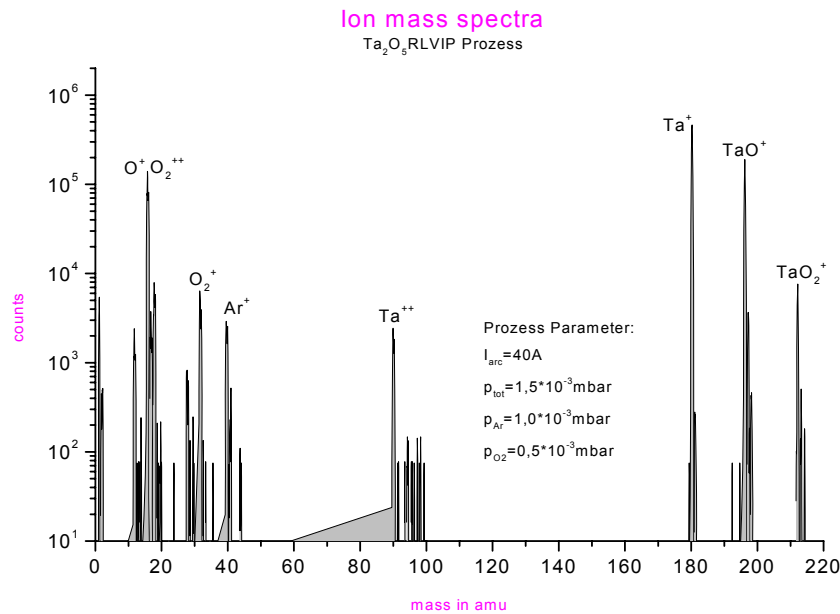


Abb.5: Typisches Massenspektrum am Beispiel eines Ta₂O₅-RLVIP (reactive low voltage ion plating) Prozesses

Massenspektrometer werden desweiteren im industriellen Einsatz neben den klassischen Anwendungen, wie Restgasanalyse und Lecksuche, auch als Prozessmonitor eingesetzt, um Produktionsanlagen zu qualifizieren und Fehlerquellen schon während der Prozessabläufe aufzudecken. Moderne Prozessmonitore zeichnen sich durch einen hohen Automatisierungsgrad und eine ausgereifte Alarmgenerierung aus, die ein aktives Eingreifen in den Produktionsablauf erlaubt. Eine integrierte statistische Auswertung, eine Vernetzung zu Produktions- und Anlagencomputern bei sehr einfacher Bedienung über Messrezepte sind weitere Voraussetzungen, die den erfolgreichen Einsatz von Prozessmonitoren zur Erhöhung der Produktionsausbeute ermöglicht [7].

Um zusätzlich zur Massenspektroskopie auch eine Analyse der Energieverteilung der unterschiedlichen Spezies im Plasma durchführen zu können, wird vor dem Quadrupolfilter ein elektrostatisches Energiefilter eingeschaltet. Dabei werden Ionen und Neutralteilchen (Moleküle, Radikale) bezüglich ihrer Energieverteilung analysiert, die mittels einer Einlassblende z.B. aus einem Sputterplasma entnommen werden (Abb.6). Die Analyse beschränkt sich somit nicht auf die Masse der Teilchen, sondern erfasst auch deren Energie. Als Energieanalysator wird sehr oft ein Zylinderspiegelanalysator (CMR - Cylindrical Mirror Analyzer) verwendet.

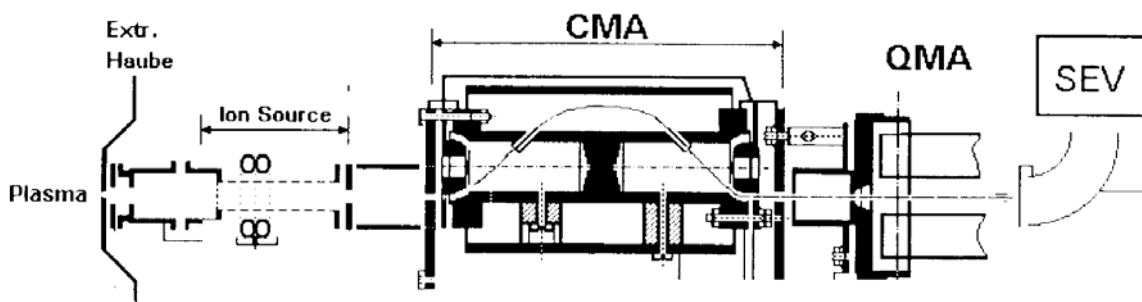


Abb.6: Prinzipschaltbild eines Quadrupolmassenfilters mit vorgeschaltetem Energiefilter
 CMA...zylindrischer Energieanalysator, QMA...Quadrupolmassenfilter,
 SEV ... Sekundärelektronenvervielfacher, Ion Source ... Nachionisation zur Detektion von
 Neutralen

Die Energieverteilung der Ionen in einem Ta₂O₅-RLVIP Prozess ist in Abb.7 dargestellt. Solche Messungen und Experimente stellen z.B. die Grundlage für die Korrelation zwischen den gemessenen Plasmadaten (Ionenarten, Energieverteilung) und den erzielten makroskopischen Schichteigenschaften (Schichtbrechwert, intrinsische Spannungen, Dichte, opt. Verluste) dar [8, 9].

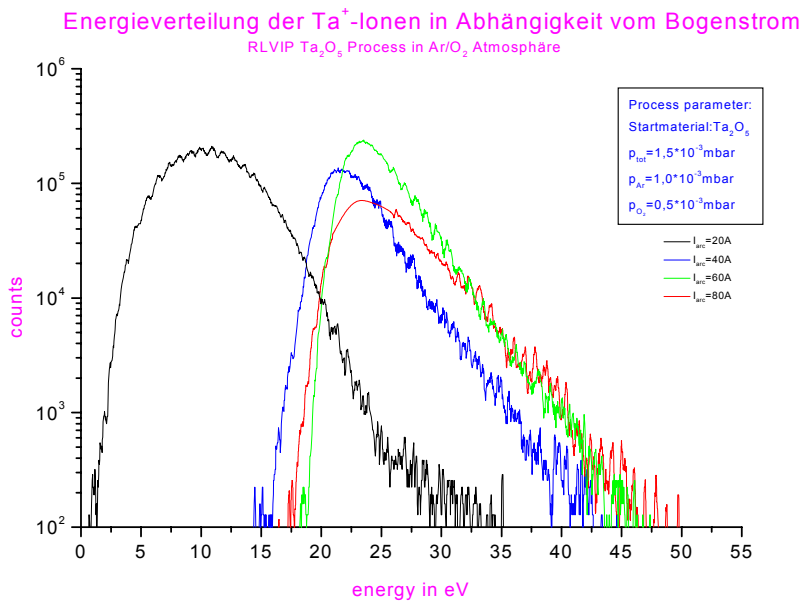


Abb.7: Energieverteilung der Ionen in einem Ta₂O₅-RLVIP Prozess

Im Vordergrund des Anwendungsbereiches der Massenspektrometrie steht die Analyse von Plasmaprozessen in der Dünnschichttechnologie zur Abscheidung, zum Abtragen und zum Modifizieren von Schichten bzw. Oberflächen.

2.4. Optische Spektrometrie:

Bei der optischen Emissionsspektroskopie (OES) wird die Tatsache, daß Plasmen leuchten ausgenutzt, um anhand der gemessenen Spektrallinien die im Plasma vorhandenen Neutralteilchen und Ionen zu identifizieren. Das vom zu untersuchenden Plasma emittierte Licht wird via Lichtleiter einem optischen Gittermonochromator zugeführt. Durch Beugung am Gitter wird das Licht spektral zerlegt, so daß am Austrittsspalt nur Licht einer Wellenlänge erscheint. Dieses fällt auf einen Photomultiplier, der einem der Lichtintensität proportionalen Strom liefert. Durch mechanisches Drehen des Gitters mit einem Motorantrieb kann das Emissionsspektrum des Plasmas aufgenommen werden (Abb.8). Für die Identifizierung der Licht emittierenden Teilchen im Plasma genügt eine Monochromator-Auflösung von 0,1nm bis 1nm. Signifikante Spektrallinien liegen allerdings nicht nur im sichtbaren Bereich, sondern gerade für viele in Sputter- und Ätzplasmen interessierenden Spezies im Ultravioletten. Der Spektralbereich der Nachweisordnung (Lichtleiter, Gitter, Photomultiplier) sollte deshalb zumindest den Bereich 200nm bis 800nm umfassen.

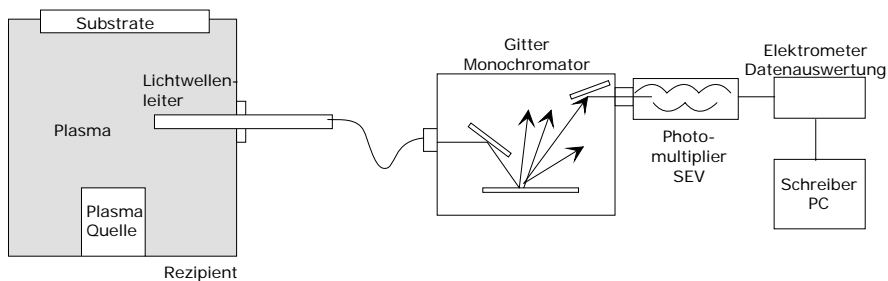


Abb.8: Beispiel einer OES-Messanordnung

Die von den Teilchen im Plasma emittierte Strahlung im sichtbaren und ultravioletten Bereich stammt von Übergängen aus elektronisch angeregten Zuständen in tiefer liegende Zustände. Besonders intensiv ist i.a. der Übergang vom 1. angeregten Zustand in den Grundzustand. Jedes Atom, Molekül, Ion, usw. hat genau definierte, das Teilchen charakterisierende Energieniveaus E . Dementsprechend sendet es beim Übergang von $E_1 - E_0$ eine charakteristische Linie mit der Frequenz $\nu_{10} = (E_1 - E_0)/h$ aus, anhand dessen es identifiziert werden kann.

Während die Interpretation der Hauptlinien i.a. einfach ist, ist eine Interpretation der Linien mit geringerer Intensität oder umgekehrt das Identifizieren von Plasmateilchen geringer Dichte angesichts der Fülle von Linien sehr schwierig. Völlig ausgeschlossen ist auf diese Weise, eine unbekannte Spezies zu finden, bzw. komplexe Moleküle zu detektieren, deren Emissionslinien in den einschlägigen Tabellenwerken nicht aufgeführt sind.

2.5. Mikrowellen-Messverfahren

Die aktive Diagnostik von Plasmen mit Hilfe elektromagnetischer Wellen beruht darauf, dass eingestrahlte Wellen in charakteristischer Weise von Plasmen beeinflusst werden. Zu den einfachen Wechselwirkungen gehört z.B. der Übergang von vollkommener Wellendurchlässigkeit zu totaler Wellenreflexion an einer Plasmaoberfläche oder die Dämpfung von Wellen beim Durchgang durch ein Plasma. Daneben gibt es auch verborgene Wechselwirkungen, wie z.B. die Veränderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Welle im Plasma durch die Dielektrizitätszahl des Plasmas, die Verdrängung von Feldern durch ein Plasma oder die Streuung von Wellen an Plasmen.

Im Prinzip zeigen elektromagnetische Wellen aller Frequenzen diese Wechselwirkungen mit Plasmen, doch ist sie für viele Plasmen gerade im Bereich der Mikrowellen besonders stark und daher gut messbar.

Die einfachsten Mikrowellendiagnostikverfahren sind Transmissions- und Reflexionsmessungen an Plasmen. Über ein Hohlleitersystem und eine Hornantenne werden Mikrowellen in das Plasma gestrahlt und hinter dem Plasma wieder aufgefangen, in einem Detektor gleichgerichtet und anschließend zur Anzeige gebracht [10].

Zusammenfassend lässt sich der Schluss ziehen, dass es kein ideales Diagnostikverfahren gibt. Langmuir-Sonden, Faraday-Cups, Massenspektrometrie und elektrostatische Energieanalyse, sowie OES machen sich nicht Konkurrenz, sondern ergänzen einander. Je nach Problem und zu untersuchenden Plasmotyp ist das eine oder andere Verfahren vorzuziehen bzw. ausschließlich möglich. Die Massenspektrometrie im speziellen kann als universelle Methode in prozesstechnischem Neuland bzw. zur Prozessanalyse in Betracht kommen oder bei neuen Fragestellungen in alten Prozessen.

3. Ausgewählte Ionen und Plasma unterstützte PVD Prozesse

3.1. Ionenplattieren (ion plating)

Das Ionenplattieren verbindet die Vorteile der konventionellen Aufdampftechnik mit jenen der Sputter – oder Zerstäubungstechnik. Dabei gelten bei Verdampfungsprozessen die hohen Depositionsraten als positiver Faktor, während bei der Zerstäubungstechnik die höheren Teilchenenergien (kinetische Energie der Teilchen und Ionen) genutzt werden. Bei Ionen handelt es sich meist um positiv geladene Atome oder Moleküle (negativ geladene Ionen spielen in der Beschichtungstechnik nur eine untergeordnete Rolle) die durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden können und sich durch die Einwirkung eines Magnetfeldes in ihrer Richtung beeinflussen lassen.

Die Erzeugung von Ionen wird meist durch unterschiedliche technische Plasmen erreicht. Plasma wird oft als vierter Aggregatzustand der Materie bezeichnet und umschreibt das Ensemble von geladenen Teilchen (Ionen+, Elektronen-) mit kollektivem Verhalten. Meist werden Plasmen durch eine Entladung erzeugt und je nach technischer Ausführung können unterschiedliche Plasmabeschichtungsverfahren und Ionenplattiersysteme klassifiziert werden.

Eine erste Ausführung des Ionenplattierens wurde bereits 1939 von Berghaus in Deutschland patentiert, wobei die praktikable Lösung 1963 von Mattox in den USA registriert wurde. [11]

Die Grundzüge des Ionenplattierens sind [12, 13, 14]:

- Die Kondensation der Dampfteilchen erfolgt auf einem mit negativem Potential beaufschlagten Substrat unter der ständigen Einwirkung von Ionen bei Drücken von 10^{-2} mbar bis 10^{-3} mbar.
- Dabei kann es sich um Ionen (geladene Teilchen) eines Arbeitsgases oder Reaktivgases, des Schichtmaterials dampfes oder um eine Mischung dieser drei handeln.
- Das Verhältnis von geladenen Teilchen zu Neutralteilchen (Ionisierungsgrad) ist für den Beschichtungsprozess ebenso bedeutsam wie deren, meist verschiedenen, kinetischen Energien.

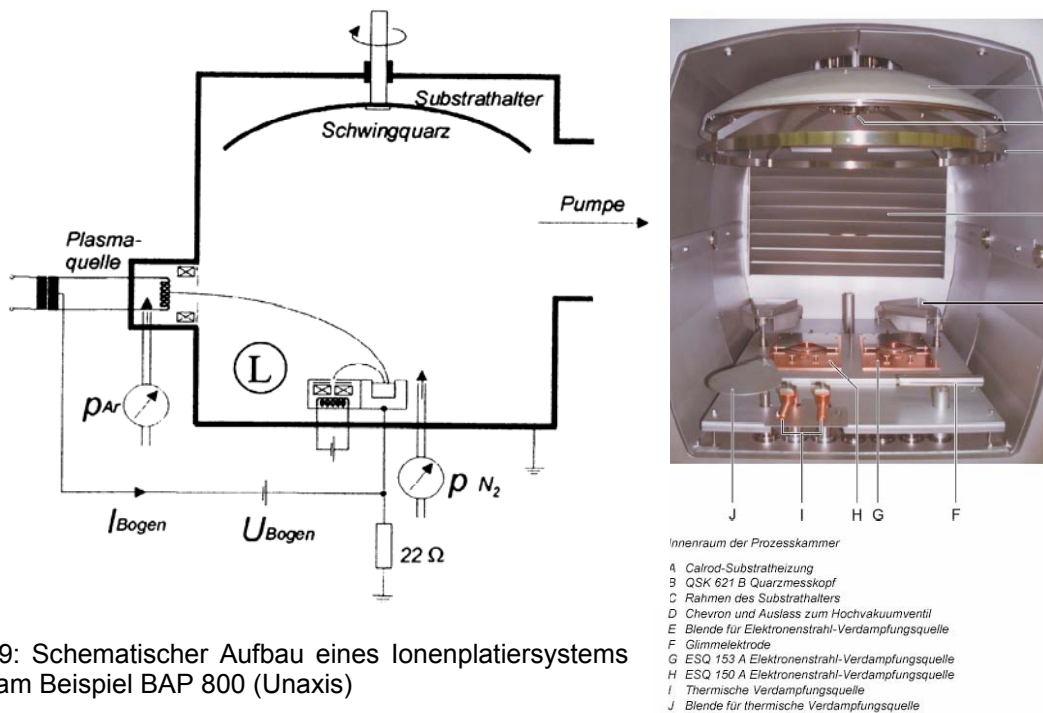


Abb.9: Schematischer Aufbau eines Ionenplattiersystems [14] am Beispiel BAP 800 (Unaxis)

Die Überführung des Beschichtungsmaterials in die Gasphase kann unterschiedlich erfolgen z. B. durch Verdampfen. Dabei bewegen sich sowohl Neutralteilchen als auch geladene Teilchen von der Beschichtungsquelle zum Substrat. Während dieser Transportphase sind folgende Ereignisse möglich:

- Elastische Stöße mit inerten und reaktiven Gasatomen und Ionen des Arbeitsgases
- Chemische Reaktionen mit den anwesenden meist angeregten reaktiven Atomen und Ionen im Gasraum oder am Substrat
- Ionisierungs- und Umladungsprozesse bei Kollisionen mit Ionen und Elektronenstoß

Ionisation, Anregung und elastische Stöße passieren verschieden wahrscheinlich abhängig von der jeweiligen kinetischen Energie der involvierten Teilchen in der Gasphase. Im weiteren führt dies zur Änderung der Geschwindigkeit, der Richtung und der chemischen Zusammensetzung der Partikel im Gasraum.

Viele chemische Verbindungen sind nicht in gewollter stöchiometrischer Form flüchtig, sodass die reaktionsfähigen Gase zu einer reaktiven Beschichtung genutzt werden können. Die chemische Reaktivität der Schichtteilchen in der Gasphase kann bei reaktiven Verfahren zur Abscheidung von Oxiden, Nitriden, Carbiden, Boriden und anderen Mischungen genutzt werden.

Die Anwesenheit eines Plasmas bzw. die der Ionen begünstigt den Ablauf von chemischen Reaktionen, wobei diese meist an der Substratoberfläche und eher selten in der Gasphase stattfinden. Der Ionisierungsgrad \square des Prozesses ist abhängig vom Beschichtungsmaterial, von der Verdampfungsquelle (Art der Überführung in die Gasphase, z.B. e-Kanonen), von den speziellen Ionisierungseinrichtungen (unterschiedliche technische Plasmen) und den Beschichtungsbedingungen (z.B.: Geometrie, Restgasdruck).

Die auf verschiedene Weise erzeugten positiven Ionen (Schichtmaterial-, Arbeitsgas- oder Reaktivgasionen) werden durch ein elektrisches Feld in Richtung Substrat beschleunigt.

Die Beschleunigung der positiv geladenen Teilchen erfolgt nicht gleichmäßig über den gesamten Gasraum, da die erzeugten Ladungsträger das zusätzlich angelegte elektrische Feld kompensieren. Der größte Zuwachs an kinetischer Energie für positiv geladene Teilchen erfolgt im Kathodendunkelraum. Auch Neutralteilchen können hohe kinetische Energien aufweisen. Diese können für kurze Zeit geladen sein und als solche eine Beschleunigung durch das E-Feld erfahren. Daraufhin wird durch Ladungstausch wieder ein neutrales Teilchen generiert - die kinetische Energie bleibt dabei größtenteils erhalten. Die kinetische Energie der Ionen liegt dabei, je nach System und angelegtem E-Feld zwischen 10eV-150eV.

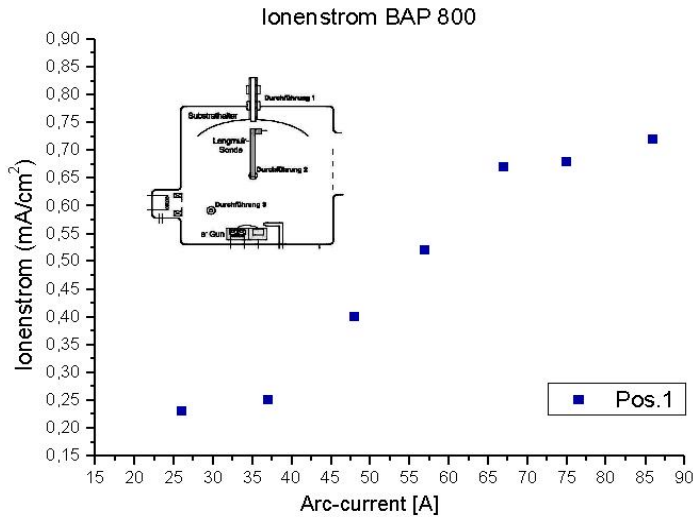


Abb.10: Abhängigkeit des Ionenstromes vom Bogenstrom im RLVIP Prozess (BAP800 Unaxis)

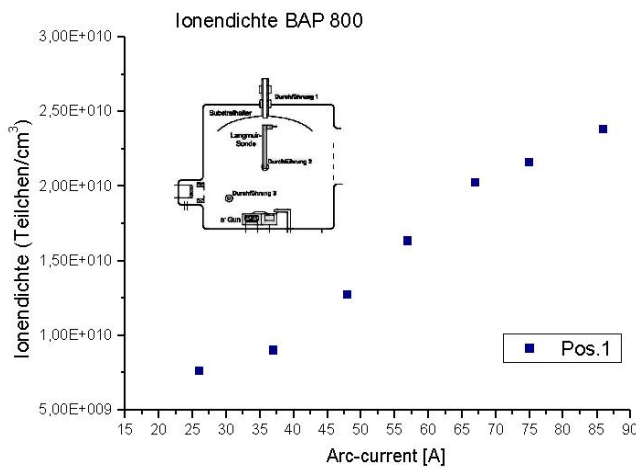


Abb.11: Abhängigkeit der Ionendichte vom Bogenstrom im RLVIP Prozess (BAP800 Unaxis)

Die kinetische Energie der bombardierenden Teilchen (Ionen, Neutralteilchen und Elektronen) wird am Substrat in Form von Wärme abgegeben. Dies kann zur Erwärmung des Substrats bis zu einigen hundert Grad führen. Ist die Energie der auftreffenden Teilchen zu groß treten Sputtereffekte (Zerstäubung von Oberflächenschichten am Substrat) auf. Teilweise ist dieser Effekt beim Ionenplattieren gewollt, um das Loslösen von wenig gebundenen Schichtteilchen zu initiieren und möglichst dichte Schichten zu erhalten. Jedoch müssen die Teilchenenergien für die fortschreitende Schichtbildung derart bemessen sein dass die Schichtkondensationsrate viel größer ist als die Zerstäubungsrate.

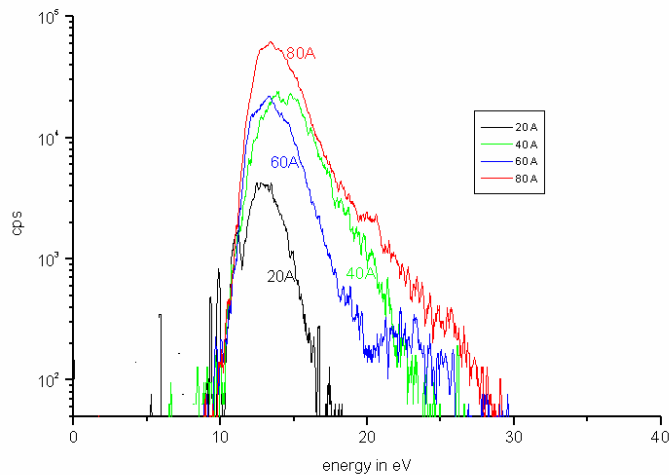


Abb.12: Energieverteilung der Ar+ Ionen beim TIN Prozess im RLVIP Prozess (BAP800 Unaxis)

3.2. Bogenverdampfung (arc source deposition)

Bei der Arc-Verdampfungstechnik bedient man sich einer Bogenentladung, die zwischen dem zu verdampfenden metallischen Material (Kathode) und einer Anode gezündet wird. Dieser Bogen erzeugt sich selbst über der Kathode freie Ladungsträger und einen höheren Partialdruck sodass auch unter Hochvakuum eine Bogenentladung aufrecht erhalten werden kann. Dabei bewegt sich der Bogen mehr oder weniger zufällig über die Kathodenoberfläche, mit einer Spotgeschwindigkeit von etwa 100m/s, wobei lokal ein hoher Energieeintrag in die Target-Oberfläche erfolgt. Dies führt lokal zur Sublimation des Kathoden – bzw. Schichtmaterials. Die Energiedichten sind in der Größenordnung von 10^{11} bis 10^{13} W/m².

Der Bereich des sogenannten Spots besteht aus flüssigen Metalltröpfchen, Metaldampf und erzeugten Metallionen. Die Kathode wird nur auf sehr kleinen Flächen in den schmelzflüssigen Zustand übergeführt und ist somit in jeder Lage als Verdampfungsquelle mit relativ hoher Beschichtungsrate zu betreiben. [15]

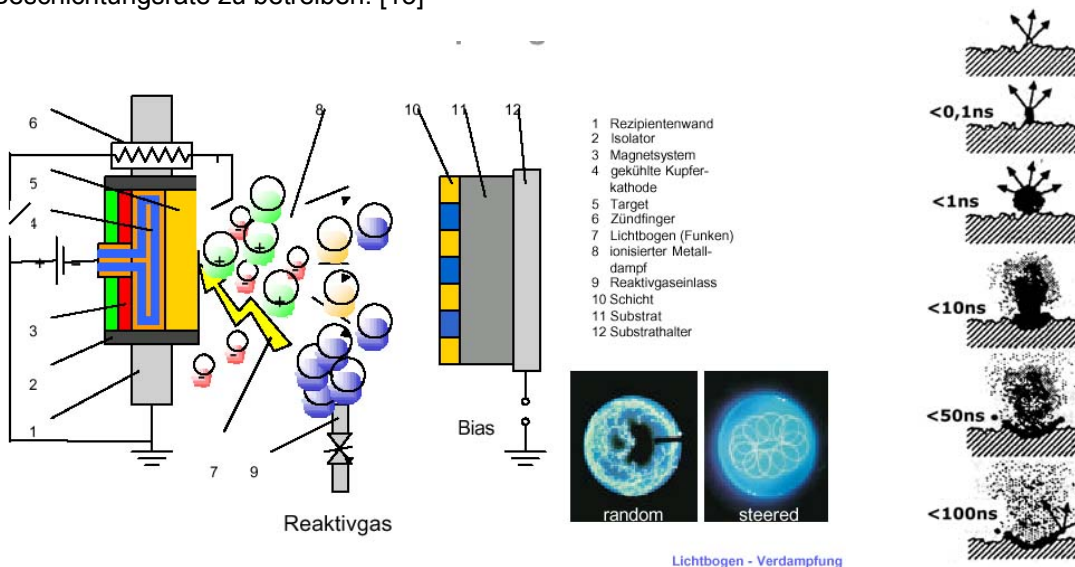


Abb.11: Prinzip einer Bogenverdampfung [15] (links) und des zeitlichen Verlaufs des Kathoden-Spots (rechts)

Die Ionisierung des Schichtmaterials (Dampfes) ist für die resultierenden Eigenschaften der aufwachsenden Schicht von großer Bedeutung. Für Schichtmaterialien mit hohem Dampfdruck liegen ca. 25% der Dampfteilchen in ionisiertem Zustand vor und für Materialien mit niedrigem Dampfdruck

zwischen 50%–100%. Daraus resultierend ist für eine reaktive Bogenentladung keine zusätzliche Ionisierungseinrichtung notwendig.

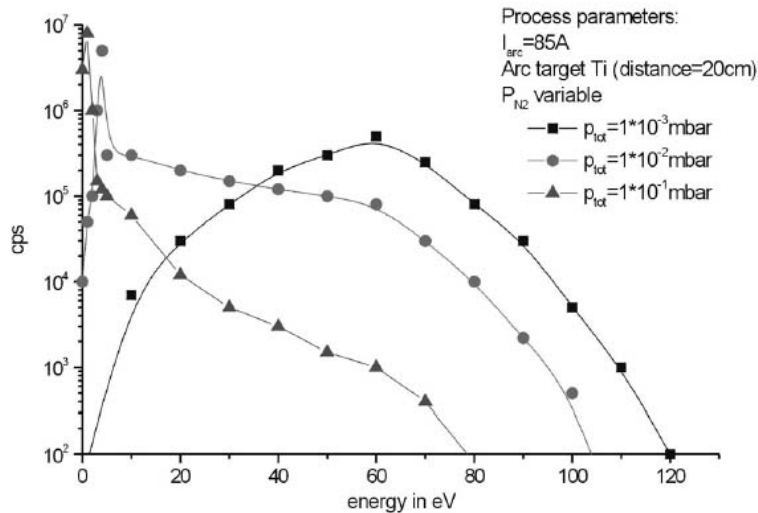


Abb.13: Energiespektren der Ti^+ Ionen in einem reaktiven TiN Arc Source Prozess mit konstantem Bogenstrom und unterschiedlichen N_2 -Gasdrücken. Bemerkenswert sind die relativ hohen kinetischen Energien (bis 80eV) der schichtbildenden Teilchen bei hohem Prozessdruck (10^{-1} mbar)

Typische Betriebsbedingungen liegen bei einer Bogenspannung von 15V-30V und einem Bogenstrom von 50A-150A. Anwendung finden Arc-Verdampferquellen bei Hartstoff-Beschichtungen, bei der Beschichtung von Werkzeugen und Maschinenteilen, sowie für Anwendungen im dekorativen Bereich [16].

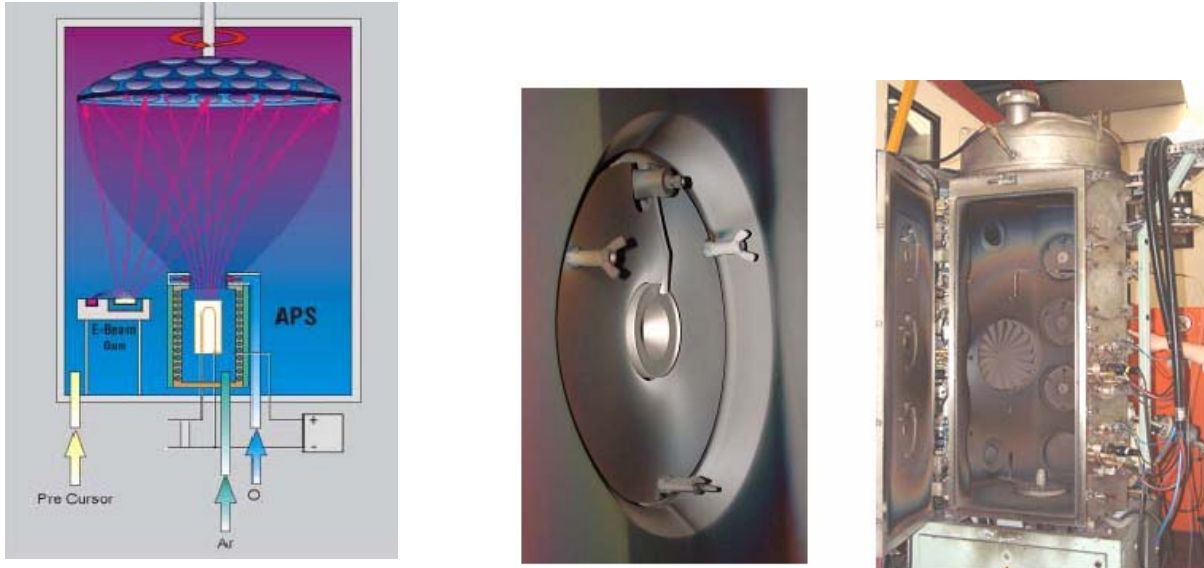


Abb.12: Nahaufnahme eines ARC-Source Targets (Ionbond, UK) (links) und Ausführung einer ARC-Beschichtungsanlage (rechts) (Ionbond, UK)

3.3. PIAD Verfahren (plasma ion assisted deposition)

Das Plasma-Ion-Assisted Deposition (PIAD) ist eine Prozessvariante, deren Basis eine besonders leistungsfähige Plasmaquelle, die Advanced Plasma Source (APS), darstellt. Die Quelle besteht aus einer zylindrischen Kathode (LaB_6), die von einer röhrenförmigen Anode umgeben ist [17]. Durch Anlegen einer Gleichspannung und gleichzeitigem Gaseinlass wird eine Glimmentladung gezündet. Dabei werden Elektronen durch ein von einer Spule erzeugtem axialem Magnetfeld an dem direktem Weg zur Anode gehindert. Sie werden auf Kreisbahnen gezwungen und ionisieren auf diese Weise effektiv das Entladungsgas. Über die Stirnseite der Quelle werden die Elektronen und Ionen extrahiert und zur Substratebene beschleunigt. Da die Quelle potentialfrei zur Anlagenmasse betrieben wird,

stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem die gleiche Anzahl positiver wie negativer Ladungsträger die Quelle verlassen, was eine Strahlneutralisation nicht nötig macht. Die Ionenenergien, festgelegt durch das sich einstellende Self-Bias-Potential liegen für einfach ionisierte Gasatome zwischen 30eV und 200eV. Die Biasspannung wird kontinuierlich gemessen und über die Veränderung der Plasmaimpedanz geregelt.

Mit Hilfe der APS können Ionenstromdichten von 300 bis 600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ auf Flächen von über 1m^2 erzielt werden. Als Verdampfungsquelle können Elektronenstrahlquellen, thermische Verdampfung oder direkte Abscheidung aus der Gasphase eingesetzt werden.

Die Anwendungen des PIAD Verfahrens erstrecken sich auf Schichtsysteme im optischen Bereich (fernere Infrarot bis UV). Durch die Wahl und Regelung der Ionenenergie über die Biasspannung lassen sich die Schichteigenschaften in einem weiten Bereich variieren und einstellen.

Abb.14: Schematischer Aufbau einer APS-Anlage (Leybold Optics GmbH) [17]

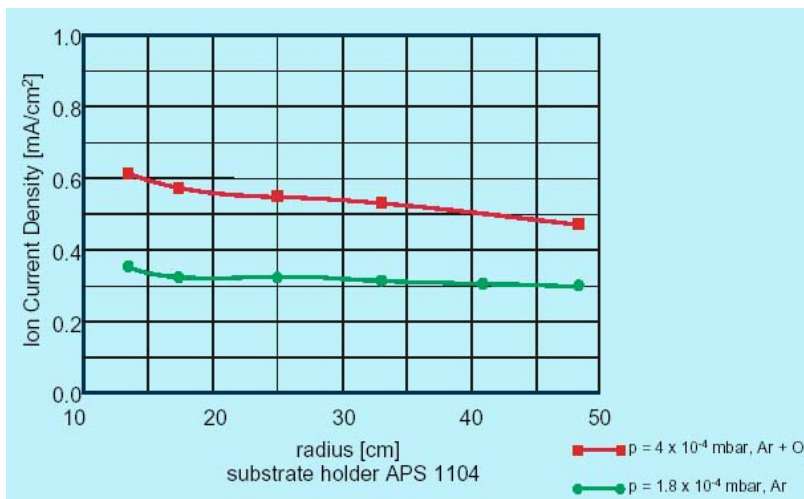


Abb.15: Verteilung der Ionenstromdichte über die Substratkalotte einer APS-Anlage (Leybold Optics GmbH) [17]

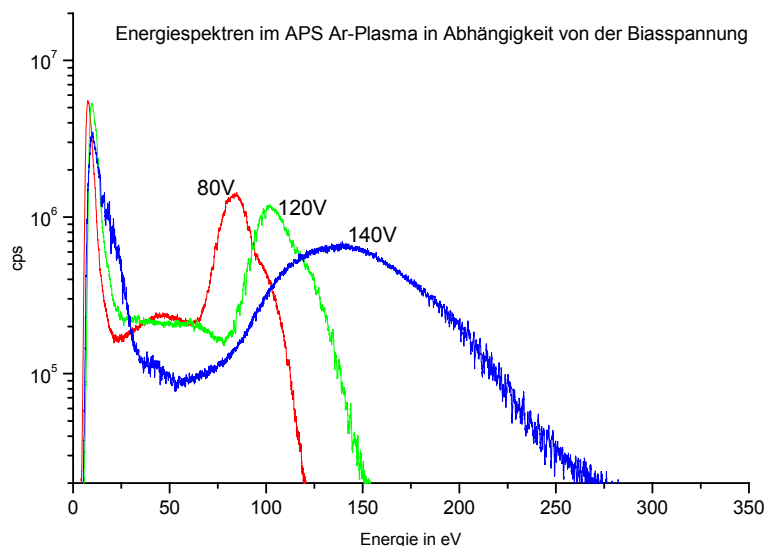


Abb. 16: Energiespektren der Ar⁺ Ionen in einem APS-Ar-Prozess in Abhängigkeit von der Biasspannung aufgenommen mit einem Plasma-Monitor-System (Balzers PPM421).

3.4. Tabelle: Charakteristische Daten verschiedener reaktiver Prozesse

<i>Process</i>	<i>Parameters</i>	<i>Degree of Ionisation</i>	<i>Principal Ions Detected</i>	<i>Energy Range</i>
ARC Evaporation	Low pressure TiN deposition $p_{N_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ mbar Arc current = 85A Substrate bias = floating	high	N^+ Ti^+ Ti^{2+} N_2^+ TiN^+	0 – 80 eV 0 – 110 eV 0 – 80 eV 0 – 50 eV 0 – 45 eV
ARC Evaporation	Medium pressure TiN deposition $p_{N_2} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ mbar Arc current = 85A Substrate bias = floating	high	N^+ Ti^+ Ti^{2+} N_2^+ TiN^+	0 – 80 eV 0 – 110 eV 0 – 80 eV 0 – 40 eV 0 – 35 eV
ARC Evaporation	High pressure TiN deposition $p_{N_2} = 1 \cdot 10^{-1}$ mbar Arc current = 85A Substrate bias = floating	high	N^+ Ti^+ Ti^{2+} TiN^+	0 – 20 eV 0 – 80 eV 0 – 40 eV 0 – 15 eV
DC Magnetron Sputtering	Low pressure TiN deposition $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar	low	N^+ , N_2^+ , Ar^+ , Ti^+ , TiN^+	0 – 30 eV
Magnetron sputtering	Medium pressure TiN deposition $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar	low	N^+ , Ar^+ , Ti^+	0 – 2 eV 0 – 0,5 eV 0 – 2 eV
Medium frequency forced DC Magnetron sputtering	Low pressure TiN process Ar: $3,2 \cdot 10^{-3}$ mbar N_2 : $0,8 \cdot 10^{-3}$ mbar	medium - low	N^+ , N_2^+ , N_2^+ , Ar^+ , Ar^{2+} , Ti^+ , Ti^{2+} , TiN^+	Floating: 0 – 30 eV $U_c = 80$ V 0 – 100 eV 75 – 90 eV

4. Literaturhinweise

- [1] I. H. Hutchinson, Principles of plasma diagnostics, Cambridge University Press, 1987
- [2] John A. Thornton, J.Vac.Sci.Technol. Vol.15, No.2, 1978, p.188
- [3] R.M. Clements, J.Vac.Sci.Technol. Vol.15, No.2, 1978, p.193
- [4] K. Höfler, Plasmadiagnostik bei plasmaunterstützten Dünnschichttechniken, Balzers Firmenschrift
- [5] G.N. Strauss, Galvanotechnik 9/2000, 2586 (2000)
- [6] G. N. Strauss, et.al., Plasmaanalyse mit dem MIEDA System, Galvanotechnik 5, 1254-1256 (2004)
- [7] Christoph Lohe, Vakuum in Forschung und Praxis, No.1, 1998, p.57-66
- [8] G. N. Strauss, Vakuum in Forschung und Praxis, Vol.12, No.1, 2000, p.25-28
- [9] G. N. Strauss, W. Lechner, H.K. Pulker, Thin Solid Films, 351, 1999, p.53-56
- [10] Gerd Janzen, Plasmatechnik, Hüthig Verlag, 1992, p.276
- [11] Pulker H.K.: Coatings on Glas, sec. Rev. Edition, Elsevier (1999)
- [12] Bunshah R.F. (ed): Handbook of deposition technologies for films and coatings, sec. Edition, Noyes Publications (1994)
- [13] Stefan Schlichtherle, Ionenplattieren, Herstellung Dünner Schichten, OTTI Technik Kolleg (2004)
- [14] H. Tafelmaier, Low Voltage Ion Plating, Herstellung Dünner Schichten, OTTI Technik Kolleg (2003)
- [15] A. Schütze, Materialbearbeitung durch Laser und elektrische Bogenentladung, Herstellung Dünner Schichten, OTTI Technik Kolleg (2003)
- [16] R. Boxman, P. Martin, D. Sanders; Handbook of Vacuum Arc Science and Technology, Noyes Publications, 1995
- [17] H. Hagedorn, Plasma Ionen unterstütztes Aufdampfen, Herstellung Dünner Schichten, OTTI Technik Kolleg (2003)

5. Plasma analysis with the Faraday Cup System MIEDA

Georg N. Strauss¹, Ronald Stärz², Stefan Schlichtherle¹, Hans K. Pulker²

¹ PhysTech Coating Technology GmbH, Kohlplatz 7, Innovationszentrum, A-6600 Pflach
email: office@phystech-coating.com, Internet: www.phystech-coating.com

² University of Innsbruck, Institute of Ion Physics, Technikerstrasse 25, A-6020 Innsbruck

Abstract:

The MIEDA-system (Multichannel Ion Energy Distribution Analyzer) represents a device for the automated measurement of the spatial distribution of electric attributes in ion- and plasma-processes. The system itself consists of several modified faraday-cups in special arrays for the concurrent, fully automated acquisition of the spatial and/or lateral distribution of the charge-carrier currents within ion- and plasma-supported processes. Therefore the MIEDA-system offers the possibility to automatically measure ion-currents as a function of the kinetic energy of the ions. The small and compact assembly of the MIEDA-sensors guarantees minimized interference with the plasma to be observed and offers the possibility to take a view-of-substrate measurement during a typical production-process when mounting the sensors instead of substrates. Furthermore, the integration of MIEDA-sensors in the distribution-blind or in the process-chamber for continuously plasma-observation during industrial production can easily be achieved. This solution offers measurement and observation of the conditioning-process after cleaning of the process-chamber and the in-situ monitoring of plasmas in commercial production-plants.

The MIEDA-system was developed in a cooperation of Fraunhofer Institut für angewandte Optik und Feinmechanik, Jena and the institute of ion-physics at the university of innsbruck.

1. Introduction:

Plasma and ion beam technology is of growing interest in thin film production technology and material science. Typically applications such as plasma etching, surface modification, plasma cleaning and ion and plasma assisted thin film deposition have become routine work in the thin film industry. Thereby, several kinds of plasma sources have been developed, like Kaufman-type ion sources, dc and pulsed dc generators, capacitively or inductively coupled rf to microwave plasma sources. On the other hand there is a growing need for plasma diagnostics techniques for the discharge characterisation and especially for the process understanding and control. The plasma parameters of interest are plasma density, electron temperature, ion current density, electrostatic potentials, kind of ions, degree of ionisation and the electron and ion energy distribution. In thin film deposition techniques, especially, ion currents and ion energy distribution of the process relevant ions play a crucial role to understand plasma-target interaction and the correlation between plasma parameters, process parameters and resulting film properties. Methods used so far for measuring the ion energy are the cylindrical mirror analyser, retarding field analyser (faraday cup systems) and laser-induced fluorescence.

Faraday cups are the simplest and oldest ion detectors. The principal advantages of Faraday cup ion detectors are their simplicity, ruggedness, stability with time, wide dynamic range and ability to function in nearly any level of vacuum. They are traditionally constructed as a cylindrical cup which is coaxially enclosed within a grounded outer shell. Some suitable grids in front of the ion collecting cup can be added to avoid electron disturbances and to control the retarding potential. The voltage on one of the grids is swept to generate an ion retarding electrical field and the ion current to the Faraday cup is measured as a function of the kinetic energy of the ions, which are accelerated through the sheath between plasma and analyser.

2. General description of the MIEDA system:

The MIEDA-system (Multichannel Ion Energy Distribution Analyser) offers the possibility to automatically acquire ion-currents as a function of the kinetic energy of the ions, achieved by variation of the retarding potential at grid no.2 of the MIEDA-sensors (fig.2). In this way, the measured data

gives information about the ion-current at a defined ion-energy. After derivation of the ion current with respect to the energy (dI/dU) we obtain the relative ion-count within a defined energy-interval, so called ion-frequency.

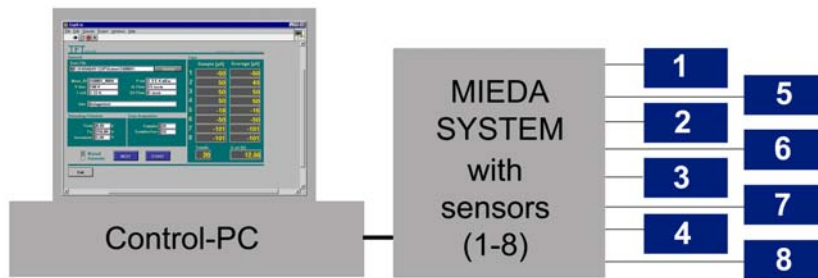


Fig.1: MIEDA system overview

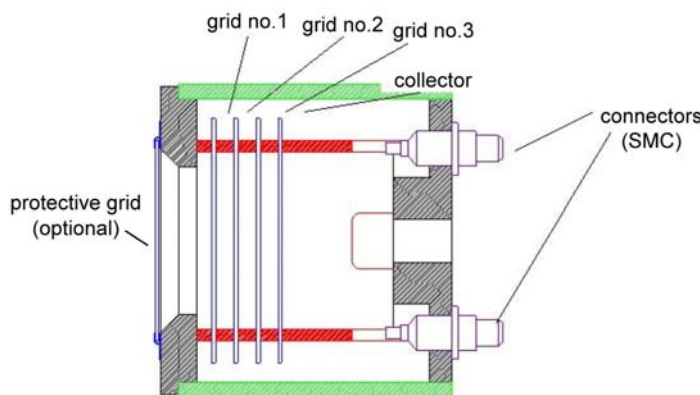


Fig.2: Sectional drawing of a MIEDA-sensor (schematic)

The system is controlled by a PC via a graphical user interface (Fig.3). Obtained measurements can be saved in an ASCII-file, so further analysis and presentation can easily be processed .

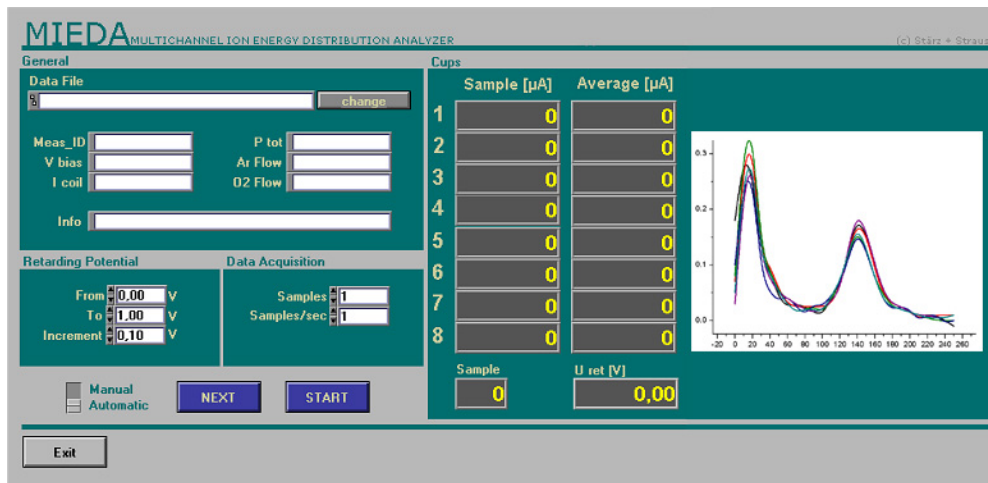


Fig.3: Grafical user interface for control and data-acquisition

Features of the MIEDA-system:

- Simultaneously and fully automated measurement of ion-currents in respect of different process-parameters
- Up to eight sensors for concurrent measurement at different positions within the process-chamber
- Small sensor devices, therefore interference with the process-plasma is minimized

- Sensors can be mounted instead of substrates for having the possibility of a measurement during a typical production-process
- Integration of sensors in the distribution-blind or in the process-chamber for continuously plasma-observation during industrial production
- Measurement and observation of the conditioning-process after cleaning of the process-chamber
- Simplified change of the grid-stack when the devices are used in dielectric-coating processes

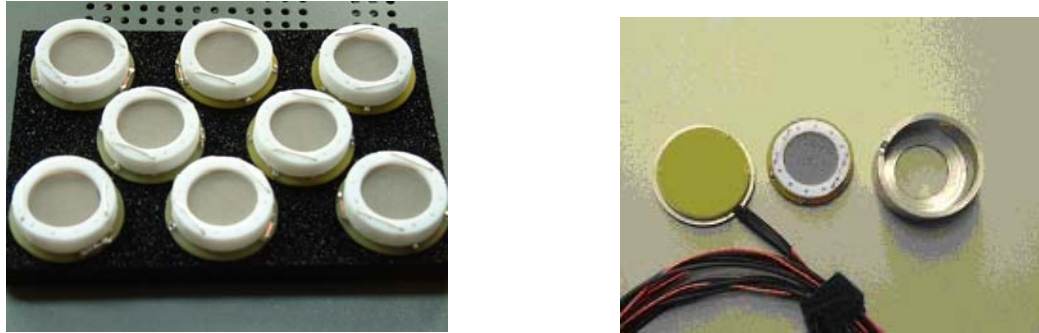


Fig.4. assembly of the MIEDA-sensors: changeable grid-stack (left), sensor consisting of stack-base with cabling, grid-stack and enclosure (right)

3. Experimental results and discussion:

The ion energy distribution or ion frequency can be obtained by differentiating the values of the collected ion current with respect to the retarding potential.

3.1. Measurement of total ion current at different substrate positions in a APS (Advanced Plasma Source) process:

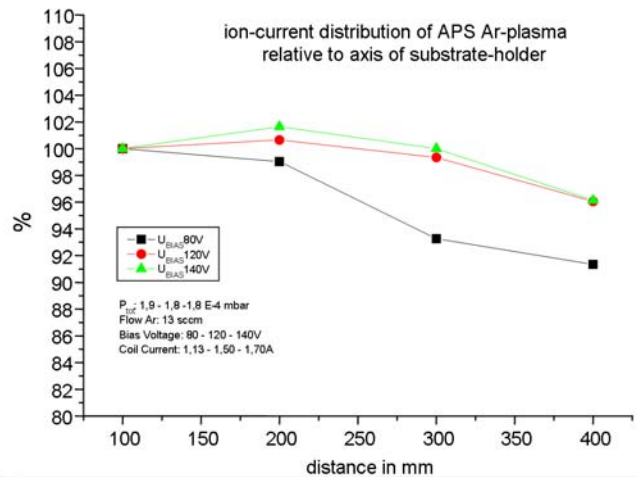
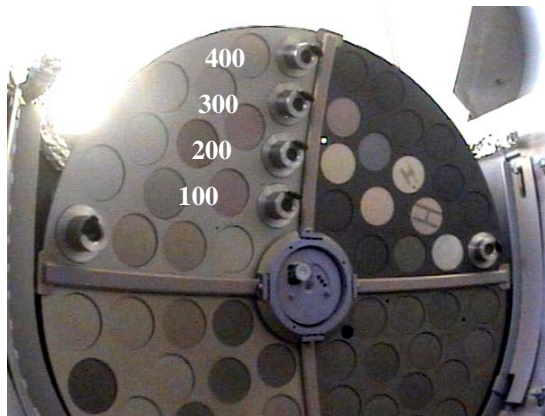


Fig. 5: Left: Assembly of MIEDA sensors for the measurement of the lateral distribution of ion currents in a APS (Advanced Plasma Source – Leybold), Right: Lateral distribution of ion currents over the substrate holder at different bias voltages

3.2. Measurement of total ion current in a APS Ar process in dependence of the bias voltage:

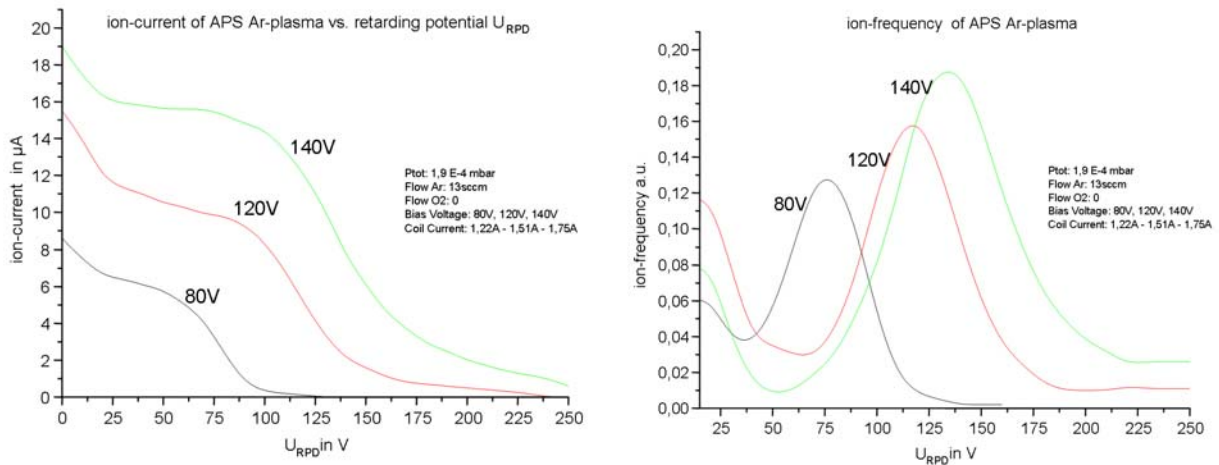


Fig. 6: Dependence of ion currents (left) and the derived ion energy distribution (right) on the bias voltage in an APS process

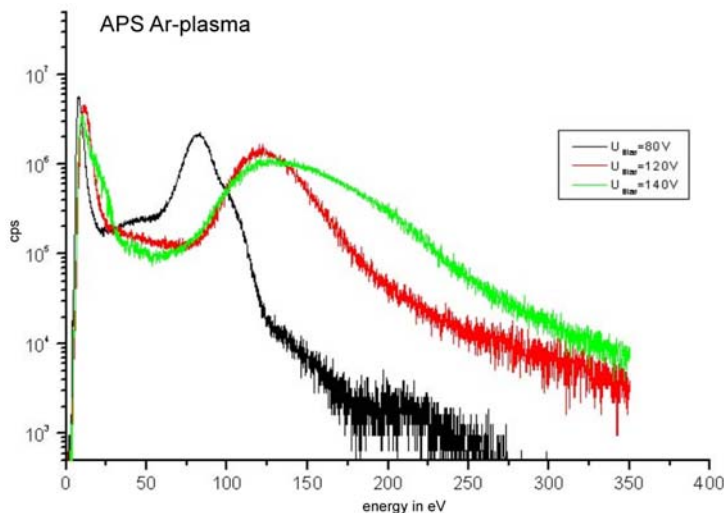


Fig. 7: Ion energy distribution of Ar^+ and A^{++} ions in an APS process in dependence on the bias voltage. The ion energy distribution was measured by a plasma monitoring system PPM421 (Inficon)

Although the measurement setup is quite simple, it is possible to get reliable, qualitative results of the total ion current in the process and calculating the first derivation of the total ion current leads to the ion frequency (energy distribution of all ions in the plasma). In Fig.6 the total ion currents (left) and the calculated ion frequency (right) for an APS process in dependence on the bias voltage is shown. The bias voltage is one main parameter in the APS process to control the mechanical and optical properties of the deposited films. It can be seen that the maximum of the ion frequency, which is comparably with the mean ion energy distribution of all ions, is typically at the values of the chosen bias voltage and with increasing bias voltage the value of the maximum is increased and the distribution gets broader. Hence, increasing the bias voltage in an APS process leads to the production of much more ions, and also the kinetic energy of the ions is increased.

To compare these results, also measurements with an energy selective mass spectrometer (plasma monitoring system PPM421 from Inficon) have been done, which can detect ions and neutrals and the energy distribution of selected particles (Fig.7). Again it can be seen that with increasing bias voltage the amount of the relevant process ions and their energy distribution is strongly increased.

3.3. Ion current measurements at different positions in an Ion Plating process (RLVIP):

In the RLVIP (reactive low voltage ion plating) process all evaporations are performed by a modified 270°-type electron beam evaporator, where the starting materials (e.g. Ti, Cr, Si, Ta₂O₅) form electrical conducting liquids. A low voltage high current argon plasma device (hot cathode type) with electrons directed to the crucible of the e-gun (anode) provides effective ionisation and activation of the evaporating coating material atoms and admitted gas components (Ar, N₂) [14].

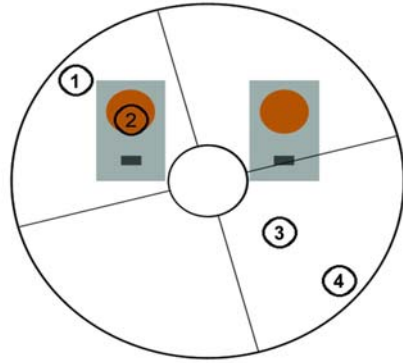


Fig. 8: Faraday Cup arrangement in the plant with MIEDA sensors placed instead of substrates at the substrate calotte

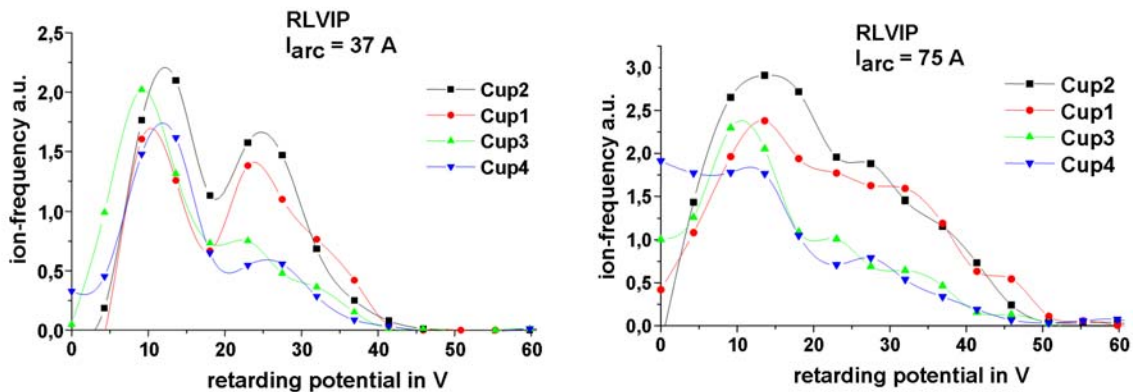


Fig.9: Ion energy distribution derived from the measurement of the total ion current at different positions for 37A arc-current (left) and 75A arc-current (right)

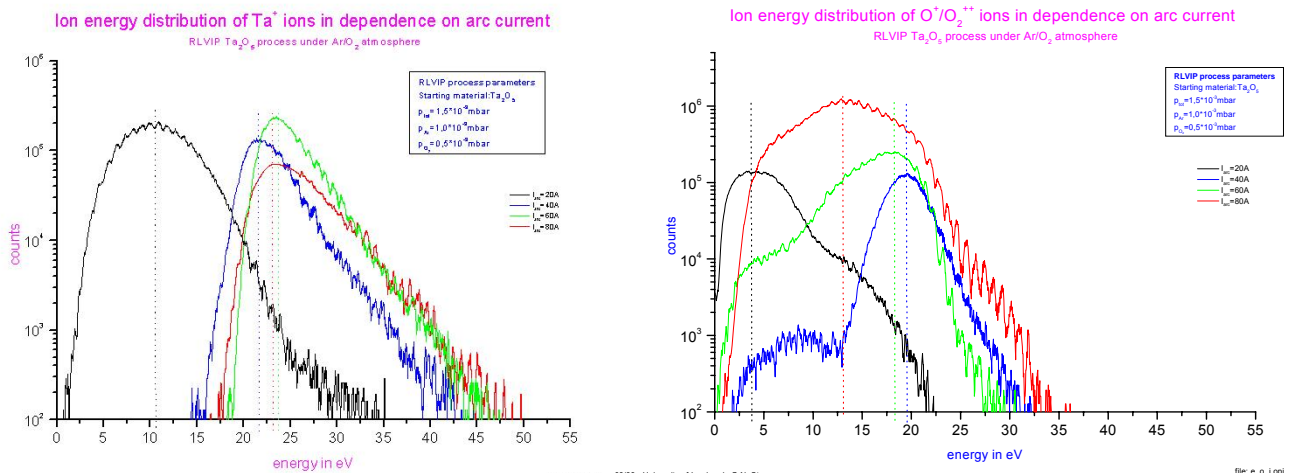


Fig.10: Ion energy distribution of Ta⁺ ions (left) and O⁺, O₂⁺⁺ ion (right) in the RLVIP at various arc-currents

Fig.9 shows the ion currents and the ion frequencies in the RLVIP process at different positions in the substrate plane. The arc current, which is directed through the melts, provides an efficient ionisation and activation of the depositing material (e.g. Ta) and the gas components (e.g. Ar, O₂) and the energy distribution of the ionised gas molecules and film forming particles is strongly related to the arc current of the plasma device and is in the range from 5 to 45 eV (see Fig. 9, 10), depending on the process parameters. In contact with the formed plasma cloud, the substrates receive a negative self-biasing potential of 5 - 15 V with respect to the plasma depending on the process parameters. This potential, together with the repulsive force of the anode (20 - 30 V), determines the kinetic energy of the positive ions bombarding and forming stoichiometric compound films [15]

3.4. Examining process condition and process stability:

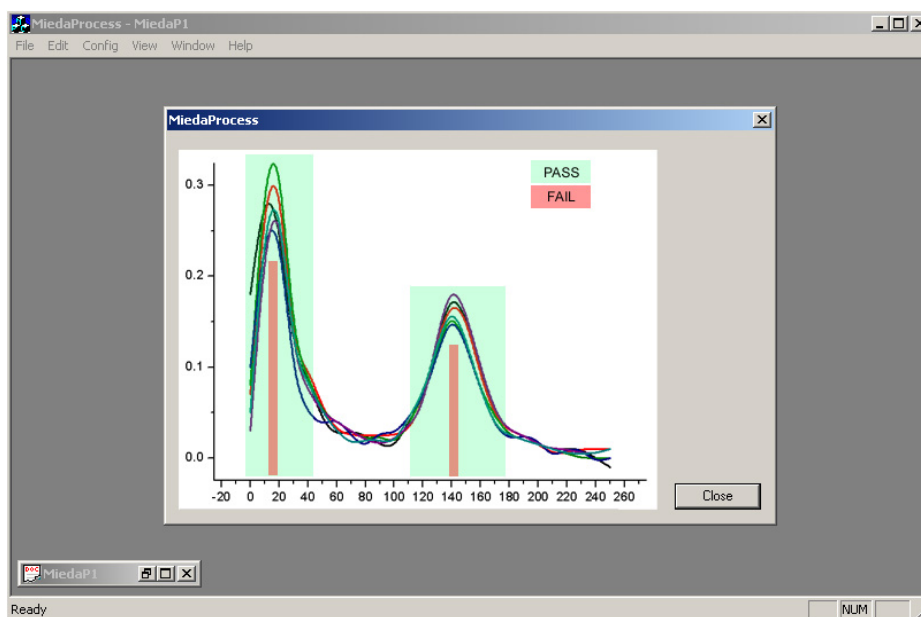


Fig. 11: Example for a process monitoring: Ion currents can be measured simultaneous during the deposition process and it can be supervised if the values are in a given range

4. References:

- [1] R. Stenzel et al., Rev. Sci. Instrum. 53, 1027 (1982).
- [2] C. Böhm and J. Perrin, Rev. Sci. Instrum. 64, 31 (1993).
- [3] C. Charles, J. Vac. Sci. Technol. A 11, 157 (1993).
- [4] Y. Okuno, Y. Ohtsu, and H. Fujita, J. Appl. Phys. 74, 5990 (1993).
- [5] K. L. Junck and W. D. Getty, J. Vac. Sci. Technol. A 12, 760 (1994).
- [6] E. A. Edelberg, A. Perry, N. Benjamin, and E. S. Aydil, Rev. Sci. Instrum. 70, 2689 (1999).
- [7] E. Leal-Quiros and M. A. Prelas, IEEE Transactions on plasma science 16, 661 (1988).
- [8] T. Honzawa, Fusion Engineering and Design , 551 (1997).
- [9] I. H. Hutchinson, *Principles of plasma diagnostics*, (Cambridge University Press, 1987).
- [10] H. Guo et al., Contrib. Plasma Phys. , 81 (1996).
- [11] S. S. Medley and D. R. A. Webb, J. Phys. D: Appl. Phys. 4, 658 (1971).
- [12] C. Charles, R. Boswell, and R. Porteous, J. Vac. Sci. Technol. A 10, 398 (1992).
- [13] G.N. Strauss, Galvanotechnik 9/2000, 2586 (2000)
- [14] H.K. Pulker, J.Vac.Sci.Technol. A10 (1992), 1669
- [15] G.N. Strauss, H.K. Pulker, Vakuum in der Praxis 1 (2000), 25 (in german)

6. Plasma investigation of DC and DC pulsed magnetron sputter processes

Georg N. Strauss¹, Stefan Schlichtherle¹, Hans K. Pulker²

¹ PhysTech Coating Technology GmbH, Kohlplatz 7, Innovationszentrum, A-6600 Pflach
email: office@phystech-coating.com, Internet: www.phystech-coating.com

² University of Innsbruck, Institute of Ion Physics, Technikerstrasse 25, A-6020 Innsbruck

Abstract:

The plasma of different dc and dc pulsed pvd processes (TiN, CrN, Ta₂O₅) has been investigated by means of a plasma monitoring system PPM421. The system consists of a quadrupol mass spectrometer with an additional energy analyzer and gives the possibility to determine the kind of the process ions and their energy distribution. The ion energy distribution of the process relevant ions has been measured and the dependence of the plasma properties on the process parameters like pulse frequency and pulse voltage is shown. Starting with a summerization concerning the theoretical concept behind the plasma properties in dc pulsed sputter processes, some predictions about the kinetic energy of the ions and the shape of the ion energy distribution are compared with the experimental results in different dc pulsed sputter processes. It can be seen that there is a significant difference in the ion energy distribution in standard dc magnetron processes compared to dc pulsed processes and the process parameters pulse frequency and pulse voltage give a good possibility to control the kinetic energy of the process ions.

1. Introduction:

In generating and sustaining plasmas, energy is imparted to electrons by electric fields and the energetic electrons create ionization by electron-atom impact. Electrons in a plasma originate from secondary electrons from an ion or electron bombarded surface (secondary electron emission), ionizing collisions and electrons from a thermoelectron emitting source (hot cathode).

The typical configurations associated with the technique referred to as diode sputtering is to apply a high voltage (200V to over 1000V) between two electrodes. If proper conditions are met (electric field, gas pressure) a discharge will occur, generating a plasma. Ions extracted from the plasma will be accelerated towards the cathode (sputtering target) and will bombard the surface, sputtering the cathode material. The ions also will experience physical collisions in the gas phase and lose some of their kinetic energy. Some of the ions being accelerated to the cathode may become neutralized by charge-exchange processes and this produces a spectrum of high energy neutral species. Depending on the mode of operation, the plasma is divided into different sections, depending on the specific phenomena that occur in these regions.

Pulsed sputtering has been introduced to stabilize reactive magnetron deposition processes. During recent years several investigations have indicated that pulsed powering not only remarkably improves the process stability, but also increases energetic particle bombardment of the substrate and the growing film. Pulsed DC uses a potential in the range of 50 to 350 kHz where the voltage, pulse width, off time and pulse polarity can be varied. The pulse can be unipolar, where the voltage is typically negative with a no-voltage off-time, or bipolar where the voltage polarity alternates between negative and positive. Pulsed power can be obtained by switching a continuous DC or sinewave power supply, or can be obtained from a specially designed pulsed power supply that generally allows more flexibility as to waveform.

1.1. Theory:

In this part a technique to predict the evolution of the potential of a surface exposed to the plasma and the current from the plasma inducing this potential evolution, which was mainly done by Edward V. Barnat and Toh-Ming Lu [1], is summarized, and the predicted energy spectra of the ions to the electrode in response to an applied pulse is compared with some measurements in different dc pulsed and dc biased magnetron sputter processes shown in the experimental part of this paper.

Definition of the pulse:

The pulse is defined as having a frequency ν_{pulse} and a period τ_{pulse} , which is equal ν_{pulse}^{-1} . The amplitude of the pulse U_{pulse} is defined as the difference between U_{high} and U_{low} , where U_{low} is defined

as the least negative potential the pulse generator applies (typically grounded) and U_{high} is the most negative potential the generator applies. The pulse is assumed to have a infinite slew rate during the transitions between U_{high} and U_{low} , so the rise times are neglected and a asymmetry of the pulse (duty of the pulse) is defined by the ratio of the time the pulse is at U_{high} (τ_{high}) to the total period of the pulse τ_{pulse} .

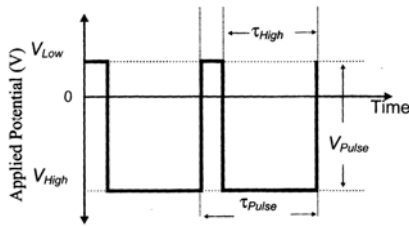


Fig. 1: Schematic of an asymmetrical pulse waveform

The plasma sheath [2,3]:

A substrate in contact with a plasma is exposed to the bombardment of energetic ions, electrons and neutrals from the plasma. Since the energy and the velocity of plasma electrons is significantly higher than of ions, a floating substrate will acquire a potential which is negative in respect to the plasma (floating potential U_{fl}). The difference between the plasma potential U_p and the floating potential U_{fl} is known as self-biasing voltage. The current density of electrons and ions at the edge of the plasma sheath is given by the thermal velocity inside the plasma and the plasma density n_0 . Following Bohms criterion, the ion current density j_i is also determined by the electron temperature T_e and is expressed as [3]:

$$j_i = 0,6 \cdot n_0 \cdot e \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad m_i \dots \text{mass of an ion}$$

The current density of electrons at the substrate that overcome the repulsive potential $U_p - U_{fl}$ is expressed by [3]

$$j_e = \frac{1}{4} n_0 \cdot e \cdot \sqrt{\frac{8kT_e}{m_e} \exp\left(-\frac{e \cdot (U_p - U_{fl})}{kT_e}\right)} \quad m_e \dots \text{mass of an electron}$$

At a floating substrate the ion and electron current density are equal, leading to the following expression for the self-bias voltage:

$$U_p - U_{fl} = \frac{kT_e}{2e} \cdot \ln\left(\frac{m_i}{2,3m_e}\right)$$

This shows that the self-biasing voltage is a measure of the electron temperature, whereas the ion current density depends on the plasma density.

The Quasi-static treatment [1]:

A generalized model of the plasma in response to an applied bias, which is shown in Fig. 2, helps to identify the factors that will dictate the behaviour of the system.

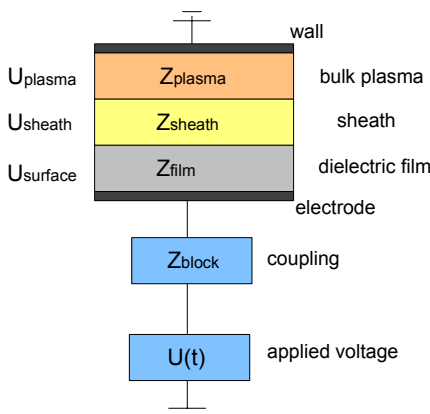


Fig. 2: Generalized model of the plasma in response to an applied bias, representing the elements as electrical impedances

The applied bias is coupled to an electrode through some blocking elements (e.g. capacitors, resistors), there these elements affect the shape of the bias applied to the electrode (sputter-target). On the electrode is a dielectric slab representing a non-conductive material on the target (e.g. dielectric material due to a reactive gas atmosphere). In the interaction of a plasma with a biased electrode a sheath of charge will be formed between the electrode and the bulk plasma. The structure of the sheath, as well as the charge through the sheath, depends on the amount of charge in the plasma, the temperature of the species in the plasma and the potential applied on the electrode. Because of these influences on the potential across the sheath, the response of the sheath will be a complex function of not only the potential across the sheath, but also the change in that potential. The nature of the bulk plasma will also influence how the plasma responds the applied pulse. In particular, the density of the plasma sets the limit on the rate of charge injected into the sheath while the nature of plasma generation will establish the potential the plasma obtains [1].

Using the quasi-static treatment the evolution of charge from the plasma to the electrode and the way this charge influences the electrode potential can be predicted by the following equation, which relates the temporal evolution of the electrode potential to the temporal evolution of the applied potential and the temporal evolution induced by the charging of the coupling capacitor from charge extracted from the plasma:

$$\frac{dU_{\text{Electrode}}}{dt} = \frac{dU_{\text{applied}}(t)}{dt} + \frac{A}{C_{\text{effective}}} J_{\text{Plasma}}(U_{\text{Surface}})$$

where: $\frac{1}{C_{\text{Effective}}} = \frac{1}{C_{\text{Dielectric}}} + \frac{1}{C_{\text{Coupling}}}$, the effective capacity

and $U_{\text{Surface}} = U_{\text{applied}} + \Delta U_{\text{couple}} + \Delta U_{\text{Dielectric}}$, the potential on the surface (target)

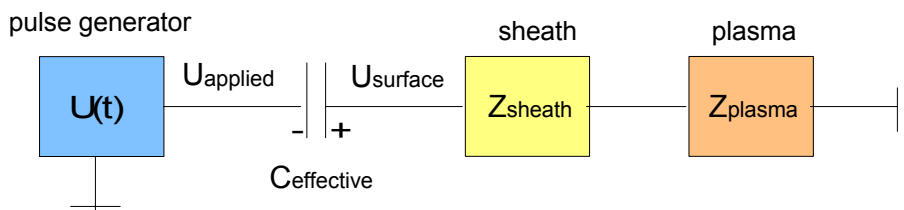


Fig. 3: Schematic of the general system used to predict the evolution of charge from the sheath in response to an applied pulse in the quasi-static limit

To calculate the energy spectrum of the ions some assumptions have to be made. First, there is a constant flux of ions from the sheath (Bohm criterion), which means, that no other flux of ionic charge arrives to the electrode, such as the displacement charge. The second assumption is that the ions respond instantaneously to the potential across the sheath, as defined by the difference between U_{Surface} and U_{Plasma} . The third assumption is the sheath width is considerably smaller than the mean free path, and the ions that crosses the sheath does not undergo a collision. Based on these assumptions the ion energy spectrum can be calculated by:

$$\langle N(E_i) \rangle_{E_i - \frac{\Delta E}{2}}^{E_i + \frac{\Delta E}{2}} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} J_{\text{Ion}}(t) dt}{\int_{\text{Period}} J_{\text{Ion}}(t) dt} \approx \frac{\int_{t_1}^{t_2} dt}{\tau_{\text{Pulse}}}$$

where the number of ions, $N(E_i)$, centered about an energy, E_i , that falls between energies $E_i \pm \Delta E/2$, are calculated. Because the ionic current is assumed to be independent of time (Bohm criterion), J_{Ion} is factored out of the integrals and is cancelled. The equation states out, that $N(E_i)$ (number of ions within a range of ΔE centered about E_i), is proportional to the fraction of time (per cycle) that the electrode potential resides in the range of $E_i/e \pm \Delta E/e$, with typically values of ΔE in the order of 1eV.

This solution yields the temporal evolution of the current to the electrode and the temporal evolution of the electrode potential in response to this current.

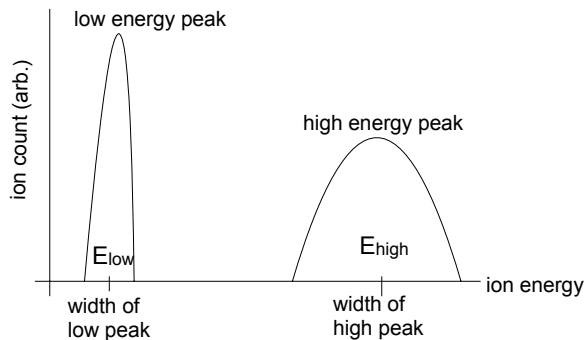


Fig. 4: Illustration of a generic energy spectra

2. Experimental and results:

2.1. Plasma diagnostics:

The plasma diagnostics have been done with a plasma monitoring system PPM421 from Inficon. The system consists of a differential pumped quadrupol mass spectrometer and a cylindric energy mirror. The PPM421 system allows to detect neutral, positive and negative ions and to measure the energy distribution function of the process relevant ions. The entrance slit of the monitoring system was placed in the substrate plane, to investigate the plasma, as it is seen by the growing film.

1. DC magnetron sputtering with and without additional dc bias [4]:

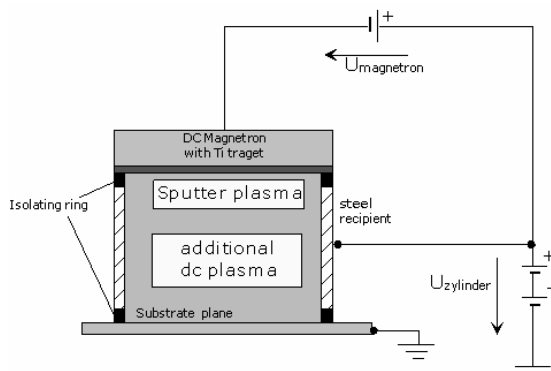


Fig.5: Schematic of a magnetron sputtering process with additional dc biasing

In contrast to ordinary reactive dc magnetron sputtering the configuration with an additional dc bias on the inner cylinder of the vacuum chamber (Fig. 5) and the magnetically forced dc pulsed magnetron plasmas (Fig.7) increased the population of the ionized species and the kinetic energies of the involved particles, which can be seen in Fig.6 and Fig.8 describing a reactive TiN process [5].

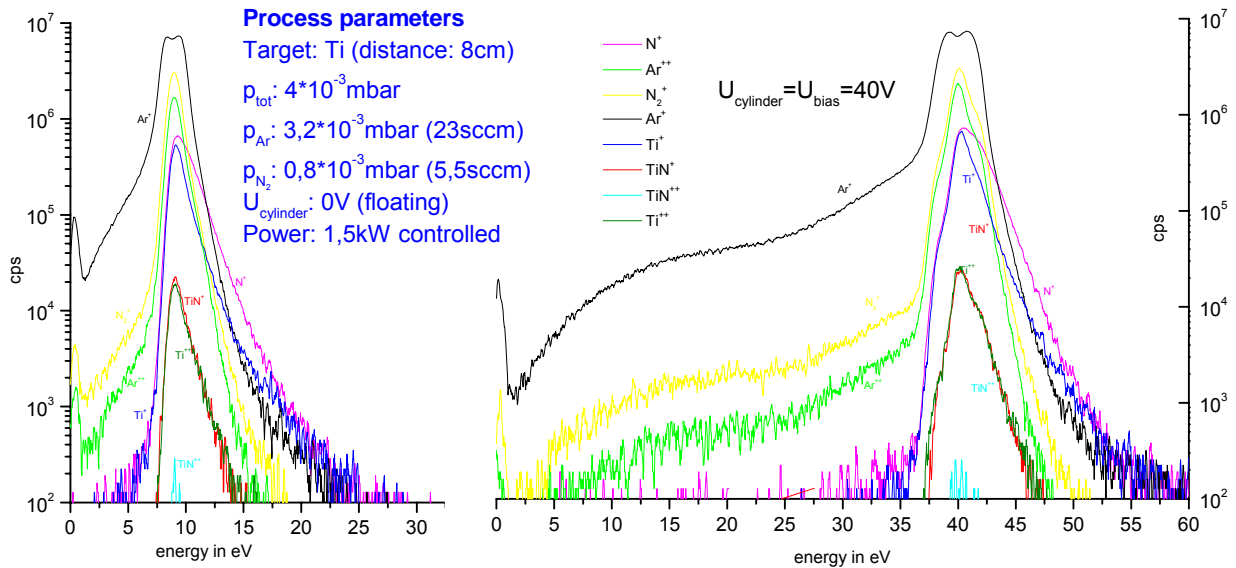


Fig.6: Energy spectrum of the ions in a TiN magnetron sputtering. Left: without bias (floating), right: with additional dc biasing of 40V with following process parameters: $p_{\text{tot}}=4 \cdot 10^{-3}$ mbar, $p_{\text{Ar}}=3.2 \cdot 10^{-3}$ mbar (23sccm), $p_{\text{N}_2}=0.8 \cdot 10^{-3}$ mbar (5.5sccm), $U_{\text{cylinder}}=40\text{V}$, $P=1.5\text{kW}$ controlled

2. DC pulsed magnetron sputtering:

2.1. Reactive dc pulsed magnetron sputtering of TiN

In this configuration a magnetron sputter source with a Ti target supplied by a dc pulse generator was used. To confine the plasma and to intensify the ion current to the substrate a special magnetic cylinder was set onto the magnetron. The process relevant ions Ti^+ , Ti^{++} , Ar^+ , Ar^{++} , N^+ and N_2^+ have been measured and a typically ion energy distribution in dependence on the pulse frequency is shown in Fig. 8.

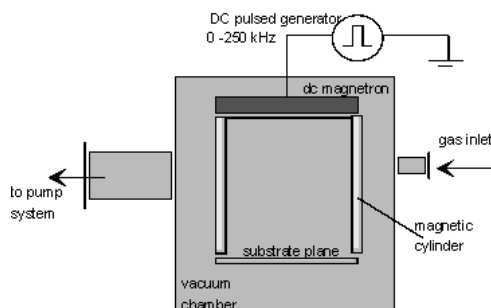


Fig.7: Schematic of a reactive dc pulsed magnetron sputtering plant with a magnetic cylindrical plasma booster

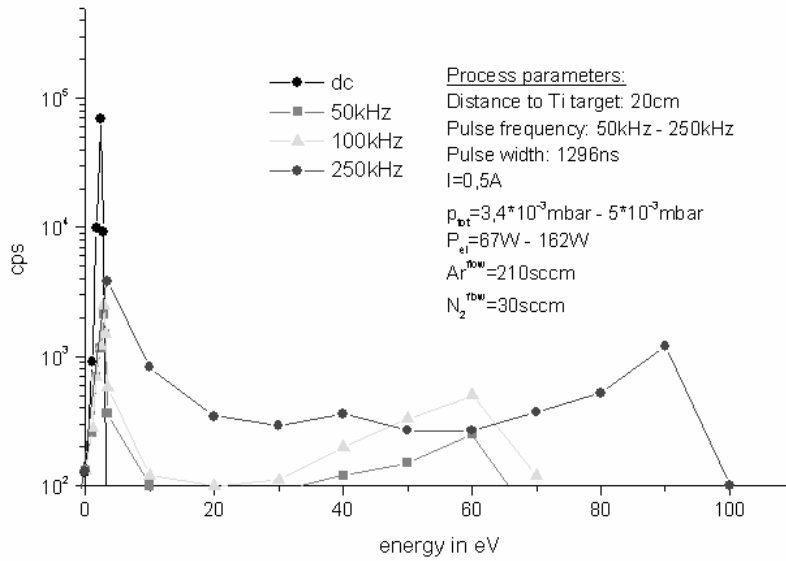


Fig.8: Energy spectrum of the Ar^+ ions of a magnetically forced dc pulsed plasma of a planar magnetron. As can be seen, with increasing frequency of the current regulated generator the amount and the energy of the ions is strongly increased.

2.2. Reactive dc pulsed magnetron sputtering of Ta_2O_5

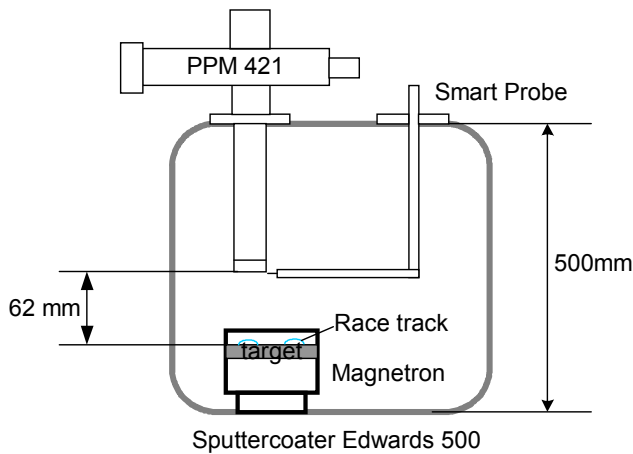


Fig. 9: Schematic of the plasma measurements in a dc pulsed magnetron sputtering process, showing the position of the plasma monitoring system PPM421 (Inficon) and the Langmuir probe system (Scientific Instruments)

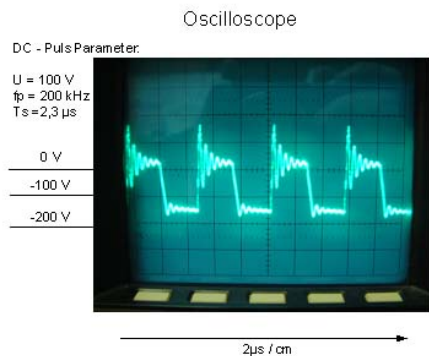


Fig. 10: Schematic of the applied pulses

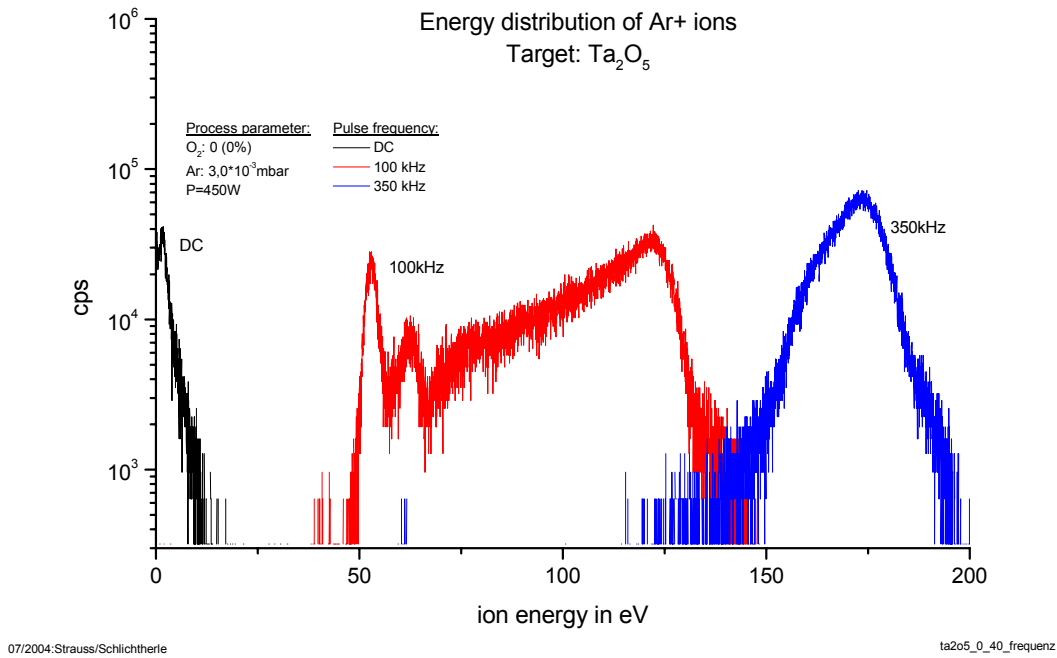


Fig. 11: Ion energy distribution of the Ar+ ions in dependence on the pulse frequency in a dc pulsed magnetron sputter process using a dielectric Ta₂O₅ target

Calculation of the total energy input into a growing film by ion bombardment from the ion energy distribution of the involved ions:

$$E_{ion}^{input} = \sum_{Ionen} \int x \cdot f(x) dx \quad \text{with } x \dots \text{kinetic energy of the ion}$$

$f(x)$... amount of ions with the kinetic energy x
 E_{ion}^{input} ... sum of the weighted area of the ion energy distribution of the process relevant ions

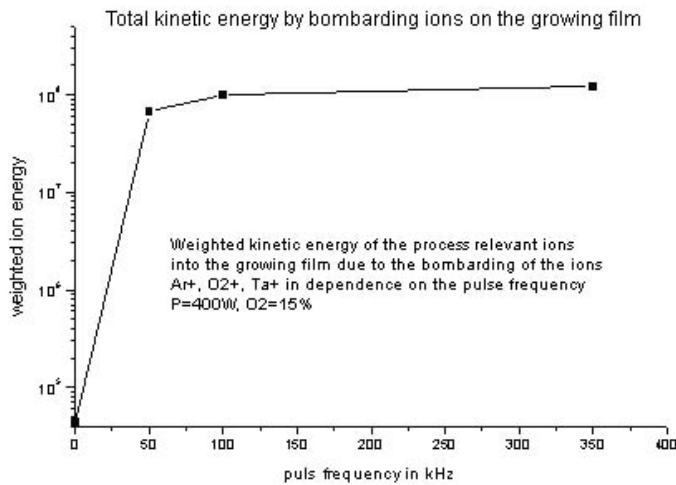


Fig. 12: Calculated total energy input into the growing film by bombarding ions

3. Reactive Ion plating DC pulsed assisted (IPPA):

The IPPA (ion plating pulsed assisted) process is built up by a RLVIP (reactive low voltage ion plating) process with an additional pulsed bias applied on the substrate holder.

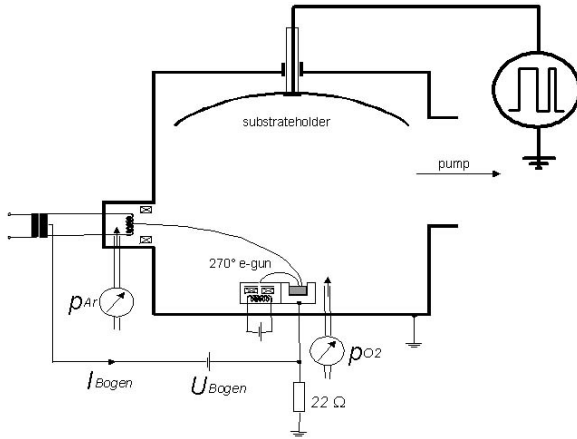


Fig.13: Arrangement of the RLVIP (reactive low voltage ion plating) process assisted with a DC pulsed waveform at the substrate plane

The variation of the pulse frequency strongly influences the ion energy distribution of the involved gas ions Ar^+ and O_2^+ . If a constant DC-voltage of 75V without pulsing is applied, the energy distribution for the Ar^+ and O_2^+ ions is the nearly the same as in the standard RLVIP process, ranging from 0 to 30 eV. By varying the frequency up to 350kHz the higher energetic region of the Ar^+ ions gets more dominant, with ion energies up to 180eV and the low energy part in the ion energy distribution decreases.

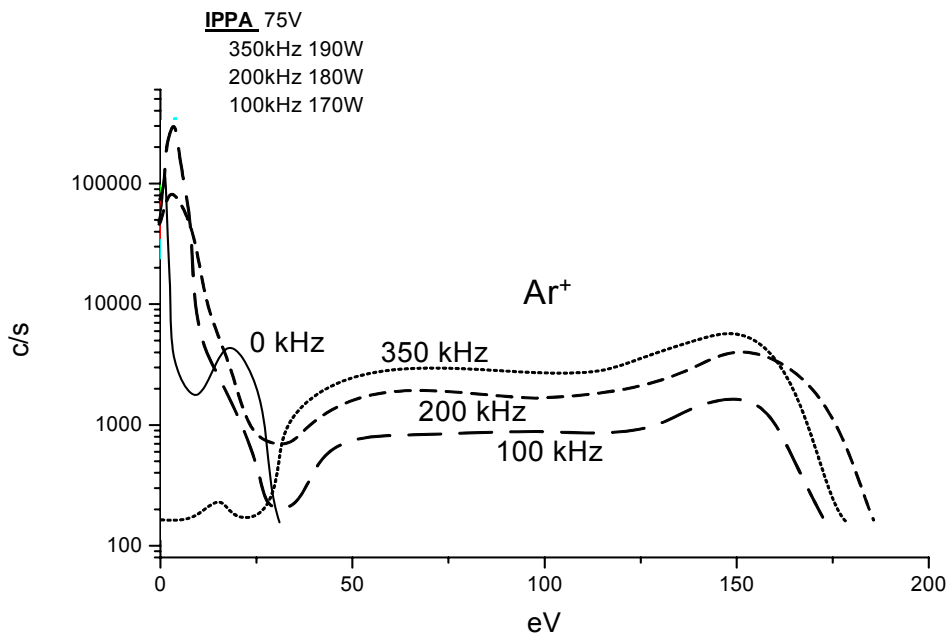


Fig.14: Energy distribution of Ar^+ ions in the IPPA Ta_2O_5 process

2.2. Discussion:

The energy spectra of the ions in dc pulsed pvd processes are significantly influenced by the parameters of an applied pulse to an electrode. The frequency of the applied pulse plays an important role in shaping the energy spectra of the ions because the frequency sets the timescale of the cycle. With an increasing frequency from dc to 350kHz, less time is left per cycle for the charge to accumulate, resulting in less change in the electrode potential. Consequently, as the frequency increases, the shape of $U_{\text{Electrode}}$ approaches that of U_{applied} . With frequencies above 100kHz $U_{\text{Electrode}}$ approaches U_{Float} within one or two volts. Furthermore, the increase in the frequency has also a significant impact on the ion energy distribution. The duty factor, which is a function of the frequency and the duration of the negative voltage pulse (on time) is a critical factor in depositing high quality

films at frequencies between 5 and 100kHz, because there is a strong effect of the duty factor on the energy distribution of the process ions [1, 7].

In dc magnetron sputter configuration the kinetic energies of the ions are in the range from 0 to 15eV, depending on the process parameters and configuration. In this case, no high energy peak can be seen in the ion energy distribution [8].

Applying a pulsed voltage to the electrode (target), the energy spectra is getting bimodal in nature, with a sharp low energy peak and an additional higher energy peak. With increasing frequency, the lower energy peak decreases in amplitude and the higher energy peak increases in amplitude (e.g. Fig 8, 11 and 14). The increased amplitude of the high energy peak, with increasing frequency, results from the relative increase in the percentage of the total ion flux that arrives to the electrode with a higher energy in the range of $E_i \pm \Delta E$. Pulsing the target is a technique that allows the modification of film surfaces by bombardment of ions with higher kinetic energy than those observed in dc sputtering discharges. From the ion energy distributions shown in Fig.8, 11 and 14 it is apparent that the ions at higher energies make up a significant fraction of the total ion flux at the substrate, which leads to a significant increase in the total ion energy input to a growing film by the bombarding ions. With increasing frequency, for a given duty, the total ion energy by bombarding ions on a growing film is seen to approach some asymptotic value, see Fig.12. The average energy of the high energy peak is seen to approach also an asymptotic value at higher frequencies.

Another factor which has an influence on the shape of the applied electrode voltage and the ion energy spectra is the duty of the pulse, or the fraction of the total period U_{applied} is set to U_{high} . While the frequency of the pulse determine the total time of the cycle, the duty establishes the time within the cycle the pulse is set to U_{high} and U_{low} . In addition to increasing the frequency, the duty can be increased, increasing the time to allow higher energy ion extraction and to reduce lower energy ion extraction, so with increasing duty more and more ions are shifted into the higher energy regime.

As a conclusion it can be mentioned, that the dependence of the ion energy distribution on the frequency and the duty of the applied pulse leads to the possibility to control the kinetic energy of the process relevant ions and further to control the energy input into the growing film by ion bombardment by varying the frequency or the pulse duty. On the other hand, film property modifications by ion bombardment are mainly caused by momentum transfer from the ions to the film atoms. The collisional effects due to the bombardment of energetic particles during film deposition can produce a large variety of effects in the growing film [5,6,8]. These effects can appear as structural modifications to the crystal structure and orientation of the film, changes in the average grain size of the film, modification of the film stress, incorporation of inert gases, modification on the lattice constants and numerous other film property changes. Chemically, the film can be made purer, with better adhesion to the substrate, and the relative stoichiometry of the film can be altered over a broad range. These changes can subsequently affect such film properties like the film density, the refractive index, the optical absorption, mechanical stress, adhesion, electrical resistance, the stability on air and surface topography. As a consequence dc pulsed configurations give the ability to control various mechanical, optical and electrical film properties by controlling the parameter pulse frequency and pulse duty.

3. References:

- [1] Edward V. Barnat, Toh-Ming Lu, Pulsed and Pulsed Bias Sputtering, Kluwer Academic Publishers, (2003)
- [2] H. Bartzsch, P. Frach, K. Goedicke, Anode effects on energetic particle bombardment of the substrate in pulsed magnetron sputtering, *Suf. Coat. Technol.* 132, 244-250, (2000)
- [3] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley&Sons, New York, (1980)
- [4] G.N. Strauss, H.K. Pulker, Plasma diagnostic of ion and plasma PVD processes, *Thin Solid Films* 442, 66-73, (2003)
- [5] C. Engström, et.al., *Vacuum* 56, 107, (2000)
- [6] H. Kersten, et.al., On the energy influx to the substrate during sputter deposition of thin aluminium films, *Thin Solid Films* 332, 282-289, (1998)
- [7] P.J. Kelly, P.S. Henderson, R.D. Arnell, G.A. Roche, D. Carter, *j.Vac.Sci.Technol.* A18(6), 2890-2896, (2000)
- [8] C. Muratore, J.J. Moore, J.A. Rees, Electrostatic quadrupole plasma mass spectrometer and Langmuir probe measurements of mid-frequency pulsed DC magnetron discharges, *Surface and Coatings Technology*, (2002)
- [9] P.J. Kelly, et.al, Substrate effects during mid-frequency pulsed dc biasing, *Surface and Coatings Technology* 142-144, 635-641, (2001)

7. Mechanical stress in optical coatings

Georg N. Strauss

PhysTech Coating Technology GmbH, Kohlplatz 7, Innovationszentrum, A-6600 Pflach

email: office@phystech-coating.com, Internet: www.phystech-coating.com

1. Introduction

The mechanical properties of thin films like stress, density, adhesion, hardness, abrasion and surface structure are primarily dependent on the coating material and the kind of deposition process in use, but they are also strongly dependent on structure, microstructure, physical-chemical activity and composition. They can therefore be influenced by the production technology and the process parameters chosen. Furthermore there is a strong correlation between the mechanical properties and the optical properties of thin films.

The stress behavior of films is very important in all applications of thin films with respect to durability, stability and usability. Understanding the mechanisms that dictate the formation and evolution of film stress and developing strategies to control these stresses represent some of the most important issues in the field of thin film technology. The first investigations regarding mechanical stress in thin films were carried out in 1877 [Mills 1877] on chemically deposited films, and in a more quantitative way in 1909 [Stoney 1909]. Evaporated films were studied in the 1950's with the aim of understanding the origin of mechanical stress. Results of further measurements, explanations of the origin on stress and semi quantitative calculations of tensile stresses based on a grain boundary interaction model for crystalline films have been published in the 1979's [Hoffman et.al. 1961-1975] and [Pulker et.al. 1979]. During further investigations it was soon found that almost all films, whatever production technology is chosen, show mechanical stresses. In most thin film applications, especially in the field of optical coatings, stresses should be distinguished.

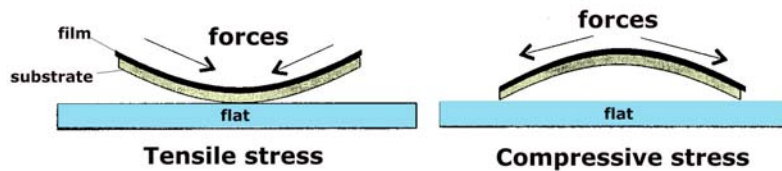


Fig. 1. Definition of compressive and tensile stress

Thin films are generally in a state of elastic mechanical stress during and after deposition. The intrinsic stress, a characteristic part of the deposition process can be tensile or compressive. Tensile stresses arise if the film tends to contract parallel to its surface and compressive stresses arise if the film expands parallel to the surface. Its sign and its magnitude are influenced by parameters such as particle energy, deposition rate, film thickness and physical and chemical incorporation of material. The observed total mechanical stress can consist of three components according to:

$$\sigma = \sigma_{ext} + \sigma_{therm} + \sigma_{int} \quad (1)$$

The external stress (σ_{ext}) arise from attack by external forces, there the thermal stress always arise if large differences exist in the thermal expansion coefficients between film material and substrate material. Strong effects can occur even during film production, at post deposition annealing or in warming up or cooling down procedures.

$$\sigma_{therm} = E_f (\alpha_f - \alpha_s) (T_p - T_m) \quad (2)$$

E_f : Youngs modulus

α_f and α_s : thermal coefficient of film and substrate

T_p and T_m : temperature during evaporation process and at measurement

The last and most important part is the intrinsic stress, σ_{int} , in the film itself. Intrinsic stress is a structure and microstructure sensitive property which is caused by the mode of film growth and microstructural interactions, also influenced by some contaminations. Usually, the intrinsic stresses in the films are dominant, so that many investigations have dealt with them. The main mechanisms behind the origin and temporary changes of the intrinsic stresses in thin films are:

- Formation of lattice defects (microscopic voids, special arrangements of dislocations and lattice disorder)
 - Variation of the interatomic spacing (occurrence of cavities or regions of higher density in amorphous films)
 - Changes in the film structure and morphology (temporarily, dependent on process)
 - Incorporation of foreign materials or gas particles (e.g. atoms or molecules from the residual gas or working gas) and chemical reactions
 - Recrystallization processes and phase transformations during and/or after film formation
 - Differences of the lattice spacing of the substrate and the film during epitaxial film growth
- In addition, all of these processes may occur both during condensation and growth of the film and under annealing conditions afterwards. Depending on the material and the deposition conditions closed films can be vitreous or amorphous, but many are crystalline, particularly polycrystalline.

2. Models of the origin of intrinsic film stress

Most of the models are based on the concept that the intrinsic stress is introduced into the films due to a contraction or expansion parallel to the substrate and film surface, which leads in the first case to tensile and in the latter to compressive stresses.

A satisfactory theory for the origin of intrinsic stresses has yet to be found. The wide variation in the experimental results coupled with a still improvable knowledge of structural details has led to multiple qualitative and quantitative models. The development of stress is in most cases a combination of several effects, depending on the film material and the production process. First steps in this direction have been worked out by different groups [Heavens, Finegan 1957] and [Hoffman et.al. 1961-1975], who described the appearance of film stress by means of a combined effect of surface tension and lattice defects.

2.1. Defect model:

In this model the intrinsic stress is related to point defects and defect clusters, like single vacancies and interstitial migration to a free surface. In the neighborhood of such defects an elastic deformation of the lattice causes the mechanical stress [Story, Hoffman 1956], [Hoffman, Anders 1953]. The out-annealing of vacancies at temperature above 150°C leads to a stress reduction, there the total stress relief at room temperatures corresponds to a loss of about 1% vacancies. However, this point defect model is too great a simplification to account fully for the stress behavior in films and only can be applied on lower density films showing tensile stresses.

2.2. Surface tension model:

Surface tension can be an important contribution to the stress in thin films. Given a film with no other stress terms than the surface tension γ_1 at the film-vacuum interface and γ_2 at the film-substrate interface, the total apparent stress can be written as:

$$\sigma = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{t} \quad (3)$$

where t is the film thickness.

A positive surface energy, due to single aggregates (e.g. dimers, clusters), manifests itself as a reduced lattice constant compared with bulk material and results in a tensile film stress. An increased interatomic spacing is an indication of a negative surface energy and corresponds with compressive stress. The sign of the film stress is supposed to depend on the balance of the two effects.

2.3. Grain boundary model:

Most films deposited by evaporation onto unheated substrates develop a less dense, voids and gap containing, columnar microstructure which is caused by surface geometry, shadowing effects during deposition and influenced by recrystallization during deposition of thicker films. The columns consist of fairly fine prismatic crystals of the film material. This growth mode is between zone 1 and 2 of the well known MD- zone model [Movchan, Demchishin 1969]. The column boundaries are in this case like grain boundaries. The observed behavior can therefore be interpreted in terms of a stress mechanism introduced by forces at the grain boundaries of the columnar crystallites. The interaction between grain boundaries and boundary surfaces are regarded for explaining the causes, and especially the occurrence, of tensile stresses [Hoffman et.al. 1961-1975].

Frequently, pure films have tensile stresses, whose values depend on the kind of material, the deposition technique and the film thickness. Often the stresses reach a maximum when the last holes in the network film are filled. Additional thickness growth causes, along with recrystallization, a large decrease of the stresses, as can be seen in Fig.1 [Wilcock 1967], [Strauss et.al. 1997], [Floro et.al 2002].

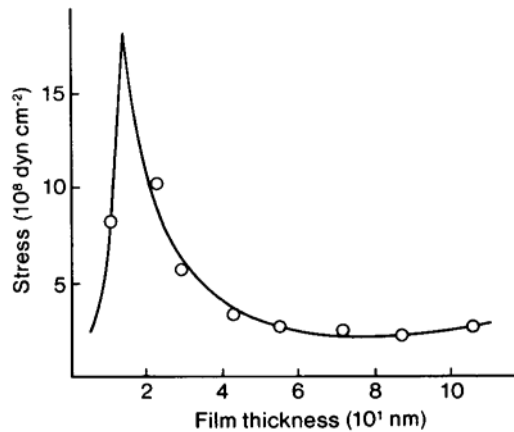


Fig. 2. General behavior of the intrinsic mechanical stress as a function of film thickness

The close approach of two free surfaces (surface energy γ_s) in the formation of a grain boundary (grain boundary energy γ_{gb}) results in a change in energy:

$$\Delta\gamma = 2\gamma_s - \gamma_{gb} \quad (4)$$

Part of the energy produces a constrained relaxation of the lattice atoms in the grain boundary by few percent of the unstrained lattice constant a . The elastic deformation is responsible for the macroscopically observed tensile stress according to Hook's law:

$$\sigma = Y * \varepsilon \quad \varepsilon = \frac{\Delta}{d} \quad (5)$$

where Y is Young's modulus and ε is the strain

Here Δ is the constrained relaxation and d is the mean crystallite diameter. The average force per unit area of boundary after relaxation must equal the average elastic stress throughout the volume of the crystallite. Considering also the Poisson ratio ν and the packing density p of the film the intrinsic stress is given by [Pulker, Mäser 1979], [Pulker 1982]:

$$\sigma = \frac{Y}{1-\nu} \frac{\Delta}{d} p \quad (6)$$

In situ measurements of the intrinsic stress in thin crystalline dielectric films have also been interpreted in terms of a stress mechanism introduced by forces at the grain boundaries of the columns [Seidel 1981].

Large grain sizes are associated with low stresses and small grain sizes with high stresses and it seems that the grain size is a dominant factor determining the magnitude of the stress. So grain growth is responsible for the observed decrease in the stress values as substrate temperature increases, thickness increases and deposition rate decreases [Sun et al. 1975].

Recently a quantitative model of the physical origin of intrinsic stress and the fundamental mechanisms that can generate stress during the growth of Volmer-Weber (V-W) thin films have been discussed [Floro et al. 2002]. In the V-W film growth, films initially grow by the nucleation of discrete islands of different crystallographic orientations, or even no crystallinity in the case of amorphous films. With ongoing deposition, the existing islands enlarge, and new islands may nucleate, until a continuous percolating network is achieved. The film continues to grow until the substrate is completely covered, followed by a additional film thickening.

During and after deposition the film undergoes several occurrences, like defect introduction, annihilation, grain growth, recrystallization or phase transitions, which cause stress within the film. This dynamic structural and microstructural evolution processes change the density of the film while the film is rigidly attached to its substrate (Doerner and Nix 1988; Nix 1989). The film will be now in a state of mechanical stress and as a consequence of the forces and moments applied to the substrate by the film, the substrate will bend slightly, which is often used to determine the resulting film stress. The evolution of the film stresses during evaporative deposition shows a so-called CTC (compressive-tensile-compressive) behaviour, which has been directly correlated with microstructural evolution (Koch 1994; Floro et al. 2001).



Fig. 2. Film growth: Nucleation – Coalescence – Continuous film (Floro et al. 2001)

The initial compressive stress occurs in the discrete-island stage of film growth, while the rapid increase in tensile stress correlates with the onset of island coalescence and grain boundary formation. The peak at the end of the tensile stress development occurs when the film becomes fully continuous, and in the final compressive stage, the continuous film is growing in thickness. CTC behaviour has been classified as a characteristic of high mobility films, whereas low mobility films exhibit only tensile stress. Surface stress is an important contribution to the stress evolution of discontinuous thin films in the discrete-island regime. Elastic deformation associated with grain boundary formation and grain growth during the coalescence process is widely regarded to be an important mechanism for tensile stress generation. The final compressive stress in continuous films can be explained by the fact that deposition occurs under highly non-equilibrium conditions in which the flux of evaporated atoms is many orders of magnitude higher than the equilibrium vapour pressure of the film at the deposition temperature. Therefore, the surface of the film is at a higher chemical potential which is the driving force for the movement of atoms into the grain boundaries and the evolution of compressive stress (Chason et al. 2001).

2.4. Penning model:

Thin films produced with PVD technologies without any ion or plasma assistance develop normally tensile film stress. Ion bombardment during deposition can reduce the tensile stress or even transfer tensile stress into compressive stress. The effects on the mechanical properties due to ion bombardment of the growing film are mainly depending on the kind, the amount and the energies of the involved ions, atoms and molecules. First descriptions concerning the development of compressive stress as consequence of an ion peening effect were carried out by d'Heurle (d'Heurle 1970) and later from different research groups starting in 1980 (Hoffman and Gaertner 1980; Cuomo et al. 1982; Huang et al. 1985; Windischmann 1987; d'Heurle and Harper 1989; Volkert 1991). Some calculations and computer simulations concerning the densification of the films due to ion bombardment and the effect on the microstructure of the films were carried out by Müller (Müller 1986, 1987, 1987-2). Based on such binary collision calculations a simplified but universal ion peening model explaining stress evolution and diminution due to ion bombardment was developed (d'Heurle and Harper 1989; Davis 1993; Carter 1994). According to this model compressive stress arises when the growing film is bombarded by ions, atoms or molecules with kinetic energies of tens or hundreds of

electron volt by atomic peening processes. These knock-on processes cause atoms to be incorporated into spaces in the growing film, which are smaller than the usual atomic volume.

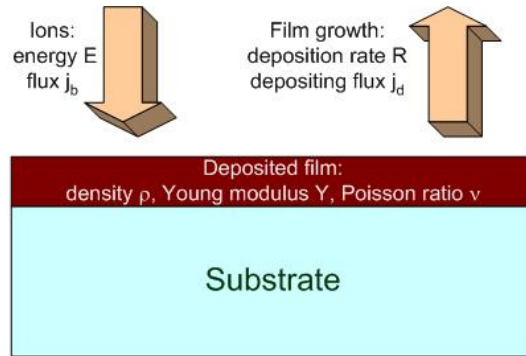


Fig. 3. Schematic diagram of a growing film with simultaneous ion bombardment of flux j_b with an energy E

In order to initiate this process the impinging ions have to overcome a threshold energy E_{crit} , whose magnitude will depend on details of the film structure and composition. The compressive stress caused by implanted atoms is associated with an increase in the strain energy of the film. A reduction in the stress by movement of the implanted atoms to the film surface is energetically favoured, however, the implanted atoms are hindered from moving by repulsive forces exerted by the surrounding atoms. The implanted atoms, then, are in metastable positions within a few nanometres of the film surface. A significant fraction of the energy of a bombarding ion is transferred to violent motion, so called thermal spikes, of the atoms in the area of impact and can provide the energy required to release implanted atoms from their metastable positions within the film (Müller 1986). With these assumptions the stress can be calculated considering that there is a balance between constrained implantation and relaxation processes so that the density n of implanted atoms is constant with time. As a result of the competition between implantation and relaxation, in general the stress rises to a maximum with increasing energy of the bombarding atoms and then decreases, as can be seen in Fig.4. As a first-order approximation, the volumetric strain ε is assumed to be proportional to the fraction n/ρ of implanted atoms in the film (Windischman 1987), where n is the density of implanted atoms and ρ is the film density. For a thin film the stress is related to the strain by

$$\sigma = \frac{Y_f}{1-\nu} \varepsilon \quad (8)$$

where Y_f is the Young's modulus of the film material and ν is the Poisson ratio. With this assumptions the stress is given by

$$\sigma \propto \frac{Y_f}{1-\nu} \frac{E^{1/2}}{j_d / j_b + k \cdot E^{5/3}} \quad (9)$$

Where j_d is the net deposition flux, j_b is the bombarding flux and $k=0.016 \cdot C_p \cdot E_0^{-5/3}$. This result describes the bombardment of monoenergetic ions with kinetic energies higher than E_{crit} . A range of ions may be taken into account by integrating over all energies greater than E_{crit} to give

$$\sigma = \int_{E_{crit}}^{\infty} \sigma(E) f(E) dE \quad (10)$$

where $f(E)dE$ is the number of ions with an energy between E and $E+dE$.

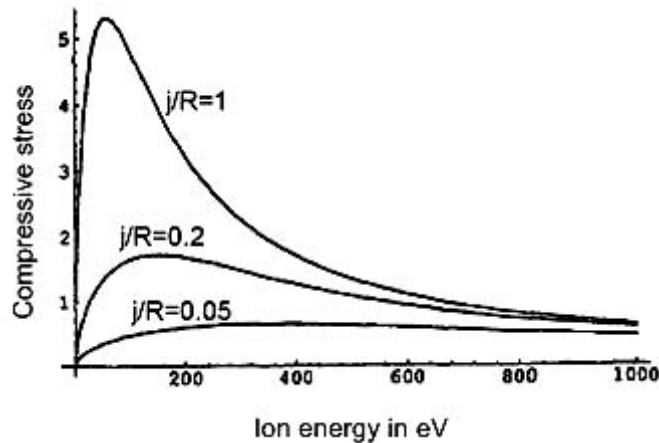


Fig. 4. Variation in compressive stress with ion energy, predicted by Eq. 9, for three values of the normalized flux $j_b/j_d=1, 0.2$ and 0.05 , assuming an effective excitation energy of $E_0=8\text{eV}$ and $C_p=1$, which is a material depending parameter (Davis 1993)

The model predicts that the magnitude of the compressive film stress is strongly dependent on the energy of the incident ions, with an energy dependence determined by the normalized flux j_b/j_d , where j_d is the net depositing flux and j_b is the bombarding flux. The differences in the stress-energy relationship seen in the literature can therefore be explained in terms of variations in the normalized flux. For low values of the normalized fluxes the model predicts that the film stress is proportional to the square root of the energy of the impinging ions, higher normalized fluxes, however, cause the stress to go through a maximum with increasing ion energy with a power law decrease for large energies and fluxes.

3. Methods of measuring stress

The determination of the intrinsic film stress is normally performed by measuring those film properties, which are changed due to the appearance of the film stress. There are several methods, which are in practical use.

The method of X-ray diffraction (XRD), and the electron diffraction method (RHEED – Reflection High Energy Electron Diffraction) determines the stress induced changes in the crystal plane distances of the lattice due to the broadening of the diffraction lines, from which the stress can be calculated. Line shifts in the diffraction diagram indicate changed lattice parameters and therefore provide information on macrostrain, whereas line broadening gives information on grain size and microstrain, i.e. lattice distortions that cause a spread around the lattice constant of the stressed material. This method is mainly used with metal films, but can also be applied for crystalline films.

Mechanical stress in solid bodies changes the inter-atomic distances and so the elastic module, which varies the velocity of sound and this can be detected by ultra sonic methods.

The piezoresistive effect consists in the change of the conductivity of a semiconductor as a consequence of an applied mechanical stress. The magnitude of the effect depends on the applied stress and its orientation with respect to the crystalline axis. The method can be applied to any pair of dielectric film-semiconductor substrate.

Several magnetic properties are connected with the atomic structure of the thin films, they can be measured to calculate the intrinsic stress.

Furthermore mechanical stress can be detected due to the change of the electrical resistance of the films or the changes in the band gap of semiconductors.

One of the well-recognized techniques to measure the stress in thin films is to determine the curvature of the bending substrate. The most general arrangements are to use a thin strip of glass clamped at one end to form a cantilever onto which the film is deposited or to use circular glass substrates or Si-wafer and determine the radius of curvature before and after deposition. The direction of the elongation of the free end indicates whether the stress is compressive or tensile.

3.1. Cantilever method:

In these methods bending of the substrate can be measured optically (travelling light spot), electrically (capacity change), mechanically (stylus pick up) or by electro-mechanical and magnetically means (lever in a balance measures the restoring force).

In the optical deflection measurement a one side clamped substrate strip, bearing a mirror on the rear side of its free end is used. With a projection microscope the shift of a light spot caused by bending during coating is measured with a position detector in an arrangement shown schematically in Fig.6. Careful calibration of the system is required. It is possible to detect a minimum displacement of 10^{-4} cm.

It is also possible to measure the electrical capacity. In this case the cantilevered strip, silvered on its rear side, is held close and parallel to a fixed conductive plate to form part of the tuning capacity of an oscillator circuit. With the oscillator operating slightly off resonance, any change of the capacity that results from a bending of the glass strip will produce a linear change in the output of the oscillator.

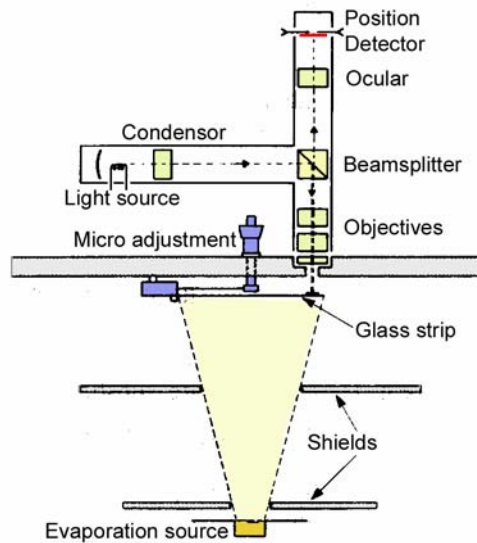


Fig. 5. Schematic diagram of an apparatus for the determination of intrinsic film stress using the cantilever method with optical detection

The electromechanical restoration method makes use of the application of a force to the free end of the strip in order to return it to the same position it was in prior to the deposition of the film. This restoring force is applied by a lever attached to the coil of an electromagnetic balance. The magnetic restoration technique is similar to the electromechanical restoration method, but in this case the restoring force is supplied by an electromagnet. This technique is limited to substrates made of, or containing some magnetic material.

3.2. Disk method:

The interferometric method makes use of conventional optical interference techniques to observe the bending of a thin circular glass plate. In general, this technique is limited in use in that the measurements normally must be made outside the vacuum chamber. Newton's interference rings arising in monochromatic light between an optical flat (reference) and a first uncoated and then coated glass-disc can be measured from photographic prints or a CCD. The stress induced change of the radius of curvature than can be determined and together with the elastic data of the substrate the film stress can be calculated.

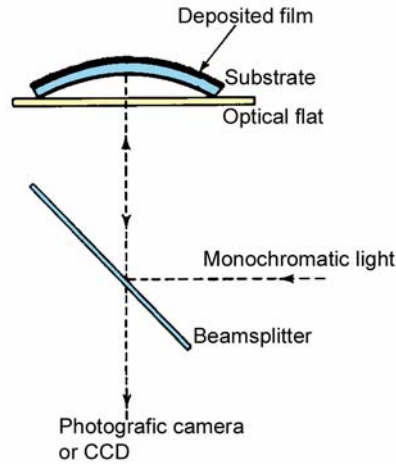


Fig. 6. Schematic representation of an apparatus for the determination of intrinsic film stress by observing Newton fringes between a stressed circular substrate and an optical flat

The change in the radius of curvature of a substrate (e.g. Si-wafer) due to progressive deposition of a stressed film is measured and the film stress value is calculated according to the following equation (Stoney 1909):

$$\sigma = \frac{Y_s t_s^2}{6(1-\nu) t_f} \frac{1}{R} \quad (11)$$

where $\frac{Y_s}{(1-\nu)}$ (in Pa) is the biaxial elastic modulus of the substrate, t_s and t_f (in m) are the substrate and film thickness, R is the radius of curvature (in m) and σ is the average film stress (in Pa).

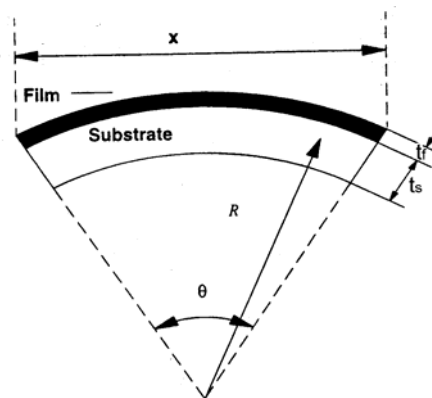


Fig. 7. Radius of curvature of a substrate due to the deposition of a film

Figure 8 shows a schematic drawing of the substrate deformed to radius R by the deposition of a film. In this case the film is under compression.

Multibeam optical stress systems are extremely sensitive and able to measure curvatures greater than 10km. Since the technique is optical and the system is mounted outside the deposition chamber, it can be used for monitoring virtually any type of process as long as there is optical access to the substrate. The principle underlying this technique is also to measure the stress-induced curvature of a substrate. A single lower power laser is used where the beam is divided into a linear array of multiple parallel output beams by transmission through a etalon, which is a piece of optical glass with parallel faces, and each face has a high reflectivity optical coating. The linear beam array then reflects off the sample and is detected on a charge-coupled device (CCD) camera. The only other optics are a spatial filter, an objective lens to focus the beam on the camera and attenuating filters to prevent saturation of the CCD (Floro et al. 1996; Taylor 1997). The primary advantage is that the optics is simple and stationary, requiring only minimal alignment during initial set-up. Simultaneous detection of the entire

laser array makes the measurement inherently less sensitive to sample vibration compared with scanning mirror systems. Critical to the measurement is the use of a high resolution CCD array that enables highly accurate measurements of the spot positions. The use of image processing and data analysis routines makes it possible to detect micron-size changes in spot position.

The film stress can be calculated by a simple equation (Stoney 1909), that requires only knowledge of the film and substrate thickness, as well as the elastic modulus of the substrate:

$$\frac{1}{R} = \kappa - \kappa_0 \propto \frac{Y_f t_f \varepsilon}{Y_s t_s^2} \quad (12)$$

where κ is the curvature of the substrate, Y_f and Y_s are the film and substrate biaxial moduli and t_f and t_s are the film and substrate thicknesses. κ_0 is the initial curvature of the substrate prior to film growth. It can be seen that reducing the thickness of the substrate enhances the curvature resolution. The film stress is determined directly from the curvature measurement. Determining film strain requires the biaxial modulus Y_f of the film, which is rarely known with sufficient accuracy. The challenge of this technique is to accurately detect curvature in the substrate with sufficient resolution to measure the amount of stress typically found in thin films.

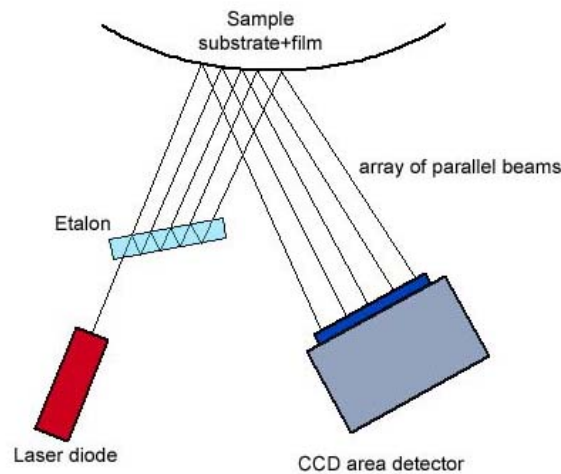


Fig. 8. Schematic diagram of a multibeam optical stress system

4. Stress values in dielectric films

Metal films: Evaporated metal films in general show tensile stresses, whose values depend on the kind of material, the deposition technique and the film thickness.

Metal oxide: Metal oxide films prepared by conventional reactive evaporation (RE) have either tensile or compressive stress values, whereas those prepared by ion and plasma assisted techniques, for example ion plating (IP) and ion assisted deposition (IBAD), show nearly exclusively relatively high compressive stresses. These mostly amorphous films have a high packing density and therefore show excellent stability under changing conditions of relative humidity. The compressive intrinsic stress is a consequence of the high film density caused by higher energy of the condensing and bombarding atoms and molecules. The stress can be reduced by varying either deposition rate, gas pressure and/or the electrical parameters of the ion or plasma sources.

SiO₂: Silicon dioxide films prepared by electron beam evaporation of fused silica show a nearly constant compressive stress of 160 MPa in 500nm thick films. Ion and plasma assistance during deposition produce a relatively large compressive stress up to 700 MPa for film thicknesses larger than 150nm. Films with thicknesses below 100nm show even higher stress values up to 1,1 GPa.

SiO: The stress in silicon monoxide films is very dependent on the evaporation conditions like deposition rate, gas pressure, residual gas, substrate temperature, etc. Films produced with high deposition rates (>3nm/s) at low gas pressures (<5*10⁻⁶ mbar) show relatively low stress values of 15 MPa tensile in films greater than 70nm thickness.

MgF₂: Magnesium Fluoride develops a relatively high tensile stress, which reaches values of about 400 MPa in films with 100nm thickness. The magnitude of the stress is influenced by chemical

composition and by deposition parameters. MgF₂ films produced with reactive advanced plasma source ion plating (RAPSIP) show stress values from 90 MPa to 220 MPa tensile, where reactive evaporation (RE) can produce films with intrinsic stresses in the range from 30 MPa compressive to 120 MPa tensile (Atanassov et al. 1999). A permanent stress reduction in MgF₂ films can be achieved by the incorporation of foreign material of substances, which are insoluble in MgF₂ and have a low vapour pressure and low free surface energy. In this way a surface segregation of the doping material with low surface energy occurs, for example CaF₂ or BaF₂, and produces a pronounced decrease in grain boundary interaction which results in lower stress values (Pulker 1999).

Table 1. Stress values of SiO₂ deposited with different technologies

Process	Stress in MPa	Reference
RFMS – radio frequency magnetron sputtering	-150 to -270	(Richter et al. 2001)
DCMS – direct current magnetron sputtering	-150 to -200	(Richter et al. 2001)
RAPSIP - reactive advanced plasma source ion plating	-100 to -500	(Gäbler et al. 2000)
RE - reactive evaporation	-100 to -500	(Christova and Manov 1994)
PECVD – plasma enhanced chemical vapour deposition	-70 to -80	(Ambree et al 1993) (Rutten 1989)
RIP – reactive ion plating	up to -1000	(Seddon et al 1988)
RLVIP – reactive low voltage ion plating	-500 to -1000	(Strauss et al 1997)
IBAD – ion beam assisted deposition	-10 to -470	(Robic et al 1996)
	-610 to -1900	(McNeil et al 1984)

Compressive stress: negative sign, tensile stress: positive sign

Table 2. Stress values of TiO₂ deposited with different technologies

Process	Stress in MPa	References
RAPSIP - reactive advanced plasma source ion plating	110 to 190	(Atanassov et al 1998)
RE - reactive evaporation	95	(Gäbler et al. 2000)
	165 to 300	(Atanassov et al 1998)
	220 to 300	(Szczyrbowski et al 1999) (Ottermann and Bange 1996)
MFMS – mid frequency magnetron sputtering	-500 to -900	(Szczyrbowski et al 1999)
SC – spin coating	100 to 250	(Szczyrbowski et al 1999) (Ottermann and Bange 1996)
PICVD – plasma impulse chemical vapour deposition	0 to 400	(Szczyrbowski et al 1999)
RIP – reactive ion plating	-150 to -400	(Szczyrbowski et al 1999) (Seddon et al 1988) (Ottermann and Bange 1996)
RLVIP – reactive low voltage ion plating	-800	(Pulker and Bühler 1985)
IBAD – ion beam assisted deposition	-540	(McNeil et al 1984)
FAD – filtered arc deposition	-700 to -2500	(Bendavid et al 1999)

Compressive stress: negative sign, tensile stress: positive sign

Table 3. Stress values of Al₂O₃ deposited with different technologies

Process	Stress in MPa	References
RFMS – radio	-250 to -1200	(Roth et al 1987)
frequency magnetron sputtering	-200 to -300	(Qing-Shan 1989)
RE - reactive evaporation	+100	(Kubovy and Janda 1977)
RIP – reactive ion plating	-210	(Seddon et al 1988)

Compressive stress: negative sign, tensile stress: positive sign

Table 4. Stress values of Ta₂O₅ deposited with different technologies

Process	Stress in MPa	References
RFMS – radio	-200 to -350	(Cheng et al 1999)
frequency magnetron sputtering		
RIP – reactive ion plating	-200	(Seddon et al 1988)
RLVIP – reactive low voltage ion plating	-400 to -1000	(Strauss et al 1997)

Compressive stress: negative sign, tensile stress: positive sign

Table 5. Stress values of Nb₂O₅ deposited with different technologies

Process	Stress in MPa	References
RFMS – radio	+100 to -1100	
frequency magnetron sputtering		
DCMS – direct current magnetron sputtering	-100 to -250	(Richter et al. 2001)
RLVIP – reactive low voltage ion plating	-200 to -500	(Edlinger and Pulker 1989)

Compressive stress: negative sign, tensile stress: positive sign

5. Correlation between film stress and optical and mechanical film properties

Density and refractive index of isotropic materials are interrelated by the Lorentz-Lorenz equation. The mean refractive index can be calculated for the general case from

$$n_f^2 = \frac{2\overline{\rho_f} R_{mol} + M_{mol}}{M_{mol} - \overline{\rho_f} R_{mol}} \quad (13)$$

if the mean film density ρ_f is known, R_{mol} is the molar refraction, which can be calculated from single crystal data, and M_{mol} is the molar weight. If we use the packing density p , which is defined as the ratio of the average film density ρ_f and the bulk density ρ_m , the correlation between the packing density p and the refractive index n is given by:

$$p = \frac{\rho_f}{\rho_m} = \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \frac{n_m^2 + 2}{n_m^2 - 1} \quad (14)$$

A linear dependence between the refractive index n and film density ρ_f can be observed for evaporated, ion- and plasma-assisted films. A strong correlation exists between the intrinsic stress and the film density. In general, evaporated films have low density, open columnar microstructure and

tensile intrinsic stress, while sputter deposited or ion plated films have higher density, close-packed microstructure and compressive stress. It is further known, that evaporated films prepared under continuous bombardment with ions of increasing kinetic energy are densified and show stress changes from tensile to compressive (Hoffman and Gaertner 1980).

One problem in highly stressed films is mechanical failures like cracking or delamination of the films. Tensile stresses cause cracks in the film perpendicular to the film plane and delamination is typical for compressive stress. Responsible for these film failures is not the film stress for itself but the elastic energy E_{elast} stored in the film. Assuming that the film stress can be considered to be biaxial and isotropic in the film plane and independent on film thickness t_f , the elastic energy E_{elast} per unit surface stored in the film is (Klockholm 1987)

$$E_{elast} = \sigma^2 \frac{(1-\nu)}{E} t_f \quad (15)$$

The mechanical stability of the film-substrate system becomes critical when the stored elastic energy approaches and exceeds a critical value E_{crit} , which is determined by a critical stress value σ_{crit} , and the Griffith criterion (Griffith 1920) with the crack length h , omitting ν and surface energy γ .

$$E_{crit} \cong \frac{\sigma_{crit}^2 h}{E} \cong 2\gamma \Rightarrow t_{crit} \cong \frac{2E\gamma}{\sigma^2} \quad (16)$$

This demonstrates that the two new surfaces formed by a crack contribute to the total surface energy with an increase of 2γ . When σ is constant and independent of film thickness t there exists a critical film thickness t_{crit} at which E_{elast} exceeds E_{crit} and film fracture will occur when $t > t_{crit}$. In the case of delamination the Barenblatt model (Barenblatt 1962) is more appropriate. Similar to Eq. 16 obtaining a critical energy for delamination leads to a critical stress value and finally to a critical film thickness

$$t_{crit} \cong \frac{\gamma_d E}{\sigma^2} \quad (17)$$

where the surface energy is given by $\gamma_d = \gamma_s + \gamma_f - \gamma_i$, (index s means substrate, f means film and i stands for the part where substrate and film were never joined).

The investigations show that, by the use of fracture theory, the criterion for film-substrate mechanical stability is dependent on γ , γ_d , σ and t and that the equations that describe the criteria for fracture and delamination have in principle the same form. To avoid catastrophic film failure, $\sigma^2 t$ must be reduced in some manner. Varying the deposition parameters or changing the process technology can reduce the film stress.

6. Outlook and summary

Evaporation, sputtering and energetic ion and coating material deposition processes operated with different sets of parameters cause different structures and microstructures so that the films of the same material but produced by different technologies generally also have different stress values. Hence, the possibility exists of influencing stresses in a desired way.

In films deposited via vacuum evaporation, in the absence of any external agency (including contamination), tensile stresses are normally observed. Impurities in the deposition atmosphere of films deposited by evaporation cause the stresses to become compressive. Several mechanisms are probably involved in this phenomenon.

Theoretical treatments often explain the origin of compressive stress as a consequence of energetic particle bombardment, already discussed in chapter 2.4 Peening Model. Peening processes cause atoms to become incorporated into the growing film with a number quite higher than would be obtained otherwise since sufficient energetic atoms may be forced into spaces too small to accommodate them under thermal equilibrium conditions.

Generally, vacuum deposited films and sputter deposited films prepared at high gas pressures have tensile stresses which may be anisotropic with off-normal angle of incidence deposition. In low-pressure sputter deposition and ion plating, energetic particle bombardment gives rise to high compressive stresses due to the recoil implantations of surface atoms (Sun et al. 1975; Hoffmann and Thornton 1979; Thornton and Hoffman 1985). Studies of deposited films with concurrent bombardment have shown that the conversion of tensile to compressive stress is very dependent on the ratio of bombarding species to depositing species (Hoffman and Gaertner 1980). In plasma processing the residual film stress may be very sensitive to the substrate bias and gas pressure during deposition in a

plasma environment (Bland et al 1974; Cuthrell and Mattox 1988). The lattice strain associated with the film stress represents stored energy and this energy along with a high concentration of lattice defects leads to a lowering of the recrystallization temperature in crystalline materials, a lowered strain point in glassy materials, a high chemical etch rate, electro migration problems, void growth in metallization lines by creep or other such mass transport effects.

Film property modifications by ion bombardment are mainly caused by momentum transfer from the ions to the film atoms. Experiments on a reactive low voltage ion plating (RLVIP) process with dielectrics showed that reactive film deposition in presence of excited and ionised atoms and molecules of higher energy leads to the formation of dense chemical compound films. The high density of such films is responsible for the relatively high refractive index and the compressive stress. Ion bombardment induced local chemical defects may increase the extinction coefficient value when high ion current densities and ion energies of several tens of eV are applied in film production. Film deposition with low ion current densities and low ion energies yield stoichiometric coatings with very low extinction coefficient, low density, low stress and low refractive index. The optical and mechanical stability of such films is, however, often insufficient in such cases. The films need to be densified by a longer lasting post-deposition heat treatment at temperature higher than 300°C. This leads to a decrease in physical thickness and an increase in the refractive index and environmental stability. Heat treatment of dense films often causes microstructural relaxation phenomena and oxidation resulting in a decrease of the film density, extinction coefficient and intrinsic stress, there the physical film thickness if increased (Lechner et al 1998; Strauss et al. 1999).

As the total gas pressure of the vacuum atmosphere rises, the mean free path length in PVD processes is reduced. The paths by which neutrals, non-decelerated particles can travel or along which ionised particles can be accelerated by electrical fields are shortened. The kinetic energy of the particles impinging on the growing film decreases, which causes a decrease in growth-induced compressive stresses with rising total pressure. If the coating is deposited without applying a bias voltage, tensile stresses may even occur in the film.

If the reactive gas component of the vacuum atmosphere is increased at constant total gas pressure, the number of dissociated and ionised gas particles, which can be accelerated on to the substrate, be incorporated in the coating and contribute to the formation of the lattice, rises. As the reactive gas component increases, the propagation of reactive gas atoms in the coating will therefore also rise until certain saturation points are reached. At higher reactive gas pressures, higher compressive stresses then occur.

The coating rate of PVD processes is primarily a function of the vaporization power or sputtering power. If the particle energy is not increased, then an increase in vaporization power, and thus in the coating rate, results in a reduction in compressive stresses in PVD coatings.

As the coating thickness increases, a decrease in the growth-induced compressive stresses is generally observed. Coating failure, like delamination, may occur during or after the process where high stresses are combined with increasing coating thickness, indicating that the stresses in the interface have exceeded the limiting failure value (Pulker 1982; Hirsch and Mayr 1988; Strauss et al 1997). It will appear that a compressive stress maximum occurs in the vicinity of the interface zone, whereas stress remains virtually constant over the coating thickness in the remainder film.

The orientation of the specimens also can have an effect on the film stress. In planar sputter processes, it was noted that compressive stresses decreased if the surface of the specimen was inclined to the direction of incidence of the particles. An inclination of 45° resulted in almost complete elimination of the stresses (Hoffman 1982).

7. References

- Atanassov G, Turlo J, Kai Fu J, Sheng Dai Y (1999) Mechanical, optical and structural properties of TiO₂ and MgF₂ thin films deposited by plasma ion assisted deposition. *Thin Solid Films* 342, pp.83-92
- Ambree P, Kreller F, Wolf R, Wandel K (1993) Determination of the mechanical stress in plasma enhanced chemical vapour deposited SiO₂ and SiN layers. *J.Vac.Sci.Technol. B* 11 (3), pp.614
- Barenblatt G.I (1962) *Adv.Appl.Mech.* 7, pp.55-131
- Bendavid A, Martin P.J, Jamting A, Takikawa H, (1999) Structural and optical properties of titanium oxide thin films deposited by filtered arc deposition. *Thin Solid Films* 355-356, pp.6
- Bland R.D, Kominiak G.J, Mattox D.M (1974) Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits. *J.Vac.Sci.Technol.* 11, pp.671
- Carter G (1994) Peening in ion assisted thin films – a generalized model. *J.Phys.D:Appl.Phys.* 27, pp.1046

- Chason E, Sheldon B.W, Freund L.B, Floro J.A, Hearne S.J (2001) Phys.Rev.Lett.
- Cheng W.H, Chi S.F, Chu A.K (1999) Effect of thermal stresses on temperature dependence of refractive index for Ta₂O₅ dielectric films. Thin Solid Films 347, pp.233-237
- Christova K.K, Manov A.H (1994) Mechanical stress and refractive index variation in dry SiO₂. Int.J.Electronics 76, pp.913-916
- Cuomo J.J, Harper J.M, et.al, (1982) Modification of niobium film stress by low-energy ion bombardment during deposition. J.Vac.Sci.Technol. 20, pp. 349
- Cuthrell R.E, Mattox D.M, et.al (1988) Residual stress anisotropy, stress control, and resistivity in post cathode magnetron sputter deposited molybdenum films. J.Vac.Sci.Technol. A6(5), pp.2914
- Davis C.A (1993) A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. Thin Solid Films 226, pp.30
- D'Heurle F.M. (1970) Metall.Trans. I, pp.725
- D'Heurle F.M, Harper J..M.E (1989) Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering. Thin Solid Films 171, pp.81
- Doerner M.F, Nix W.D (1988) CRC Crit.Rev. Solid State Mater.Sci. 14, pp.225
- Edlinger J, Ramm J, Pulker H.K, 1989 Thin Solid Films 175, pp.207-212
- Gäbler D, Laux S, Kaiser N, Bernitzki H, (2000) Low stress and shift free optical coatings for ultra-high precision surfaces. Optical Society of America
- Griffith A.A (1920) Phil.Trans.Roy.Soc.Lond. 221, pp.163
- Floro J.A, Chason E, Lee S.R (1996) Real time measurement of epilayer strain using a simplified wafer curvature technique. Mater.Res.Soc.Symp.Proc. 406, pp.491
- Floro J.A, Hearne S.J, Hunter J.A, Kotula P, Chason E, Seel S.C, Thompson C.V (2001) J.Appl.Phys. 89, pp.4886
- Floro J.A, Chason E, Cammarata R.C, Srolovitz D.J (2002) Physical Origins of Intrinsic Stresses in Volmer-Weber Thin Films. MSR Bulletin, pp.19
- Heavens O.S, Smith S.D (1957) J.Opt.Soc.Am, 47, pp.469
- Hirsch T, Mayr P (1988) Surf.Coat.Technol. 36, pp.729-741
- Hoffman R.W, Anders F.J (1953) J.Appl.Phys, 23, pp.231
- Hoffman R.W (1975) The mechanical properties of non-metallic thin films. AEC Techn. Rep. 82, Atomic Energy Commission, Case Western Reserve University, Cleveland OH
- Hoffman D.W, Thornton J.A (1979) Effects of substrate orientation and rotation on internal stresses in sputtered metal films. J.Vac.Sci.Technol. 16(2), pp.134
- Hoffman D.W, Gaertner M.R (1980) Modification of evaporated chromium by concurrent ion bombardment. J.Vac.Sci.Technol. 17, pp.425
- Hoffman D.W (1982) Film stress diagnostics in sputter deposition of metals, Proc. 7th Int.Conf. on Vacuum Metallurgy, Tokyo
- Huang T.C, Lim G, Pramigani F, Key E (1985) Effect of ion bombardment during deposition on the x-ray microstructure of thin silver films. J.Vac.Sci.Technol. A6, pp.2333
- Klockholm E, (1987) Delamination and fracture of thin films. IBM J. Res.Develop. 31, pp.585
- Koch R, (1994) J.Phys.: Condens..Matter 6, pp.9519
- Kubovy A, Janda M (1977) Thin Solid Films 42, pp.169-173
- Lechner W, Strauss G.N, Pulker H.K (1998) Int. Conf. Coatings on Glass ICCG-98, Saarbrücken, Germany
- McNeil J.R, Barron A.C, Wilson S.R, Herrmann W.C (1984) Ion-assisted deposition of optical thin films: low energy vs. high energy bombardment. Appl.Opt. 23, pp.552-559
- Mills E.J (1877) Proc.Roy.Soc. London 26, pp.504
- Müller K.H (1986) Model for ion assisted thin film densification. J.Appl.Phys. 59, pp.2803
- Müller K.H (1987) Ion-beam induced epitaxial vapour-phase growth: a molecular dynamics study. Phys.Rev.B 35, pp.7906
- Müller K.H (1987-2) Stress and microstructure of sputter deposited thin films: molecular dynamic investigations. J.Appl.Phys. 62, pp.1796
- Movchan B.A, Demchishin A.V Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide. (1969) Phys.Met.Metallorg., 28, pp.83
- Nix W.D, (1989) Metall. Trans. A 20A, pp.2217
- Qing-Shan S (1989) Proc IPAT-89, Geneva, pp.64-69
- Ottermann C.R, Bange K (1996) Correlation between the density of TiO₂ films and their properties. Thin Solid Films 286, pp.32
- Pulker H.K, Mäser J.M (1979) The origin of mechanical stress in vacuum deposited MgF₂ and ZnS films. Thin Solid Films, 59, pp.65
- Pulker H.K (1982) Mechanical properties of optical films. Thin Solid Films, 89, pp.191
- Pulker H.K (1999) Coatings on Glass 2nd revd.edn., Elsevier, pp.374
- Richter F, Kupfer H, Schlott P, Gessner T, Kaufmann C (2001) Optical properties and mechanical stress in SiO₂/Nb₂O₅ multilayers. Thin Solid Films 389, pp.278-283

- Robic J.Y, Leplan H, Paulean Y, Rafin B (1996) Residual stress in silicon dioxide thin films produced by ion-assisted deposition. *Thin Solid Films* 290-291, pp.34-39
- Roth T, Kloos K.H, Broszeit E (1987) Proc IPAT-87 Brighton, UK, pp.252-257
- Rutten G.M.R (1989) Proc. IPAT-89, Geneva, pp.449-454
- Seddon R.I, Temple M.D, Klinger R.E, Tuttle-Hart T, LeFevre P.M (1988) Proc.Conf.Opt.Interference Coatings, Tucson, USA, pp.255-258
- Seidel J (1981) Stress in thin MgF₂ films. Thesis, University of Innsbruck, Austria
- Stoney G.C (1909) Proc.Roy.Soc. London A32, pp.172
- Story H.S, Hoffman R.W (1956) J.Appl.Phys, 27, pp.193
- Strauss G.N, Danh N.Q, Pulker H.K (1997) Mechanical stress in thin SiO₂ and Ta₂O₅ films produced by reactive low voltage ion plating (RLVIP). *J.Non.Cryst.Solids*, 218, pp.256
- Strauss G.N, Lechner W, Pulker H.K (1999) Gas pressure influence on the optical and mechanical properties of Ta₂O₅ films produced by reactive low voltage ion plating (RLVIP). *Thin Solid Films* 351, pp.53
- Sun R.C, Tisone T.C, Cruzan P.D (1975) The origin of internal stress in low-voltage sputtered tungsten films. *J. of Applied Physics*, Vol.46, No.1
- Szczyrbowski J, Bräuer G, Ruske M, Bartella J, Schroeder J, Zmely A (1999) Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering. *Surface and Coatings Technology* 112, pp.261-266
- Taylor C, Barlett D, Chason E., Floro J (1997) *Indust.Phys.*, 4 (1), pp.25
- Thornton J.A, Hoffman D.W (1985) The influence of discharge current on the intrinsic stress in Mo films deposited by cylindrical and planar magnetron sputtering sources. *J.Vac.Sci.Technol.* A3, pp.576
- Volkert C.A (1991) Stress and plastic flow in silicon during amorphization by ion bombardment. *J.Appl.Phys.* 70, pp.3521
- Wilcock J.D (1967) Stress in thin films, Thesis, Imperial College, University of London
- Windischmann H (1987) An intrinsic stress scaling law for polycrystalline films prepared by ion beam sputtering. *J.Appl.Phys.* 62, pp.1800

8. List of symbols and abbreviations

σ	mechanical stress	$\sigma, \sigma_{\text{ext}}, \sigma_{\text{therm}}, \sigma_{\text{int}}$
Y	Young's modulus	Y_f, Y_s
α	thermal coefficient	α_f, α_s
T	temperature	
τ	surface tension	
t	thickness	t_f, t_s
γ	surface energy: $\gamma_s, \gamma_{\text{gb}}, \gamma_d, \gamma_f, \gamma_i$	
ε	strain	
a	lattice constant	
Δ	constrained relaxation	
d	diameter	
ν	Poisson ratio	
p	packing density	
E	energy	$E, E_{\text{elast}}, E_{\text{crit}}$
j	flux	$j_{\text{bomb}}, j_{\text{depos}}$
ρ	density	ρ_f
n	particle density	
n	refractive index	
C	constants	C_p
R	radius	
κ	curvature	