

Plasmaphysikalische Charakterisierung einer magnetfeldgestützten Hohlkathoden-Bogenentladung und ihre Anwendung in der Vakuumbeschichtung

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Phys. Burkhard Zimmermann

geboren am 04.12.1983 in Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

Tag der Einreichung: 11. Juli 2012
Tag der Verteidigung: 19. Dezember 2012

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2009 bis Juli 2012 am
Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik angefertigt.

wissenschaftlicher Betreuer
und 1. Gutachter: Prof. Dr. W. Möller

2. Gutachter: Prof. Dr. A. Lunk

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt Charakterisierung, Modellbildung sowie Anwendung einer magnetfeldgestützten Hohlkathoden-Bogenentladung. Hohlkathoden sind seit den 1960er Jahren Gegenstand grundlagen- sowie anwendungsorientierter Forschung und werden seit 20 Jahren am Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik für die Anwendung auf dem Gebiet der Vakuumbeschichtung weiterentwickelt. Ziel dieser Arbeit ist es, die technologischen Fortschritte physikalisch zu verstehen und gezielte Weiterentwicklungen für spezifische Einsatzgebiete zu ermöglichen.

In der untersuchten Hohlkathodenbauform ist das aus Tantal bestehende, vom Arbeitsgas Argon durchströmte Kathodenröhrchen koaxial von einer Ringanode sowie von einer Magnetfeldspule umgeben. Die Entladung wird durch Hochspannungspulse gezündet, worauf sich ein diffuser Bogen im Röhrchen (internes Plasma) ausbildet. Das Röhrchen wird von Plasmaionen auf hohe Temperaturen geheizt, die eine thermionische Emission von Elektronen ermöglichen, welche das Plasma speisen. Das technologisch nutzbare externe Plasma wird im Vakuumrezipienten durch Wechselwirkung der Gasteilchen mit Strahlenergie aus der Kathode erzeugt. Bei starker Reduktion des Arbeitsgasflusses wird die Entladung durch das Magnetfeld der Spule stabilisiert. Der experimentelle Befund, dass dadurch Plasmadichte und -reichweite sowie ggf. die Ladungsträgerenergien im Rezipienten aufgrund des intensiveren Elektronenstrahls wesentlich gesteigert werden können, wird durch orts aufgelöste Langmuir-Sondenmessung, optische Emissionsspektroskopie und energie aufgelöste Massenspektrometrie ausführlich belegt und nach der Lösung von Strom- und Wärmebilanzgleichungen durch die Verhältnisse im Kathodenröhrchen begründet.

Neben Argon werden auch typische Reaktivgase der Vakuumbeschichtung im Hohlkathodenplasma betrachtet: zum einen Stickstoff und Sauerstoff, die in reaktiven PVD-Prozessen (physikalische Dampfphasenabscheidung) zur Beschichtung mit Oxid- bzw. Nitridschichten zum Einsatz kommen und durch Ionisation, Dissoziation und Anregung im Hohlkathodenplasma verbesserte Schichteigenschaften ermöglichen; zum anderen Azetylen, das bei PECVD (plasmagestützte chemische Dampfphasenabscheidung) von amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten z. B. für tribologische oder biokompatible Beschichtungen genutzt wird. Azetylen wird durch Streuprozesse mit Elektronen und Ionen im Plasma aufgespalten, wodurch schichtbildende Spezies erzeugt werden, die am Substrat kondensieren. Durch die Wahl der Plasmaparameter sowie durch abgestimmte Substratbiasspannung und Substratkühlung lassen sich die Beschichtungsrate einstellen sowie polymer-, graphit- oder diamantartige Eigenschaften erzielen. Neben der Plasmadiagnostik mittels energie aufgelöster Massenspektrometrie werden die erzeugten Kohlenstoffschichten vorgestellt und hinsichtlich Härte, Zusammensetzung und Morphologie analysiert.

Abstract

In the present thesis, characterization, modeling and application of a magnetically enhanced hollow cathode arc discharge are presented. Since the 1960s, hollow cathodes are being studied in basic and applied research. At Fraunhofer Institute for Electron Beam and Plasma Technology, further development concerning the application in vacuum coating technology has been carried out for about twenty years. The present work targets on physically understanding the technological progress in order to enable specific further development and application.

In the investigated hollow cathode device, a ring-shaped anode and a magnetic field coil are arranged coaxially around the tantalum cathode tube, which is flown through by argon as the working gas. The discharge is ignited by high voltage pulses establishing a diffuse arc within the cathode tube (internal plasma). The cathode is being heated by the plasma ions to high temperatures, which leads to thermionic emission of electrons sustaining the plasma. The external plasma in the vacuum chamber, which can be used for technological applications, is generated by collisions of gas atoms with beam electrons originating from the cathode. In the case of strongly reduced working gas flow, the discharge is stabilized by the magnetic field of the coil; the related experimental findings such as significantly increased plasma density and range as well as higher charge carrier energies in the external plasma are extensively proved by spatially resolved Langmuir probe measurements, optical emission spectroscopy, and energy-resolved ion mass spectrometry. Furthermore, the results are correlated to the conditions within the cathode tube by solving the current and heat balance equations.

Besides argon, typical reactive gases used in vacuum coating are examined in the hollow cathode plasma, too. First, nitrogen and oxygen, which are applied in PVD (physical vapor deposition) processes for the deposition of oxide and nitride layers, are ionized, dissociated, and excited by plasma processes. In the case of practical application, this plasma activation leads to improved film properties. Second, acetylene is used as a precursor for PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) of amorphous hydrogenated carbon films, e.g. for tribological or biocompatible applications. Acetylene is cracked by electron and ion scattering in the plasma providing film-forming species to be deposited on the substrate. The deposition rate as well as the polymeric, graphitic, or diamond-like properties can be controlled by plasma parameters, a defined substrate bias, and substrate cooling. The hollow cathode-generated acetylene plasma has been characterized by energy-resolved ion mass spectrometry, and the carbon films obtained are analyzed regarding hardness, film composition, and morphology.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XV
Formelzeichen	XVII
1 Einleitung	1
2 Modellvorstellungen zur Hohlkathoden-Bogenentladung	3
2.1 Internes Plasma	3
2.1.1 Übersicht über die Vorgänge im internen Plasma	3
2.1.2 Axialer Druckverlauf im Hohlkathodenröhrchen	6
2.1.3 Wärme- und Strombilanz	9
2.2 Externes Plasma	14
2.2.1 Ausbildung des externen Plasmas	14
2.2.2 Elektronenstoß-Prozesse im externen Plasma	16
3 Experimenteller Aufbau und Methoden	19
3.1 Laboranlage LB450	19
3.2 Magnetfeldgestützte Hohlkathode	22
3.2.1 Aufbau der Hohlkathodenbaugruppe	22
3.2.2 Zündung und Betrieb	24
3.2.3 Potentialverhältnisse im Hohlkathoden-Bogenplasma	25
3.3 Optische Emissionsspektroskopie	26
3.4 Energieaufgelöste Massenspektrometrie	28
3.5 Langmuir-Sondenmessung	28
3.5.1 Plasmasonde ESPion	28
3.5.2 Ableitung von Plasmakenngrößen aus der Sondenkennlinie	29
3.6 Schichtanalytik	35
3.6.1 Schichtdickenmessung mit dem Profilometer	36
3.6.2 Härtemessung durch Nanoindentation	36
3.6.3 Rasterelektronenmikroskopie	36
3.6.4 Glimmentladungsspektroskopie	36
3.6.5 Elastische Rückstredetektionsanalyse und Rutherford-Rückstreuspektrometrie	37
3.6.6 Raman-Spektroskopie	38

4	Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre	39
4.1	Ortsaufgelöste Langmuir-Sondenmessung	39
4.1.1	Wirkung des Magnetfeldes und Reduktion des Arbeitsgasflusses	39
4.1.2	Ortsaufgelöste Messungen beim Entladungsstrom 50 A	42
4.1.3	Ergänzungen zum Entladungsstrom 100 A	47
4.1.4	Bemerkungen zu höheren Entladungsströmen	49
4.1.5	Nachweis der Strahlelektronen	50
4.2	Energieaufgelöste Massenspektrometrie	53
4.3	Rückschlüsse auf die Vorgänge im internen Plasma	54
4.3.1	Länge der aktiven Zone	55
4.3.2	Abschätzung der Kathodenfallspannung und Lösung der Bilanzgleichungen	57
4.3.3	Beiträge der Heiz- und Kühlmechanismen	59
4.3.4	Anteile der einzelnen Ladungsträgerströme	61
5	Anregung von Reaktivgasen im Hohlkathodenplasma	65
5.1	Molekulare Prozesse im Plasma	65
5.2	Elektronenstoßquerschnitte	69
5.2.1	Stickstoff	69
5.2.2	Sauerstoff	70
5.2.3	Azetylen	71
5.3	Optisches Emissionsspektrum	72
5.4	Langmuir-Sondenmessung	73
5.5	Ionenenergieverteilungen	76
5.5.1	Stickstoff	76
5.5.2	Sauerstoff	77
5.5.3	Azetylen	79
6	Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD	85
6.1	Eigenschaften und Einsatzgebiete kohlenstoffbasierter Schichten	85
6.2	Vorgehensweise und Abscheideparameter	88
6.3	Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten	89
6.3.1	Schichtdicke	89
6.3.2	Härte	90
6.3.3	Morphologie	92
6.3.4	Schichtzusammensetzung	92
6.3.5	Bindungsarten	96
6.3.6	Zusammenstellung und Einordnung	97
7	Zusammenfassung	101
	Literaturverzeichnis	105
	Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen	113
	Tabellarischer Lebenslauf	115

Abbildungsverzeichnis

2.1	Längsschnittschema eines Kathodenröhrchens mit der Darstellung der Entladungsprozesse	5
2.2	Axialer Druckverlauf im Kathodenröhrchen für Argon; schwarze Linie: optimaler Druck nach Gl. 2.12 bei 2500°C	8
2.3	Elektronenstoßquerschnitte für Argon [33,39]. Neben den farbig dargestellten Elektron-Atom-Wechselwirkungen ist schwarz die Elektron-Elektron-Thermalisierung eingezeichnet, deren Wirkungsquerschnitt zum besseren Vergleich mit dem Faktor 0,001 (gepunktet) und 0,01 (gestrichelt) multipliziert wurde, da die Elektronen als Stoßpartner im externen Plasma eine um den Ionisierungsgrad 0,001-0,01 geringere Dichte als die Gasatome aufweisen.	17
3.1	Schemata der Versuchsanlage mit Anordnung der Messeinrichtungen sowie der Beschichtungskomponenten	20
3.2	Außenansichten der Hohlkathodenbaugruppe	22
3.3	Schema und Abmessungen der Hohlkathodenbaugruppe	23
3.4	Beispiel optischer Emissionsspektren des Argon-Hohlkathodenplasmas bei verschiedenen internen Gasflüssen (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A, Kammerdruck 1,2 Pa)	27
3.5	Beispiel einer Sondenkennlinie (eigene Messung) mit Kennzeichnung des Floatingpotentials (Nullstelle) und des Plasmapotentials (Wendepunkt)	30
3.6	Anfitten des quadrierten Ionenstroms (links) und Trennung der Ionen- und Elektronenanteile am Sondenstrom (rechts)	32
3.7	Die Elektronentemperatur kann durch Integration der EEVF (links) oder durch Ermittlung des Anstiegs des logarithmierten Elektronenstromes (rechts) bestimmt werden.	34
4.1	Auswirkung des Magnetfeldes und der Gasflussvariation auf die Kathoden- und Anodenpotentiale sowie auf den Verlauf der Elektronendichte im externen Plasma; Letztere wurden mittels Langmuir-Sonde auf der Hohlkathodenachse bei Position 30 cm (Quadrate) bzw. 125 cm (Kreise) bei den Drücken 0,3 Pa (links) bzw. 1,2 Pa (rechts) gemessen (Entladungsstrom 100 A).	40
4.2	Die Elektronendichte auf der Hohlkathodenachse in Abhängigkeit von der eingespeisten elektrischen Leistung bei Kammerdrücken von 0,3 Pa bzw. 1,2 Pa und verschiedenen Spulenströmen (Entladungsstrom 100 A)	42
4.3	Plasmaparameter bei den Drücken 0,1 Pa (rot), 1,2 Pa (grün) und 3,4 Pa (violett) sowie bei den axialen Positionen 30 cm (gefüllte Quadrate), 70 cm (offene Quadrate) und 125 cm (Sternchen) auf der Hohlkathodenachse (Entladungsstrom 50 A, Spulenstrom 20 A).	43

Abbildungsverzeichnis

4.4	Elektronenenergieverteilungsfunktionen (Linien) im Vergleich mit Maxwell-Verteilungen (Punkte) der entsprechenden Elektronentemperatur (Beschriftung) an den axialen Positionen 30 cm (schwarz), 70 cm (rot) und 125 cm (blau) auf der Hohlkathodenachse (Entladungsstrom 50 A, Spulenstrom 20 A, interner Gasfluss 10 sccm)	44
4.5	Lateralprofile von Plasmapotential, Elektronentemperatur und -dichte bei den Drücken 0,1 Pa (rot) und 3,4 Pa (violett) sowie den axialen Positionen 30 cm (gefüllte Quadrate), 70 cm (offene Quadrate) und 125 cm (Sternchen) auf der Hohlkathodenachse (Entladungsstrom 50 A, Spulenstrom 20 A, interner Gasfluss 10 sccm)	46
4.6	Korrelation der Elektronendichte an der axialen/lateralen Position 30 cm/ 0 cm mit dem optischen Emissionssignal von Ar^+ bei 435 nm beim Entladungsstrom 50 A	47
4.7	Kathoden- und Anodenpotential sowie Elektronendichte bei den Drücken 0,1 Pa (rot) bzw. 1,2 Pa (grün) sowie den axialen Positionen 30 cm (gefüllte Quadrate), 70 cm (offene Quadrate) und 125 cm (Sternchen) auf der Hohlkathodenachse (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A)	48
4.8	Elektrodenpotentiale und Plasmadichten auf der Hohlkathodenachse bei Sondenposition 125 cm für verschiedene Entladungsströme in Abhängigkeit vom internen Gasfluss bzw. von der eingespeisten Leistung (Spulenstrom 20 A, Druck 1,2 Pa)	49
4.9	Versuchsaufbau zur Detektion der Strahlelektronen mit einer der Kathode gegenüberliegenden Anode	50
4.10	Vergleich der Sondenkennlinien und der EEVF mit Ringanode und gegenüberliegender Anode bzw. mit und ohne Magnetfeld	51
4.11	Maxwell- und Strahlanteil der EEVF (links) sowie das laterale EEVF-Profil des Plasmastrahls zwischen der Hohlkathode und der gegenüberliegenden Anode (rechts)	52
4.12	Energiespektren einfach und zweifach geladener Argonionen bei den Kammerdrücken 0,3 Pa bzw. 1,2 Pa und bei verschiedenen internen Gasflüssen durch die Hohlkathode. Aufgrund eines internen Offsets der Energieskalierung im Plasmamonitor wurde die Energieskala mittels des Plasmapotentials, das in Analysatornähe durch Langmuir-Sondenmessung ermittelt wurde, kalibriert (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A).	53
4.13	Berechneter Verlauf der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Röhrchen in Abhängigkeit von Gasfluss und axialer Position nach den Gleichungen 2.7 und 4.4, wobei der Bereich $\lambda = (4 \pm 2)$ mm grau hinterlegt ist (links). Rechts ist die daraus abgeleitete Länge der aktiven Zone (Argon, 2500 K, Kathodenbohrung 4 mm) für zwei Weglängenbereiche dargestellt.	55
4.14	Aus den Messdaten (Kap. 4.1.3) entsprechend Kap. 3.2.3 abgeschätzte Kathodenfallspannung im internen Plasma bei verschiedenen Entladungsströmen (Spulenstrom 20 A)	57
4.15	Lösung der Bilanzgleichungen 2.24-2.27 bei verschiedenen Kathodenfallspannungen für das Arbeitsgas Argon, eine Kathode aus Tantal mit Innen- und Außendurchmessern von 4 bzw. 12 mm sowie für den Entladungsstrom von 100 A. Beispielhaft zeigen die gestrichelten Linien die Bestimmung der Ionenstromdichte für den Gasfluss 12 sccm, für den in Abb. 4.14 eine Kathodenfallspannung von 50 V und in Abb. 4.13 eine aktive Zone der Länge 28 mm eingezeichnet sind ($\lambda = (4 \pm 2)$ mm, Spulenstrom 20 A).	58

4.16	Mittels Gleichungen 2.24-2.27 berechnete Temperatur der Kathodenwand innerhalb der aktiven Zone bei verschiedenen Entladungsströmen (links) für die diskreten verfügbaren Kathodenfall-Messpunkte (Abb. 4.14). Diese Temperaturwerte erlauben es, gemeinsam mit Position und Länge der aktiven Zone aus Abb. 4.13 – auch wenn mit dem Modell des idealisierten Falles eines rechteckförmigen Temperaturverlaufs berechnet (Kap. 2.1.3) – einen prinzipiellen axialen Verlauf der Wandtemperatur für ausgewählte interne Gasflüsse zu skizzieren (rechts, vgl. [3,5], Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A; Kathodenmündung bei Position 0 mm).	59
4.17	Mittels Gleichungen 2.24-2.27 berechnete Beiträge der Mechanismen zur Kathodenheizung und -kühlung (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A). Die Resultate sind analog zu Abb. 4.16 punktweise dargestellt.	60
4.18	Aus den Bilanzgleichungen 2.24-2.27 gewonnene Anteile des Ionenstroms sowie des nach innen und außen emittierten Elektronenstroms am Gesamtentladungsstrom (links; Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A). Der ins Röhrchen hinein emittierte Elektronenstrom ist rechts für verschiedene Entladungströme dargestellt. Die Resultate wurden analog zu Abb. 4.16 punktweise berechnet.	61
4.19	Approximierte Anzahl von Ionisationsereignissen pro emittiertes Elektron im internen Plasma bei verschiedenen Entladungsströmen	63
5.1	Elektronenstoßquerschnitte bei Stickstoffmolekülen [71]. Neben den farbig dargestellten Wechselwirkungsquerschnitten der Elektronen mit den Molekülen ist analog zu Abb. 2.3 der Bereich der Elektron-Elektron-Thermalisierung eingetragen (schwarz gepunktet/gestrichelt)	69
5.2	Elektronenstoßquerschnitte bei Sauerstoffmolekülen [72–74]. Neben den farbig dargestellten Wechselwirkungsquerschnitten der Elektronen mit den Molekülen ist analog zu Abb. 2.3 der Bereich der Elektron-Elektron-Thermalisierung eingetragen (schwarz gepunktet/gestrichelt)	70
5.3	Elektronenstoßquerschnitte bei Azetylen [68]. Neben den farbig dargestellten Wechselwirkungsquerschnitten der Elektronen mit den Molekülen ist analog zu Abb. 2.3 der Bereich der Elektron-Elektron-Thermalisierung eingetragen (schwarz gepunktet/gestrichelt)	71
5.4	Optische Emissionsspektren der drei untersuchten Reaktivgase Stickstoff, Sauerstoff und Azetylen, aufgenommen unter folgenden Bedingungen: Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A, interner Gasfluss (stets Argon) 10 sccm (bei Stickstoff und Sauerstoff) bzw. 15 sccm (bei Azetylen), Reaktivgasfluss 740 sccm (Stickstoff/Sauerstoff diffus) bzw. 750 sccm (Azetylen durch Gasdusche, vgl. Abb. 3.1)	72
5.5	Kathoden- und Anodenpotentiale sowie Elektronendichte und -temperatur bei verschiedenen Zusammensetzungen des Argon-Reaktivgas-Gemischs: Reaktivgasanteil 50% bei 0,3 Pa (links) bzw. 87–99% bei 1,2 Pa (rechts). Die Reaktivgase sind Stickstoff (rot) und Sauerstoff (blau); zum Vergleich wurde das Reaktivgas auch durch Argon ersetzt (schwarz). Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A, Messung auf der Hohlkathodenachse auf der axialen Position 125 cm.	74

Abbildungsverzeichnis

5.6	Ionenenergiespektren der Stickstoffionen und -molekülionen bei verschiedenen internen Gasflüssen und den Drücken 0,3 Pa und 1,2 Pa. Aufgrund eines internen Offsets der Energieskalierung im Plasmamonitor wurde die Energieskala mittels des Plasmapotentials, das in Analysatornähe durch Langmuir-Sondenmessung ermittelt wurde, kalibriert. (Gaszusammensetzung und Entladungsparameter analog Abb. 5.5)	76
5.7	Ionenenergiespektren der Sauerstoffionen und -molekülionen bei verschiedenen internen Gasflüssen und den Drücken 0,3 Pa und 1,2 Pa. Aufgrund eines internen Offsets der Energieskalierung im Plasmamonitor wurde die Energieskala mittels des Plasmapotentials, das in Analysatornähe durch Langmuir-Sondenmessung ermittelt wurde, kalibriert. (Gaszusammensetzung und Entladungsparameter analog Abb. 5.5)	78
5.8	Kathoden- und Anodenpotential sowie Kammerdruck bei Gasflussreduktion und verschiedenen Azetylenflüssen; der Argongesamtfluss beträgt konstant 100 sccm (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A)	79
5.9	Massenspektrum bei Variation des internen Gasflusses (Argongesamtfluss 100 sccm, Azetylenfluss 200 sccm, Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A)	80
5.10	Kathoden- und Anodenpotential sowie Kammerdruck bei Variation des Azetylenflusses (interner Argonfluss 15 sccm, kein externer Argonfluss, Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A)	82
5.11	Energieverteilungen des Kohlenstoff- und des Azetylenions bei Variation des Azetylenflusses (links) sowie ausgewählter Ionenarten beim Azetylenfluss 200 sccm (rechts) unter folgenden Bedingungen: interner Argonfluss 15 sccm, kein externer Argonfluss, Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A; entsprechende Drücke und Potentiale siehe Abb. 5.10; Korrektur des internen Offsets der Energieskalierung im Plasmamonitor nicht möglich	83
6.1	Beschichtungsraten in Abhängigkeit von den externen Gasflüssen (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A, interner Argonfluss stets 15 sccm, Biasspannung 50 V)	90
6.2	Abhängigkeit der Schichthärte vom Azetylenfluss (links; Biasspannung konstant 50 V) sowie von der Biasspannung (rechts); die Kreise im linken Graphen geben die Ausgangspunkte der rechts gezeigten Variation der Biasspannung an. Entladungsparameter wie in Abb. 6.1.	91
6.3	REM-Aufnahme der härtesten Schicht (kein Zusatzargon, Azetylenfluss 500 sccm, Biasspannung 200 V, mit Substratkühlung)	92
6.4	Tiefenaufgelöste Schichtzusammensetzung aus GDOES für die bei den Biasspannungen 0 V und 200 V gekühlt beschichteten Edelstahlsubstrate (kein Zusatzargon, Azetylenfluss 500 sccm)	93
6.5	Aus ERDA/RBS-Analysen gewonnene tiefenaufgelöste Schichtzusammensetzung der härtesten Schicht (vgl. rechter Graph in Abb. 6.4). Der Verlauf des Kohlenstoff- sowie des Wasserstoffanteils konnte über den Übergang zur Titanschicht hinweg nicht dargestellt werden, da hier durch Unsicherheiten beim Anfitzen der Spektren Artefakte wie z. B. weit über Konzentrationen von 100% hinaus ragende Peaks entstanden. Aufgrund dessen erreicht die Summe der Konzentrationen in der Titanschicht nicht 100%.	95

6.6 Gemessene sowie basislinienkorrigierte und normierte Raman-Spektren der drei Proben aus Tab. 6.2 (kein Zusatzargon, Azetylenfluss 500 sccm) 97

Tabellenverzeichnis

0.1	Formelzeichenverzeichnis	XVIII
5.1	Im Argon-Azetylen-Plasma identifizierte Ionen, geordnet nach ihrem Verhältnis Massenzahl/Ladung (m/q)	81
6.1	Parameter zur a-C:H-Beschichtung	89
6.2	Wasserstoffkonzentrationen der mittels ERDA/RBS untersuchten Proben	96
6.3	Parameter aus den Raman-Spektren, vgl. Abb. 6.6	97
6.4	Zusammenfassung der Schichteigenschaften der analysierten Proben (PT: Prozess- endtemperatur; Genauigkeit der Messwerte siehe Kap. 6.3.1 bis 6.3.5)	98

Formelzeichen

A	Querschnittsfläche der Kathodenbohrung
A_S	Sondenoberfläche
A_D	Dushman-Konstante
a	Schallgeschwindigkeit im Arbeitsgas
c	Gasströmungsgeschwindigkeit
d	Durchmesser der Kathodenbohrung (Innendurchmesser der Kathode)
d_a	Außendurchmesser der Kathode
E	Elektrisches Feld
E_e	Elektronenenergie
e	Elementarladung
I	Strom
I_e	Elektronenstrom
I_{ion}	Ionenstrom
I_G/I_D	Intensitätsverhältnis des G- und des D-Peaks (Raman-Spektroskopie)
j	Stromdichte
j_e	Elektronenstromdichte
j_{ion}	Ionenstromdichte
k	Boltzmann-Konstante
l	Kathodenlänge
l_{AZ}	axiale Ausdehnung der aktiven Zone
M	Atommasse
m	Masse
m_e	Elektronenmasse
m_i	Ionenmasse
\dot{m}	Massestrom
N	Teilchenanzahl
n	Teilchendichte
n_e	Elektronendichte
n_i	Ionendichte
P	Leistung
P_e	Elektronenemissionsleistung
P_{ion}	Ionenbeschussleistung
P_{rad}	Strahlungsleistung
P_{cond}	abgeleitete Leistung
p	Druck

Formelzeichen

q	Ladung
Re	Reynolds-Zahl
T	Temperatur
T_e	Elektronentemperatur
T_i	Ionentemperatur
T_{AZ}	Temperatur der aktiven Zone
U	Spannung bzw. Potential
U_i	Ionisationspotential
U_{KF}	Kathodenfallspannung
U_{fl}	Floatingpotential
U_{pl}	Plasmapotential
U_S	Sondenpotential
u_e	Elektronengeschwindigkeit
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
x	axiale Koordinate im Röhrrchen ($x = 0 \dots l$)
ϵ	Emissivität des Kathodenmaterials
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
φ	Austrittsarbeit des Kathodenmaterials
η	Viskosität des Arbeitsgases
κ	Adiabatenkoeffizient
$\ln \Lambda$	Coulomb-Logarithmus
λ	Mittlere freie Weglänge
λ_W	Wärmeleitfähigkeit des Kathodenmaterials
λ_{RR}	Rohrreibungsbeiwert
ρ	Dichte des Arbeitsgases
σ	Wirkungsquerschnitt
σ_{SB}	Stefan-Boltzmann-Konstante
τ_{th}	Thermalisierungsdauer

Tabelle 0.1: Formelzeichenverzeichnis

1 Einleitung

Die vorliegende Dissertation hat die Charakterisierung und die Anwendung des Plasmas einer magnetfeldgestützten Hohlkathoden-Bogenentladung für Vakuumbeschichtungsprozesse zum Thema. Mittels gängiger Plasmadiagnostikmethoden sowie durch die Charakterisierung dünner amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten, die durch einen hohlkathodenbasierten Prozess abgeschieden wurden, werden die Eigenschaften und das Potential dieser Plasmaquelle für die technische Anwendung aufgezeigt.

Erste wissenschaftliche Berichte zur Hohlkathoden-Bogenentladung wurden in der Zeit um 1960 veröffentlicht [1, 2]. Systematische Untersuchungen in den 1970er Jahren [3, 4] sind bis heute grundlegend für das Verständnis der Entladungsvorgänge und für die weitere Modellierung des Hohlkathodenbogens [5–7]. Die Hohlkathode findet als Plasmaquelle in verschiedenen Gebieten Anwendung, die von plasmaphysikalischer Grundlagenforschung [8, 9] über die Verwendung in Raumfahrtantriebskonzepten [10, 11] bis zu Vakuumprozessen wie Schweißen [12], plasmagestützte Vorbehandlung und Beschichtung [13–16] reichen.

Am Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FEP) ist der Hohlkathodenbogen bereits seit über 20 Jahren Gegenstand von Forschung und Anwendung. Die FEP-Hohlkathodenbauform basiert auf Arbeiten an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, wo insbesondere Lunk die Forschung an Hohlkathoden vorantrieb [4, 17–19]. Das Interesse für eine Quelle dichter Plasmen zur plasmaaktivierten Verdampfung [20] führte 1991 zum Beginn von Hohlkathodenaktivitäten am FEP. Seitdem wurden Hohlkathodengestützte Beschichtungsprozesse wie das plasmaaktivierte Verdampfen von Aluminium etabliert [14] und die Hohlkathode selbst weiterentwickelt; der Einsatz einer Ringanode, Applikation eines axialen Magnetfeldes und schnelle Hochspannungszündung ohne Vorheizen gehören zu den wichtigsten Neuerungen, die die Hohlkathode zu einem effektiven und zuverlässigen Werkzeug der Vakuumbeschichtung gemacht haben [21]. Diese Dissertation soll dazu beitragen, die technologischen und empirischen Fortschritte physikalisch zu verstehen und so gezielte Weiterentwicklungen für spezifische Einsatzgebiete zu ermöglichen.

1 Einleitung

Eine Bogenhohlkathode ist im Allgemeinen eine Kavität, deren Wände aus leitfähigen und hochschmelzenden Materialien wie z. B. Tantal [2, 19, 22], Molybdän [23], Wolfram [24, 25] oder Lanthanhexaborid (LaB_6) [13, 26] bestehen. Die Kathodenwand kann verschiedene Geometrien wie planparallele Platten, sphärische bzw. ellipsoide Form [23] oder Zylinderschalenform aufweisen [3], wobei Letztere am häufigsten vorkommt und auch bei der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Hohlkathode vorliegt. Typische Ausmaße des Hohlkathodenröhrchens sind dabei Durchmesser von 1–20 Millimetern bei Wandstärken von wenigen Zehnteln bis wenigen Millimetern. Die dazugehörige Anode besteht typischerweise aus massivem Kupfer, ist wassergekühlt und meist entweder auf der Achse der Hohlkathode gegenüber der Hohlkathodenöffnung positioniert (z. B. in [2]) oder, wie im Fall der vorliegenden Hohlkathode, als Ringanode coaxial um das Röhrchen herum angeordnet.

Das Plasma einer Hohlkathoden-Bogenentladung wird in zwei Bereiche unterteilt. Das interne Plasma im Inneren des vom Arbeitsgas durchströmten Kathodenröhrchens wird durch thermionisch emittierte Elektronen aus der Kathodenwand gespeist und ist besonders dicht. Das externe Plasma im Vakuumrezipienten zwischen Kathode und Anode hingegen wird durch das interne Plasma gespeist und stellt das technologisch nutzbare Plasma für vakuumbasierte Prozesse dar.

In Kapitel 2 werden Modellvorstellungen zu den Vorgängen im internen und externen Plasma vorgestellt und in Hinsicht auf die Gegebenheiten der hier untersuchten Hohlkathode diskutiert. Das darauffolgende Kapitel 3 beschreibt experimentelle Aufbauten und die zum Einsatz gekommenen Messgeräte und -methoden. In Kapitel 4 wird die orts aufgelöste Plasmacharakterisierung im externen Hohlkathodenplasma in reiner Argonatmosphäre ausführlich beschrieben und mit den Betrachtungen aus Kapitel 2 in Beziehung gesetzt. Kapitel 5 behandelt die Anregung dreier molekularer Reaktivgase – Stickstoff, Sauerstoff und Azetylen – im Hohlkathodenplasma. Während Stickstoff und Sauerstoff in reaktiven PVD-Prozessen (PVD: physical vapour deposition, z. B. Magnetronspütern und Verdampfen) für Nitrid- bzw. Oxidschichten zum Einsatz kommen, spielt Azetylen in PECVD-Prozessen (PECVD: plasma-enhanced chemical vapour deposition) zur Abscheidung kohlenstoffbasierter Schichten eine wichtige Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit wurden amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten (a-C:H) mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD mit Azetylen abgeschieden; Prozess und Schichteigenschaften werden in Kapitel 6 behandelt. Abschließend gibt eine Zusammenfassung Überblick über die Ergebnisse dieser Dissertation.

2 Modellvorstellungen zur Hohlkathoden-Bogenentladung

Im vorliegenden Kapitel werden die physikalischen Vorgänge im Hohlkathoden-Bogenplasma dargelegt, wobei die Regionen des internen Plasmas im Kathodenröhrchen und des externen Plasmas im Vakuumrezipienten getrennt betrachtet werden. Mit der Berechnung sowohl des Druckverlaufs im gasdurchströmten Kathodenröhrchen als auch der wichtigsten Heiz- und Kühlbeiträge der Wärmebilanz sowie der einzelnen Ladungsträgeranteile am Entladungsstrom wird die Interpretation experimenteller Beobachtungen in Kapitel 4 vorbereitet. Die Erzeugung des externen Plasmas wird durch Wechselwirkungsquerschnitte von Stoßprozessen der von der Kathode und aus dem internen Plasma stammenden Strahlelektronen mit den Gasteilchen begründet.

2.1 Internes Plasma

2.1.1 Übersicht über die Vorgänge im internen Plasma

Die Hohlkathode wird vom Arbeitsgas laminar durchströmt, wobei das Produkt aus Druck und Kathodeninnendurchmesser innerhalb des Kathodenröhrchens longitudinal zur Mündung hin abfällt und für eine Hohlkathodenentladung zwischen 100 und $5000 \text{ Pa} \cdot \text{cm}$ liegen sollte [27]. Aufgrund des niedrigen Drucks im evakuierten Rezipienten fließt das Gas mit Schallgeschwindigkeit durch das Kathodenröhrchen; aus thermodynamischen Gründen kann die Schallgeschwindigkeit nicht überschritten werden (Strömung durch konstanten Querschnitt, Verblockung). Der Druck an der Kathodenmündung liegt oberhalb des Rezipientendrucks, bevor das Gas hinter der Mündung mit Überschallgeschwindigkeit in den Rezipienten expandiert (Erweiterung des Strömungsquerschnitts auf die Dimension des Rezipienten) [5, 28].

Zur Zündung eines Plasmas sind Ladungsträger nötig, die im elektrischen Feld zwischen Kathode und Anode beschleunigt werden und durch Ionisierung des Gases die Entladung

2 Modellvorstellungen zur Hohlkathoden-Bogenentladung

aufbauen. Das Standardvorgehen am FEP-Hohlkathodenmodell war bis in die 2000er Jahre, das Kathodenröhrchen mittels einer Wolfram-Heizwendel, die um das Röhrchen herum angebracht war, zu erhitzen und so thermisch erste Elektronen zu emittieren, die die Entladung initiierten. Nachteile waren der hohe Verschleiß der Heizwendel sowie die unzuverlässige und zeitraubende Zündprozedur. Im Rahmen der Entwicklung der magnetfeldgestützten Hohlkathode wurde eine Zündung mittels Hochspannungspulsen etabliert, die eine zuverlässige, sekundschnelle Zündung und das Weglassen der anfälligen Heizwendel erlaubt. Näheres hierzu wird in Kapitel 3.2 beschrieben.

Nach der Zündung bildet sich eine selbsterhaltende Bogenentladung aus, deren wichtigste Prozesse in Abb. 2.1 dargestellt sind. Im Röhrchen brennt ein dichtes Plasma, das interne Plasma, das durch eine dünne Randschicht von der Kathodenwand getrennt ist; in dieser Randschicht fällt das elektrische Potential vom Plasma um wenige zehn Volt zur Kathodenwand ab. Plasmaionen, die aus dem Plasma zur Randschicht gelangen, werden in dieser zur Kathodenwand beschleunigt, deponieren dort ihre kinetische Energie und rekombinieren mit einem Elektron aus der Kathode. Das Hohlkathodenröhrchen wird durch das Bombardement dieser Ionen und Metastabilen sowie durch Plasmastrahlung auf hohe Temperaturen zwischen 2000°C und 3000°C (je nach Kathodenmaterial) erwärmt [3]. Die Folge ist thermionische Emission von Elektronen aus der Kathode, die ggf. durch Feldeffekt- und Sekundärelektronenemission verstärkt wird [2, 5]. Die Elektronen werden in der Randschicht ins Plasma beschleunigt und erhalten dieses durch ihre ionisierende Wirkung. Ein ggf. vorhandenes axiales magnetisches Feld zwingt die Elektronen zudem auf Gyrationbahnen um die Magnetfeldlinien, verlängert so deren Weglänge und erhöht die Stoßwahrscheinlichkeit mit einem Gasatom.

Die Geometrie der Hohlkathode erhöht die Effizienz der Plasmaerzeugung entscheidend; Elektronen, die in der Randschicht radial ins Plasma beschleunigt werden und dieses ohne Stöße durchqueren, werden auf der gegenüberliegenden Seite von der Randschicht ins Plasma reflektiert. Folglich pendeln Elektronen so lange, bis sie einen Stoßpartner gefunden haben. Besonders effizient läuft die Entladung ab, wenn der Gasdruck so eingestellt ist, dass die mittlere freie Weglänge eines Elektrons gerade in der Größenordnung des Röhrchendurchmessers liegt. Ist die Weglänge wesentlich kleiner, dringen die Elektronen kaum in die Plasmasäule ein; bei wesentlich größerer Weglänge müssen die Elektronen zunächst mehrmals zwischen den Randschichten pendeln, bis sie ein Gasatom ionisieren können. Aufgrund des oben beschriebenen Druckabfalls im Kathodenröhrchen gibt es im Allgemeinen einen Ort, wo die Bedingung des optimalen Druckes erfüllt ist. Dort bildet

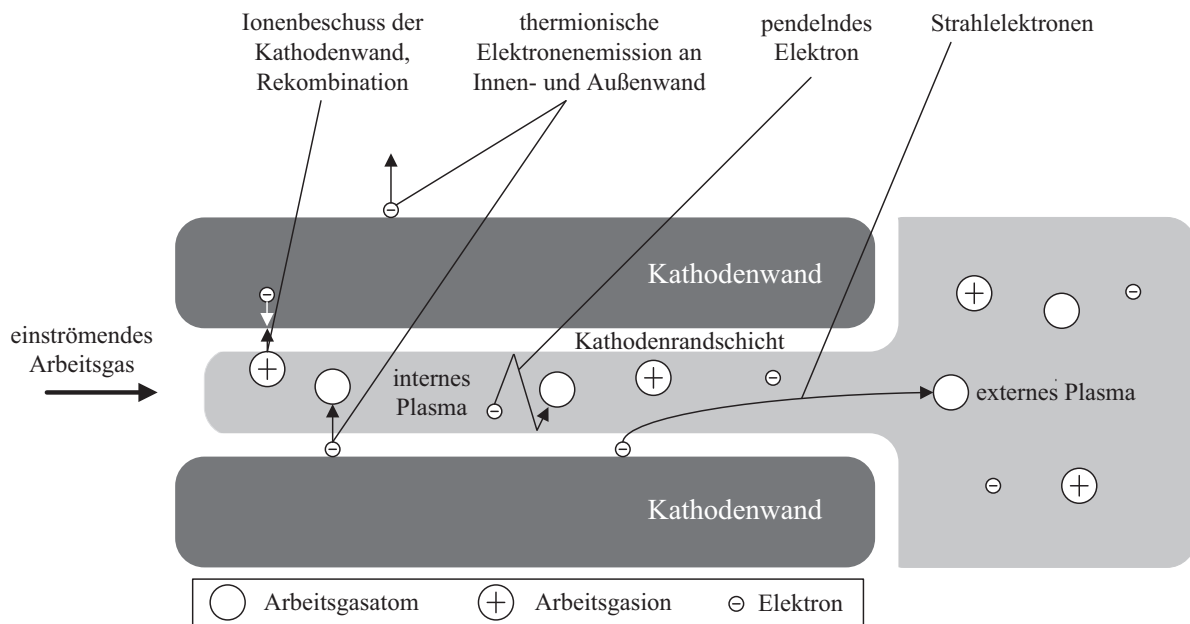


Abbildung 2.1: Längsschnittschemata eines Kathodenröhrchens mit der Darstellung der Entladungsprozesse

sich ein besonders dichtes Plasma aus, das die Kathodenwand an dieser Stelle wesentlich stärker heizt und zu intensiverer Elektronenemission führt. Diese Zone wird als „aktive Zone“ (AZ) bezeichnet [3], das innere Plasma oft als „innere Plasmasäule“ (engl. internal plasma column, IPC [3]) oder „Quellplasma“ [2], das das äußere Plasma erhält. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Elektronenemission von der Wandtemperatur wird beinahe der gesamte Elektronenstrom in dieser Zone emittiert; man kann somit in guter Näherung sämtliche Entladungsvorgänge in dieser Zone verorten.

Die Größenordnung der Plasmadichte in der aktiven Zone wird mit ca. 10^{15} cm^{-3} [2] angegeben. Daraus folgt eine Debye-Länge von ca. 10^{-4} mm ; die Plasmarandschicht liegt in der Größenordnung weniger Debye-Längen und weit unterhalb typischer Röhrchendurchmesser. Mit Kathodenfallspannungen von einigen zehn Volt kommt man auf elektrische Feldstärken von bis zu 10^6 V/cm . Dies zeigt, dass die emittierten Elektronen in einer sehr dünnen stoßfreien Schicht von einem starken elektrischen Feld ins interne Plasma beschleunigt werden.

2.1.2 Axialer Druckverlauf im Hohlkathodenröhrchen

Das Arbeitsgas durchströmt das Kathodenröhrchen und erfährt dabei einen Widerstand durch Reibung im Fluid und an der Kathodenwand, was zu einem Druckabfall entlang der Hohlkathodenachse führt. Da das Gas kompressibel ist, ändert sich seine Dichte axial während des Strömvorganges. Des Weiteren beeinflusst die axiale Temperaturverteilung mit ihrem Maximum in der aktiven Zone die Dichte des Gases; dieser Effekt macht das Problem sehr kompliziert und soll zunächst nicht betrachtet werden, zumal der genaue Temperaturverlauf unbekannt ist. Ausgangspunkt für die Betrachtung ist die Formel für den isothermen Druckabfall im Rohr für kompressible Fluide aus [28] (Index 0: Bezug auf Normbedingungen (1013 hPa, 273 K); Index 1: Bezug auf Kathodeneingang ($x = l$); Index 2: Bezug auf Kathodenmündung ($x = 0$)):

$$p_1 - p_2 = p_1 \left[1 - \sqrt{1 - \lambda_{RR} \frac{l}{d} \frac{\rho_1}{p_1} c_1^2} \right] \quad (2.1)$$

Hier bezeichnen $p_{1,2}$ den Druck an verschiedenen axialen Positionen x im Kathodenröhrchen, λ_{RR} den Rohrreibungsbeiwert, l die gesamte Länge des Kathodenröhrchens, d die Kathodenbohrung, ρ die Arbeitsgasdichte und c die Gasströmungsgeschwindigkeit (hier mit Index 1, also am Kathodeneingang). Der Volumenstrom \dot{V} lässt sich schreiben als:

$$\dot{V} = A \cdot c = \frac{\pi}{4} d^2 c \quad \text{und} \quad \dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} \Rightarrow c = \frac{4\dot{m}}{\pi \rho d^2} \quad (2.2)$$

mit A – Querschnittsfläche der Kathodenbohrung und \dot{m} – Massestrom sowie den bereits eingeführten Größen.

Für ideale Gase gilt (mit der Temperatur T):

$$\frac{p}{\rho T} = \text{konst.} \Rightarrow \rho_1 = \frac{p_1 T_0}{p_0 T_1} \rho_0 \quad (2.3)$$

Für laminare Rohrströmungen mit der Reynolds-Zahl Re und der Fluidviskosität η gilt:

$$\lambda_{RR} = \frac{64}{Re} \quad \text{und} \quad Re = \frac{\rho d c}{\eta} = \frac{4\dot{m}}{\pi d \eta} \Rightarrow \lambda_{RR} = \frac{16\pi d \eta}{\dot{m}} \quad (2.4)$$

Formeln 2.2 bis 2.4 in 2.1 eingesetzt ergeben:

$$p_1 = \sqrt{p_2^2 + \frac{256\eta(T)l\dot{m}}{\pi d^4} \frac{p_0 T_1}{\rho_0 T_0}} \quad (2.5)$$

Die Viskosität von Gasen bei niedrigen Drücken ist vom Druck kaum abhängig, es gilt $\eta \propto \sqrt{T}$ [29]. Damit:

$$p_1 = \sqrt{p_2^2 + \frac{256\eta_0 l \dot{m}}{\pi d^4} \frac{p_0 T_1^{3/2}}{\rho_0 T_0^{3/2}}} \quad (2.6)$$

$$p(x) = \sqrt{p_2^2 + \frac{256\eta_0 \dot{m}}{\pi d^4} \frac{p_0 T_1^{3/2}}{\rho_0 T_0^{3/2}} \cdot x} \quad (2.7)$$

Dabei sind $p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Pa, $T_0 = 273$ K und z. B. für Argon: $\eta_0 = 21 \mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ [30], $\rho_0 = 1,784 \text{ kg/m}^3$ [31]. (Anmerkung: Für diese Werte sowie typische Masseströme von 10^{-7} – 10^{-6} kg/s und Innendurchmesser weniger Millimeter ergeben sich nach Gleichung 2.4 Reynolds-Zahlen unter 20, sodass hier von laminarer Strömung ausgegangen werden kann; diese Annahme wurde auch beim Übergang zur Knudsenströmung bei kleinen Gasflüssen beibehalten.)

Abgesehen von Kathodengeometrie und Gasparametern muss in Gleichung 2.7 der Druck an der Kathodenmündung eingesetzt werden (p_2). Dieser Druck ist wegen der Bedingung, dass das Gas innerhalb des Röhrchens nicht schneller als mit Schallgeschwindigkeit strömen kann, meist höher als der Kammerdruck [5, 28]. Der Druck des mit Schallgeschwindigkeit a strömenden Gases lässt sich wie folgt herleiten:

Die Umstellung von Gleichung 2.2 mit $c = a$ ergibt die Gasdichte:

$$\rho = \frac{4\dot{m}}{\pi d^2 a} \quad (2.8)$$

Für die Schallgeschwindigkeit von Gasen gilt [28]:

$$a = \sqrt{\kappa \frac{kT}{M}} \quad (2.9)$$

mit κ – Adiabatenkoeffizient, k – Boltzmann-Konstante und M – Atommasse des Gases. Die ideale Gasgleichung lautet mit der Teilchenzahl N , dem Volumen V sowie der sich daraus ergebenden Teilchendichte n und der Gasmasse m :

$$p = nkT = \frac{N}{V}kT = \frac{m}{MV}kT = \frac{\rho}{M}kT \quad (2.10)$$

Einsetzen von Formel 2.8 und 2.9 in 2.10 ergibt:

2 Modellvorstellungen zur Hohlkathoden-Bogenentladung

$$p_2 = p(c = a) = \frac{4\dot{m}}{\pi d^2} \sqrt{\frac{kT_2}{\kappa M}} \quad (2.11)$$

Für Argon gilt: $\kappa = 1,67$, $M = 6,63 \cdot 10^{-26}$ kg.

Als grobe Orientierung für den Druckbereich, in dem die Entladung optimal abläuft, kann der Druck angenommen werden, bei dem die mittlere freie Ionisationsweglänge in der Größenordnung der Kathodenbohrung liegt. Dann gilt:

$$p \approx \frac{kT}{d\sigma} \quad (2.12)$$

Für Argon liegt der Ionisationsquerschnitt σ für hier plausible Elektronenenergien im Bereich von $2 \cdot 10^{-16}$ cm² [32]. Wird noch ein axiales Magnetfeld im Kathodenröhrchen zugeschaltet, so werden die Elektronen auf Zykloidenbahnen um die Magnetfeldlinien gezwungen, wodurch sich die Stoßwahrscheinlichkeit für jedes Elektron erhöht. Damit lässt sich die Entladung auch bei niedrigeren Drücken als bei denen aus Gleichung 2.12 betreiben.

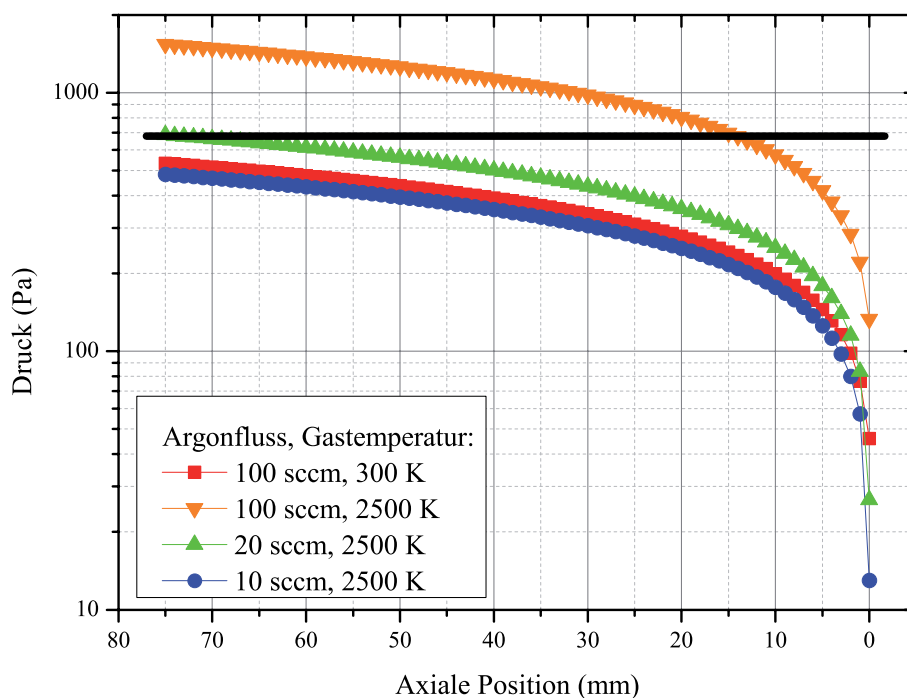


Abbildung 2.2: Axialer Druckverlauf im Kathodenröhrchen für Argon; schwarze Linie: optimaler Druck nach Gl. 2.12 bei 2500°C

Der Druckverlauf nach Gleichung 2.7 ist in Abbildung 2.2 für eine typische Kathodentemperatur von 2500°C dargestellt, wobei angenommen wird, dass die Gastemperatur der Kathodentemperatur entspricht [5]. Als geometrische Parameter liegen hier typische Maße der am FEP genutzten Kathodenröhrchen zugrunde (Innendurchmesser von 4 mm, Länge von 75 mm). Der Druck steigt beim Einschalten der Entladung durch die Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf Emissionstemperatur stark an. Im Betrieb fällt er im Röhrchen als Funktion der axialen Position von einigen 100 bis 1000 Pa auf einige 10 Pa am Mündungsort. Der Druck ist an der Mündung im Allgemeinen höher als im Rezipienten, so dass der Druckverlauf vom Rezipientendruck unbeeinflusst bleibt. Bei Gasflussreduktion sinkt der Druck im ganzen Röhrchen und die aktive Zone zieht sich vom mündungsnahen Bereich ins Röhrchen zurück.

Bei der hier gezeigten Herleitung des Druckverlaufs wurde zwar eine axial konstante Temperatur der Kathode und des Arbeitsgases angenommen, damit aber die Ausbildung einer aktiven Zone am Ort eines optimalen Drucks begründet. In dieser aktiven Zone ist die Kathodenwandtemperatur am höchsten; das sich einstellende Temperaturprofil modifiziert wiederum den Druckverlauf. Dennoch haben die isothermen Druckverläufe in erster Näherung für Vorhersagen Gültigkeit.

2.1.3 Wärme- und Strombilanz

In Anlehnung an die Literatur [3–5] können aus der Wärmebilanz des Kathodenröhrchens Erkenntnisse über die aktive Zone gewonnen werden. Experimentell nicht zugänglich und damit in der Wärmebilanz als Unbekannte auftretend sind die axiale Länge der aktiven Zone, der axiale Temperaturverlauf und der Kathodenfall; diese drei Größen müssen aus Plausibilitätsaussagen bzw. dem berechneten Druckverlauf angenommen und in der Wärmebilanz variiert werden. Das Kathodenröhrchen nimmt Energie über den Ionenbeschuss im Kathodeninneren auf und gibt sie über Abstrahlung, über thermionische Elektronenemission und über Wärmeableitung zum Kühlwasser ab. Im Folgenden wird stark vereinfachend von einer rechteckförmigen Temperaturverteilung $T(x)$ ausgegangen: Die Temperatur in der aktiven Zone T_{AZ} sei über deren Ausdehnung l_{AZ} konstant (ca. 2300–2800 K), springe am Rand der aktiven Zone auf einen niedrigeren Wert und bleibe außerhalb der aktiven Zone ebenfalls konstant (ca. 1000 K entsprechend den Temperaturverteilungen in [3]).

Ionenbeschuss

Der dominierende Effekt zur Heizung der Kathode ist der Beschuss mit Ionen aus dem Plasma. Da das innere Plasma wesentlich dichter als das äußere ist, werden nur Ionen aus dem inneren Plasma berücksichtigt. Die Ionen werden im Kathodenfall (Potentialdifferenz U_{KF}) beschleunigt und deponieren die so gewonnene Bewegungsenergie und ihre Ionisationsenergie in der Kathodenwand, kühlen diese aber auch durch die Rekombination mit einem Elektron aus der Wand um die Austrittsarbeit des Kathodenmaterials ab. Die dadurch eingebrachte Leistung P_{ion} ergibt sich mit dem Strom I_{ion} bzw. der Stromdichte j_{ion} der Ionen sowie der Elementarladung e zu:

$$P_{ion} = I_{ion} \cdot \left(U_{KF} + \frac{U_i - \varphi}{e} \right) = j_{ion} \cdot \pi dl_{AZ} \cdot \left(U_{KF} + \frac{U_i - \varphi}{e} \right) \quad (2.13)$$

Für Argon gilt: Ionisationspotential $U_i = 15,7 \text{ eV}$ [33], für Tantal gilt: Austrittsarbeit $\varphi = 4,19 \text{ eV}$ [34]. Durch das starke elektrische Feld E im Kathodenfall wird die Austrittsarbeit um wenige Hundertstel bis Zehntel eV abgesenkt (Schottky-Effekt) [3]:

$$\Delta\varphi = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}} \quad (2.14)$$

mit ϵ_0 – Dielektrizitätskonstante. Für hier typische Parameter senkt sich die Austrittsarbeit um ca. 0,1 eV ab, sodass mit einer Austrittsarbeit von 4,1 eV gerechnet wurde.

Abstrahlung

Der größte Anteil an Energie wird vom Kathodenröhrchen durch Strahlung im Bereich der aktiven Zone abgegeben. Die Abstrahlung im Inneren gelangt kaum nach außen, von daher wird nur die an der Außenfläche abgestrahlte Wärmeleistung P_{rad} berücksichtigt. Da das Kathodenröhrchen von innen geheizt und, wie später gezeigt werden wird, nur ein relativ kleiner Wärmeanteil durch Elektronenemission an der Innenwand und durch Wärmeleitung zur Kathodenhalterung abgeführt wird, geschieht die Kühlung des Röhrchens hauptsächlich über Elektronenemission und Wärmeabstrahlung von der äußeren Kathodenmantelfläche. Eine Abschätzung der Temperaturdifferenz zwischen Innen- und Außenfläche der Kathode anhand der geometrischen Maße und der durch die Wand geleiteten Leistung der Größenordnung 1 kW (vgl. Kap. 4.3.3) ergibt ca. 100 K. Zur Vereinfachung der Rechnung wurde pauschal dieser Temperaturunterschied zwischen Innen- und Außenwand angenommen.

In der konkreten vorliegenden Hohlkathodenbaugruppe befindet sich um das Kathodenröhrchen herum ein Graphit-Strahlungsschirm, der den Strahlungsverlust zur dahinter liegenden wassergekühlten Anode mindert. Zum anderen erhitzt die ins Röhrchen abgegebene Strahlung das Arbeitsgas und wird teilweise durch Konvektion aus dem Röhrchen transportiert. Die beiden gegenläufigen Prozesse werden hier aufgrund ihrer schwierigen Quantifizierbarkeit vernachlässigt.

Damit ergibt sich nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz mit dem Kathoden-Außendurchmesser d_a :

$$P_{rad} = \epsilon \sigma_{SB} \cdot (T_{AZ} - 100 \text{ K})^4 \cdot \pi d_a l_{AZ} \quad (2.15)$$

Die Wärmeabstrahlung außerhalb des Ortes der aktiven Zone ist aufgrund der niedrigeren Temperatur vernachlässigbar. Es gilt $\sigma_{SB} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ (Stefan-Boltzmann-Konstante). Für Tantal beträgt die Emissivität im Temperaturbereich von 2000–3000 K $\epsilon \approx 0,3$ [35].

Elektronenemission

Da die Kathodenwandtemperatur auf Innen- und Außenseite ähnlich hoch ist, werden sowohl innen als auch außen Elektronen thermionisch emittiert. Das Richardson-Dushman-Gesetz gibt die emittierte Elektronenstromdichte j_e an:

$$j_e(T) = \alpha A_D T^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (2.16)$$

mit der Dushman-Konstante $A_D = 120 \text{ A/K}^2\text{cm}^2$ und dem Faktor $\alpha \approx 0,5$ [5].

Der relativ kleine Temperaturunterschied von 100 K zwischen Innen- und Außenwand (bei ca. 2500 K Kathodentemperatur) resultiert in einem deutlichen Unterschied der Emissionsstromdichte (ca. Faktor 2–3). Da die Außenfläche stets größer als die Innenfläche ist, können dennoch außen oft mehr Elektronen als innen emittiert werden; allerdings tragen nur die innen emittierten Elektronen zum Hohlkathodeneffekt bei. Die innen und außen emittierten Elektronenströme $I_{e,innen}$ bzw. $I_{e,aussen}$ betragen:

$$I_{e,innen} = j_e(T_{AZ}) \cdot \pi d l_{AZ} \quad (2.17)$$

$$I_{e,aussen} = j_e(T_{AZ} - 100 \text{ K}) \cdot \pi d_a l_{AZ} \quad (2.18)$$

2 Modellvorstellungen zur Hohlkathoden-Bogenentladung

Da jedes emittierte Elektron die Kathode um die Austrittsarbeit φ abkühlt, ergibt sich für die abgeführte Wärme P_e :

$$P_e = (I_{e,innen} + I_{e,aussen}) \cdot \frac{\varphi}{e} \quad (2.19)$$

Wärmeleitung

Aufgrund des axialen Temperaturgradienten aus der aktiven Zone Richtung wassergekühlte Kathodenhalterung wird Energie durch Wärmeleitung aus der aktiven Zone abgeführt. Zu Beginn dieses Kapitels wurde ein rechteckförmiges Temperaturprofil der aktiven Zone eingeführt, an dessen Rand die Temperatur auf ca. 1000 K abfällt. Ein realistisches Temperaturprofil hat eher Ähnlichkeit mit einer Gaußverteilung [3] und erlaubt die Approximation eines Temperaturgradienten:

$$\frac{dT}{dx} \approx \frac{T_{AZ} - 1000 \text{ K}}{l_{AZ}} \quad (2.20)$$

Mit diesem Gradienten kommt man zu einem Wert für die abgeleitete Wärme P_{cond} :

$$P_{cond} = \lambda_W \frac{\pi}{4} (d_a^2 - d^2) \frac{dT}{dx} \quad (2.21)$$

Für Tantal beträgt die Wärmeleitfähigkeit λ_W im hier interessanten Temperaturbereich 83 W/Km [5].

Weitere Beiträge

Es gibt weitere Beiträge zu Heizung und Kühlung der Kathodenwand, die in dieser Rechnung vernachlässigt werden. Auf der Seite der Kathodenheizung nennen Delcroix et al. [3] den Beschuss der Kathodenwand mit Metastabilen aus dem internen Plasma, die aufgrund ihrer langen Lebensdauer die Kathodenwand durch thermische Bewegung erreichen und dort abgeregt werden können. Dieser Beitrag liege etwa eine Größenordnung unterhalb der Ionenstoßheizung; er ist somit nicht gänzlich vernachlässigbar, aber auch schwierig zu quantifizieren. Weitere noch kleinere Beiträge sind Strahlungsheizung durch Abregung angeregter Atome oder Bremsstrahlung, Beschuss mit schnellen Elektronen, die den Kathodenfall überwinden, sowie Joulesche Heizung durch den Kathodenwiderstand. Auf der Verlustseite stehen zusätzlich Metallverdampfung und Sublimation durch die hohen Temperaturen und Wärmeleitung von der Kathode zum kalt eintretenden Arbeitsgas.

Rechnerisches Vorgehen

Es gilt, sowohl die Wärme- als auch die Strombilanz zu erfüllen:

$$P_{ion} = P_{rad} + P_e + P_{cond} \quad (2.22)$$

$$I = I_{ion} + I_{e,innen} + I_{e,aussen} \quad (2.23)$$

Nach Annahme eines Kathodenfallpotentials U_{KF} , der Festlegung sowohl eines Entladungsstroms I als auch der Innen- und Außendurchmesser der Kathode sowie der Arbeitgasart und des Kathodenmaterials können mittels Gleichungen 2.13 bis 2.21 die Bilanzgleichungen 2.22 und 2.23 aufgestellt und daraus ein Zusammenhang $l_{AZ}(T_{AZ})$ berechnet werden. Dabei ergibt sich mit o. g. Formeln und Ansätzen eine quadratische Gleichung für l_{AZ} ; die physikalisch sinnvolle Lösung lautet:

$$l_{AZ} = -\frac{p}{2} + \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q} \quad (2.24)$$

$$\text{mit } p = \frac{-I \cdot (U_{KF} + (U_i - \varphi)/e)}{\xi} \quad (2.25)$$

$$\text{und } q = \frac{\lambda_W \frac{\pi}{4} (T_{AZ} - 1000 \text{ K})(d_a^2 - d^2)}{\xi} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \xi &= \pi d \alpha A_D \cdot \left(U_{KF} + \frac{U_i}{e} \right) \cdot T_{AZ}^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{k T_{AZ}}\right) \\ &+ \pi d_a \alpha A_D \cdot \left(U_{KF} + \frac{U_i}{e} \right) (T_{AZ} - 100 \text{ K})^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{k(T_{AZ} - 100 \text{ K})}\right) \\ &+ \pi d_a \epsilon \sigma_{SB} \cdot (T_{AZ} - 100 \text{ K})^4 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Für jeden Punkt auf dieser Funktion $l_{AZ}(T_{AZ})$ können die Stromdichten $j_{e/ion}$ bzw. die Stromanteile der emittierten Elektronen I_e und eintreffenden Ionen I_{ion} berechnet und in Abhängigkeit von T_{AZ} oder l_{AZ} betrachtet bzw. nach Festlegung von T_{AZ} oder l_{AZ} bestimmt werden. In dieser Arbeit wird als Lösung der quadratischen Gleichung der Zusammenhang $j_{ion}(l_{AZ})$ dargestellt und als Grundlage für die weitere Berechnung genommen (Kap. 4.3), um experimentell gemessene Phänomene wie z. B. eine starke Erhöhung der Plasmadichte im externen Plasma bei Reduzierung des Arbeitsgasflusses zu interpretieren und zu diskutieren.

2 Modellvorstellungen zur Hohlkathoden-Bogenentladung

Aus dem berechneten Druckverlauf wird zunächst die Länge der aktiven Zone l_{AZ} für verschiedene interne Gasflüsse durch die Hohlkathode abgeleitet (Kap. 4.3.1). Anschließend könnte mittels einer (z. B. aus der internen Plasmadichte) zu errechnenden Ionenstromdichte für jeden Gasfluss ein Punkt auf $j_{ion}(l_{AZ}, U_{KF})$ identifiziert werden, der die Kathodenfallspannung und anschließend alle in den Bilanzgleichungen vorkommenden Größen liefert. Da allerdings keine genauen Plasmaparameter des internen Plasmas wie Ladungsträgerdichte und -energien zur Verfügung stehen, muss hier der umgekehrte Weg eingeschlagen werden: Aus den gemessenen Potentialen von Kathode, Anode und externem Plasma wird eine Kathodenfallspannung abgeschätzt (Kap. 4.3.2; vgl. Annahmen dazu in Kap. 3.2.3); in Verbindung mit der Länge der aktiven Zone kann dann auf die Ionenstromdichte und schließlich auf alle anderen Größen geschlossen werden (Kap. 4.3.2-4.3.4): Aus dem Ionenstrom und dem vorausgesetzten Kathodenfall folgt die Wärme, die von den Ionen in die Kathode eingebracht wird. Aus den Elektronenströmen lässt sich sofort die Kühlungswirkung der Elektronenemission berechnen, außerdem folgen aus Temperatur und Ausdehnung der aktiven Zone die abgestrahlte und die abgeleitete Leistung.

2.2 Externes Plasma

2.2.1 Ausbildung des externen Plasmas

Das externe Plasma ist im Gegensatz zum internen Plasma Diagnosemethoden wie Langmuir-Sondenmessung oder Massenspektrometrie zugänglich und ist der Teil des Hohlkathodenbogens, der in technologischen Anwendungen z. B. in der Beschichtungstechnik genutzt werden kann. Ein Gemisch aus Arbeitsgas und Plasma expandiert aus dem Kathodenröhrchen in den evakuierten, ggf. durch zusätzliche Gaseinlässe unter einer bestimmten Gasatmosphäre gehaltenen Rezipienten. Entsprechend wird in der Literatur unmittelbar hinter der Kathodenmündung von einer Beschleunigung des Gas-Plasma-Gemisches berichtet, wobei die Energie sowie die Dichte der Teilchen durch die Expansion abnehmen [22,25]. Aufgrund von Ionisierung in Kathodennähe nimmt mit dem Abstand von der Kathode die Dichte der neutralen Atome schneller als die der Ionen ab [22].

Die Bewegung der Ionen aus dem Kathodenröhrchen hinaus hängt von zwei gegenläufigen Kräften ab; während das elektrische Feld die Ionen zur Kathode beschleunigt, werden sie durch die Gasströmung auch in die andere Richtung transportiert [3]. Bei kleineren Arbeitsgasflüssen sollten daher weniger Ionen aus dem internen Plasma die Vakuumkammer erreichen. Die experimentellen Beobachtungen in dieser Arbeit zeigen jedoch eine starke Zu-

nahme der Plasmadichte bei Gasflussreduktion (Kap. 4). Der dominierende Mechanismus zur Erzeugung des externen Plasmas liegt somit nicht in der Ausbreitung des expandierenden internen Plasmas im Rezipienten, sondern vielmehr in der ionisierenden Wirkung der Elektronen aus der Kathode. Anteile der von der Kathode thermionisch emittierten Elektronen und Elektronen aus dem internen Plasma gelangen in Form eines Elektronenstrahls (LVEB, low voltage electron beam [19]) in das externe Plasma (Abb. 2.1) und erhalten dieses durch Stoßionisation mit den Gasatomen. Sowohl der Strom als auch die Energie dieser Strahlelektronen sind maßgeblich von den Vorgängen im internen Plasma abhängig und bestimmen Dichte sowie Reichweite des externen Plasmas (siehe Kap. 4.1 und 4.3). An der Universität Stuttgart durchgeführte Messungen mit flächigen Langmuir-Sonden ließen Rückschlüsse auf mehrere im externen Plasma vorhandene Elektronengruppen zu [27, 36]:

1. Strahlelektronen, die im Kathodenröhrchen thermionisch emittiert, im Kathodenfall beschleunigt und ohne Stöße bis zum Messort transportiert wurden. Deren kinetische Energie entspricht der Differenz zwischen Kathodenpotential und externem Plasmapotential (am Messort).
2. Strahlelektronen, die durch Anlagerung von Metastabilen an der Kathodenwand oder durch Sekundärelektronenemission infolge des Ionenbeschusses hauptsächlich aus dem internen Plasma emittiert wurden. Diese weisen im Vergleich zu Gruppe 1 eine zusätzliche kinetische Energie auf, die der Energie des Metastabilen bzw. des Ions abzüglich der einfachen (Metastabilen-Beschuss) bzw. der doppelten Kathodenaustrittsarbeit (Ionenbeschuss) entspricht.
3. Strahlelektronen, die aus dem internen Plasma zum Messort gelangen. Die kinetische Energie entspricht dem Potentialunterschied zwischen internem und externem Plasma.
4. Ungerichtete Elektronen, die durch Coulomb-Wechselwirkung relaxierten und so das Maxwell-verteilte Hintergrund-Elektronenensemble bilden.
5. Ungerichtete Elektronen, die durch Streuung an Metastabilen, Ionen sowie Atomen Energiegewinn oder -verlust erfahren.

Verglichen mit typischen Elektronenenergien (Strahlelektronen 20–100 eV, Elektronentemperatur 1–5 eV) sind die Ionenenergien mit wenigen Zehnteln eV niedrig. Die Gastemperatur liegt je nach Entladungsleistung und Messort bei einigen 10–100°C [3]. Es liegt ein nicht-thermisches Niederdruckplasma vor.

2 Modellvorstellungen zur Hohlkathoden-Bogenentladung

Ist im externen Plasma ein Magnetfeld vorhanden, so zwingt es die Elektronen auf Gyrationbahnen und führt sie entlang der Feldlinien; dadurch wird der zum Magnetfeld orthogonale Transport erschwert. Werden die Elektronen durch das Magnetfeld zur Anode geführt, wie es in der oft beschriebenen Anordnung einer Anode axial gegenüber der Hohlkathode in Verbindung mit einem axialen Magnetfeld der Fall ist, so sinkt generell die Spannung zwischen Kathode und Anode und das Plasma wird in einem Schlauch zwischen Kathode und Anode konzentriert [3]. In der dieser Arbeit zugrunde liegenden Anordnung (Kap. 3.2) wird die Anode hingegen durch das Magnetfeld abgeschirmt, sodass die Spannung in Form eines stärkeren Anodenfalles ansteigt. Die Magnetfeldlinien spreizen sich im Rezipienten auf und unterstützen so die Verteilung des Plasmas. Die daraus folgenden Potentialverhältnisse im internen und externen Plasma der konkreten vorliegenden Hohlkathodenanordnung werden in Kapitel 3.2.3 dargelegt.

2.2.2 Elektronenstoß-Prozesse im externen Plasma

Das externe Plasma im Rezipienten wird durch die Strahlelektronen aus der Hohlkathode gespeist, wobei Strahlstrom und Elektronenenergie hauptsächlich von den Gegebenheiten des internen Plasmas abhängen (Kap. 4.3). Die Elektronen verlieren ihre Energie zum einen durch Wechselwirkung mit den Gasteilchen und Ionen und zum anderen durch Thermalisierung im Maxwell-verteilten Elektronenensemble.

Die Thermalisierung von Elektronen der Masse m_e mit der Geschwindigkeit u_e im Elektronenensemble der Dichte n_e kann mittels deren Thermalisierungsdauer τ_{th} betrachtet werden [37, 38]:

$$\tau_{th} = K u_e^3 \quad (2.28)$$

$$\text{mit } K = 4\pi\epsilon_0^2 \cdot \frac{m_e^2}{2e^4 n_e \ln \Lambda} \quad (2.29)$$

Für die Thermalisierungsweglänge ergibt sich:

$$\lambda_{th} = \int_0^{\tau_{th}} u_e d\tau = \frac{3}{4} K^{-\frac{1}{3}} \tau_{th}^{\frac{4}{3}} = \frac{3}{4} \tau_{th} u_e \quad (2.30)$$

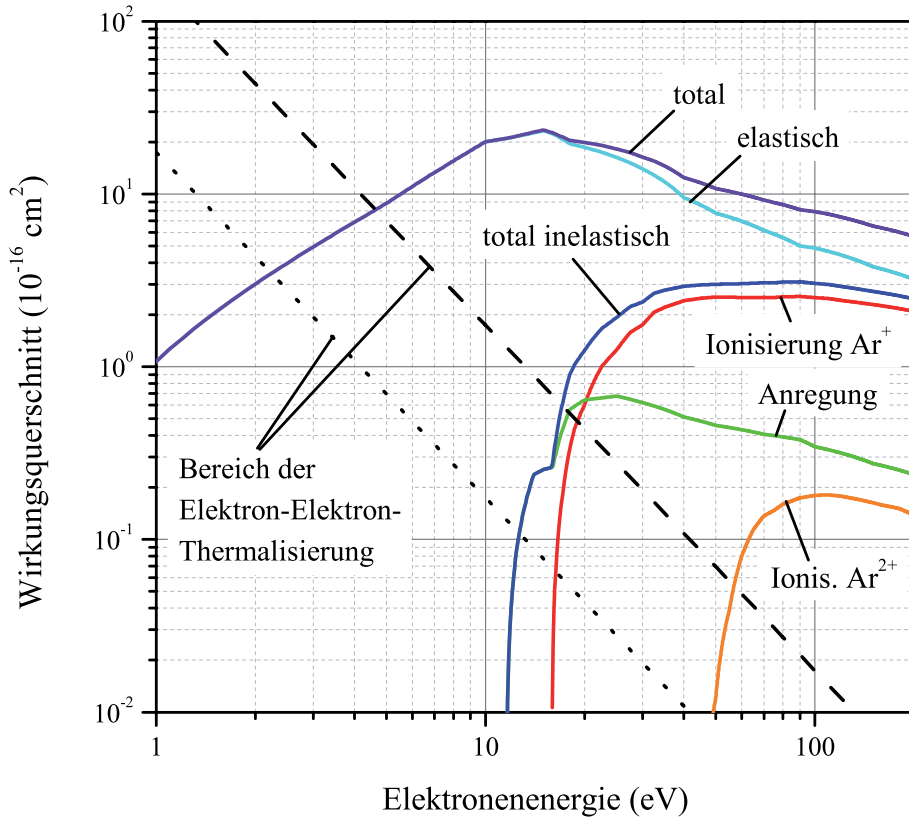


Abbildung 2.3: Elektronenstoßquerschnitte für Argon [33,39]. Neben den farbig dargestellten Elektron-Atom-Wechselwirkungen ist schwarz die Elektron-Elektron-Thermalisierung eingezeichnet, deren Wirkungsquerschnitt zum besseren Vergleich mit dem Faktor 0,001 (gepunktet) und 0,01 (gestrichelt) multipliziert wurde, da die Elektronen als Stoßpartner im externen Plasma eine um den Ionisierungsgrad 0,001-0,01 geringere Dichte als die Gasatome aufweisen.

Damit kann man einen Thermalisierungsquerschnitt angeben:

$$\sigma_{th} = \frac{1}{n_e \lambda_{th}} = \frac{2e^4 \ln \Lambda}{3\pi \epsilon_0^2 m_e^2} \cdot u_e^{-4} \quad (2.31)$$

Die dominierenden Streuprozesse mit Gasteilchen können durch die jeweiligen Streuquerschnitte ermittelt und eingeschätzt werden. Der totale Wechselwirkungsquerschnitt σ_{tot} setzt sich aus elastischer (σ_{elas}) und inelastischer Streuung (σ_{inelas}) zusammen, Letztere wiederum aus Ionisation (σ_{ion}), Anregungsvorgängen (σ_{exc}) und ggf. Dissoziation (σ_{dis}) [40]:

2 Modellvorstellungen zur Hohlkathoden-Bogenentladung

$$\sigma_{tot} = \sigma_{elas} + \sigma_{inelas} = \sigma_{elas} + \sigma_{ion}^{(tot)} + \sigma_{dis}^{(tot)} + \sum_{exc} \sigma_{exc} \quad (2.32)$$

Die Elektronstoß-Wechselwirkungsquerschnitte für Argon wurden [33,39] entnommen bzw. daraus berechnet. Zusätzlich wurde der Wirkungsquerschnitt für die Elektron-Elektron-Thermalisierung nach Gleichung 2.31 berechnet (für den Coulomb-Logarithmus $\ln \Lambda$ wurde der Wert 10 angenommen [41]). Da die Dichte der Plasmaelektronen als Stoßpartner in Elektron-Elektron-Stößen mit 10^9 – 10^{13} cm^{-3} ca. zwei bis drei Größenordnungen unter der Dichte der für Ionisierung und Anregung relevanten Gasteilchen (10^{13} – 10^{15} cm^{-3} , Ionisationsgrad 0,001–0,01) liegt, sind in Abb. 2.3 mit dem Ionisationsgrad multiplizierte Thermalisierungsquerschnitte eingetragen. Dadurch sind alle Wechselwirkungsquerschnitte gemeinsam auf die Gasteilchendichte bezogen und es wird sofort ersichtlich, welcher Stoßprozess bei einer bestimmten Elektronenenergie dominiert.

Die Strahlelektronen, die mit einigen zehn Elektronenvolt in die Kammer gelangen, erfahren hauptsächlich elastische Streuung an den Argonatomen (Polarisations- und Coulomb-Streuung [41]). Oberhalb von ca. 11 eV ist inelastische Streuung durch elektronische Anregung der Argonatome möglich, ab 15,7 eV auch durch deren Ionisierung. Ab 20 eV dominiert bereits die Ionisierungswirkung über die Anregung. Über ca. 50 eV kommt noch die zweifache Ionisierung hinzu. Mit o. g. Gasdichten lassen sich mittlere freie Weglängen der Strahlelektronen im Bereich einiger Zentimeter bis weniger Dezimeter (im Grenzfall niedriger Drücke) abschätzen. Erst nach dem Energieverlust durch diese Prozesse dominiert die Thermalisierung der Elektronen im Plasma unterhalb von 10 eV. Zuletzt sollen an dieser Stelle noch Ladungstransferstöße zwischen Ionen und Atomen als inelastische Streuung ohne Elektronenbeteiligung genannt werden [41]; dieser Mechanismus hat zwar Einfluss auf die Energieverteilung der Ionen und Atome, aber weniger auf deren Dichte, und wird hier im Weiteren nicht betrachtet.

3 Experimenteller Aufbau und Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Voraussetzungen für die in dieser Arbeit präsentierten Versuche erläutert. Neben der Laboranlage stehen hier Aufbau und Funktionsweise des zentralen Untersuchungsgegenstandes, der Bogenhohlkathode, im Vordergrund. Darüber hinaus werden die plasmadiagnostischen Messmethoden vorgestellt, wobei der rechnerischen Auswertung der Langmuir-Sondenkennlinien besonders viel Platz eingeräumt wird. Das Kapitel schließt mit den Analytikmethoden, mit denen die mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD hergestellten amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten untersucht wurden.

3.1 Laboranlage LB450

Alle in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen und Beschichtungen wurden in der Laboranlage LB450 am FEP durchgeführt. Ihr Rezipient besteht aus einem liegenden Stahlzylinder mit einer Länge von 150 cm und einem Durchmesser von 90 cm. Eine Vielzahl von Flanschen unterschiedlicher Größen erlaubt die Installation von Komponenten wie Plasmaquellen, Messeinrichtungen sowie Durchführungen für Kühlwasser-, Arbeitsgas- und Stromleitungen. Das Vakuumpumpensystem besteht aus einer Drehschieberpumpe (SV300, Oerlikon), einer Wälzkolbenpumpe (WAU1001, Leybold) und zwei Turbomolekularpumpen (TURBOVAC 1100C, Oerlikon). Es weist ein maximales effektives Saugvermögen von ca. 620 l/s im Rezipienten auf und ermöglicht Basisdrücke von unter 10^{-5} mbar. Der Basisdruck wird mit einem Kaltkathoden-Vakuummeter (Penning-Vakuummeter, unterhalb 10^{-3} mbar) bestimmt. Für höhere Drücke steht ein Wärmeleitungs-Vakuummeter (Pirani-Vakuummeter) zur Verfügung; beide Geräte sind in einer Messeinrichtung kombiniert (TPG 300, Balzers Instruments). Die Prozessdruckmessung wird durch einen kapazitiven Membran-Absolutdruckaufnehmer (MKS Baratron Typ 627B) ergänzt.

3 Experimenteller Aufbau und Methoden

In Abb. 3.1 ist die Anordnung der einzelnen Mess- und Beschichtungseinrichtungen an der Vakuumanlage dargestellt. Die Platzierung der Komponenten war maßgeblich durch Verteilung und Größe der vorhandenen Flansche bestimmt. Die Hohlkathode, deren Aufbau in Kapitel 3.2 genauer erläutert wird, war stets in der Mitte der Stirnfläche montiert; die Achsen der Hohlkathode und des Rezipienten stimmten somit überein. Während das Arbeitsgas (grundsätzlich Argon) durch das Kathodenröhrchen die Vakuumkanmer erreichte, konnten zusätzlich Argon oder andere Gase (wie Sauerstoff und Stickstoff) diffus eingelassen werden, um eine Atmosphäre mit gewünschter Gasmischung und bestimmtem Druck zu realisieren. In den Versuchen, bei denen Azetylen zum Einsatz kam, wurde das Gas durch eine Gasdusche in das kathodennahe Plasma injiziert. Diese Gasdusche besteht aus einem Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von 6 mm, das zu einem Kreis des Durchmessers von 30 cm gebogen ist und acht Gasdüsen mit einer Bohrung von 0,8 mm besitzt, die das Gas mit einem Winkel von ca. 45° zur Hohlkathodenachse in das Plasma einließen (Andeutung mit Pfeilen in Abb. 3.1).

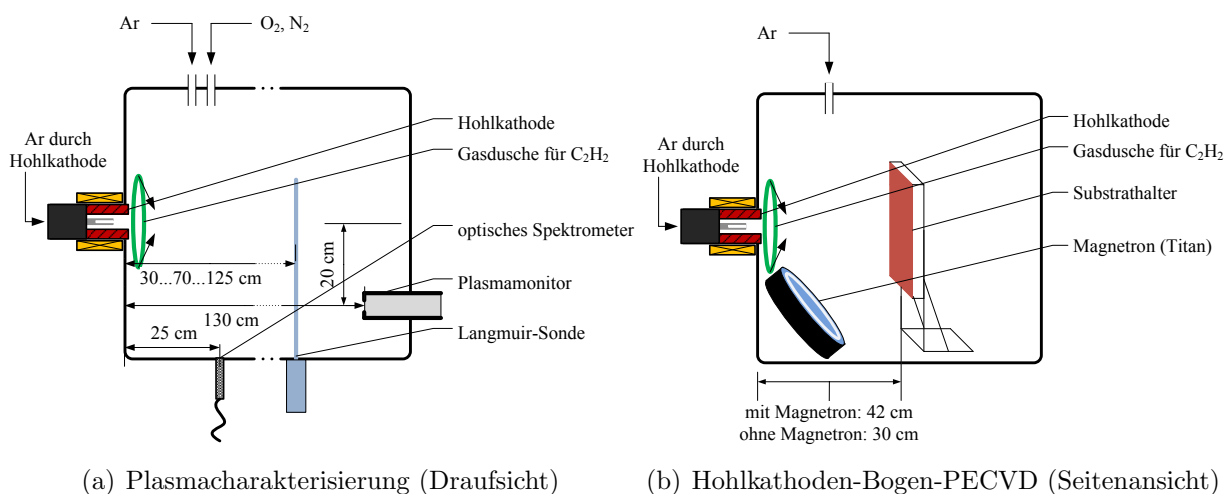


Abbildung 3.1: Schemata der Versuchsanlage mit Anordnung der Messeinrichtungen sowie der Beschichtungskomponenten

Zur Charakterisierung des Plasmas kamen optische Emissionsspektroskopie, energieaufgelöste Massenspektrometrie sowie Langmuir-Sondenmessung zum Einsatz (Abb. 3.1(a)). Dem optischen Spektrometer (AOS4, IfU GmbH, Kap. 3.3) wurde das Signal aus dem Kollimator, welcher in 25 cm Abstand von der die Hohlkathode tragenden Rezipientenstirnfläche montiert war, über eine Glasfaser zugeführt. Das Massenspektrometer (sog. Plasmamonitor, PPM 422, Balzers Instruments, Kap. 3.4) fand an der der Hohlkathode gegenüberliegenden Stirnfläche etwa 20 cm abseits von der Rezipientenachse Platz. Die Mess-

haube ragte in den Rezipienten hinein, sodass das Plasma in 130 cm Entfernung von der Hohlkathode analysiert wurde. Die Langmuir-Sonde (ESPion, HIDEN Analytical Ltd., Kap. 3.5.1) konnte an drei axialen Positionen angeflanscht werden (30, 70, 125 cm) und ermöglichte eine zusätzliche radiale Auflösung, da die Sonde mit einem Schrittmotor über 60 cm bewegt werden konnte. Die Rezipientenachse lag bei Schrittmotorposition 56 cm, die in den Messungen als laterale bzw. radiale Position 0 cm festgelegt wurde.

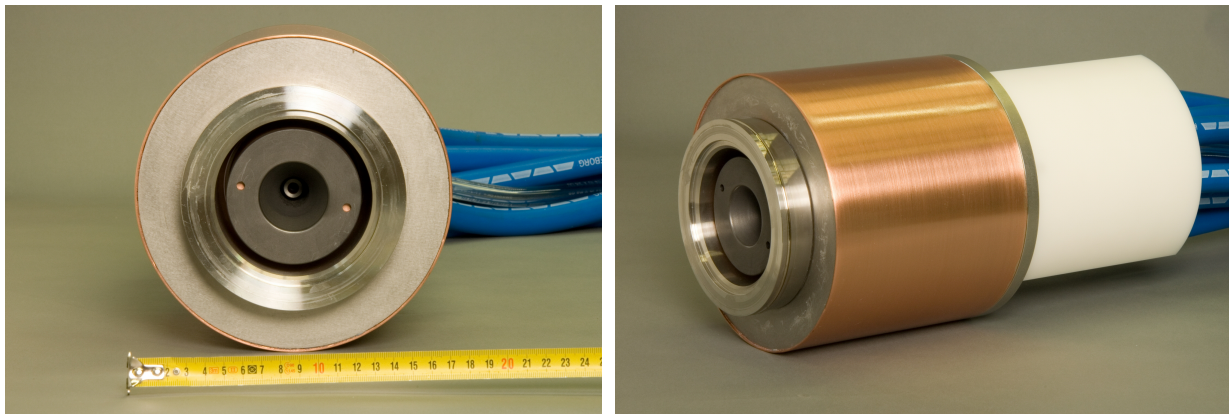
Für die a-C:H-Beschichtung mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD wurde Azetylen über die eben genannte Gasdusche in das Plasma eingelassen. In einem Teil der Untersuchungen wurden vor der a-C:H-Beschichtung Unterschichten aus Titan durch Magnetron-Sputtern aufgebracht, wozu das Magnetron (PPS 5, Forschungsinstitut Manfred von Ardenne) unterhalb der Gasdusche schräg liegend positioniert wurde (Abb. 3.1(b)). Das Magnetron wurde mit einer Schalteinheit (UBS-C2, Fraunhofer-FEP), die von einer Stromversorgung (TopCon TC-LV, Sulzer Electronics) gespeist wurde, unipolar gepulst betrieben. Die zu beschichtenden Substrate wurden auf einem Substrathalter montiert. Bei den Versuchen ohne gesputterte Unterschicht kam ein ungekühlter Substrathalter im Abstand von 30 cm vom Hohlkathoden-Stirnflansch zum Einsatz. Mit Einbau des Magnetrons musste der Abstand auf 42 cm erhöht werden, zusätzlich wurde der Substrathalter mit Wasser gekühlt. In beiden Fällen konnten der Substrathalter und mit ihm die leitfähigen Substrate mittels einer DC-Stromversorgung (Pinnacle, Advanced Energy Industries, Inc.) mit einer Biasspannung versehen werden, um die Energie der auftreffenden Ionen einzustellen.

Um Informationen über die Substrattemperatur zu erlangen, wurde ein gleichartiger Aufbau in einer anderen Laboranlage des FEP (ALMA 1000) realisiert, in der potentialfrei installierte Thermoelemente vorlagen. Somit konnten auch auf Biasspannung gebrachte Substrate mit einem Thermoelement kontaktiert und bewertet werden. Da hier der Einsatz von Azetylen als Prozessgas nicht möglich war, wurden die Prozessdrücke mittels eines diffusen Argon-Einlasses eingestellt und die Messungen in reiner Argonatmosphäre realisiert. Aufgrund plasmainduzierter elektrischer Störungen konnte allerdings nur die Prozessendtemperatur unmittelbar nach dem Ausschalten aller Komponenten ausgewertet werden. Die Vergleichbarkeit mit den Beschichtungsexperimenten ist zwar in gewissem Maße gegeben; dennoch führt die Nutzung einer anderen Anlage und Gaszusammensetzung für diese Messung dazu, dass durch Unterschiede der umgebenden Flächen- und Gaseinlassgeometrien sowie der Pumpenanordnung mit der Folge verschiedener räumlicher Gas- und Plasmapotentialverteilung die Messwerte beeinflusst wurden und daher nur als ungefähre Richtwerte gelten können.

3.2 Magnetfeldgestützte Hohlkathode

3.2.1 Aufbau der Hohlkathodenbaugruppe

Die den Untersuchungen dieser Arbeit zugrunde liegende Hohlkathodenbaugruppe wurde aus jahrzehntelanger Erfahrung mit Hohlkathoden am FEP in den Jahren 2008–2009 neu entwickelt und konstruiert sowie im Laufe des Promotionsvorhabens bis zuletzt in Details weiterentwickelt. Die wichtigsten Komponenten und Maße sind in Abb. 3.3 aufgezeigt. Die gesamte Baugruppe besitzt Zylindersymmetrie entlang der Hohlkathodenachse und hat eine Länge von 320 mm und einen Durchmesser von 180 mm.



(a) Frontansicht

(b) Seitenansicht

Abbildung 3.2: Außenansichten der Hohlkathodenbaugruppe

Das Kathodenröhrchen besteht aus massivem Tantal und weist standardmäßig einen Außendurchmesser von 12 mm und eine Bohrung von 4 mm auf; im Laufe des Promotionsvorhabens kamen aber auch Kathoden mit Bohrungen von 6 mm und 8 mm zum Einsatz. Das Röhrchen ist insgesamt 75 mm lang und wird in eine wassergekühlte Kupferhalterung eingeschraubt; anhand von durch die hohe Kathodenbetriebstemperatur umkristallisierten Bereichen konnte beobachtet werden, dass sich die aktive Zone der Plasmageneration (je nach Arbeitsgasfluss) stets innerhalb der vorderen 50 mm befand („vorn“: Kathodenmündung, „hinten“: Kathodeneinschraubung). Diese Beobachtung ging in die Abschätzung der Länge der aktiven Zone in Kapitel 4.3.1 ein.

Das Kathodenröhrchen wird von der massiven wassergekühlten Kupferanode ring- bzw. zylinderschalenförmig umgeben; es hat sich daher der Begriff Ringanode etabliert in Abgrenzung zu Anoden, die in anderen Hohlkathodenmodellen als Zusatzbaugruppe im Rezipien-

3.2 Magnetfeldgestützte Hohlkathode

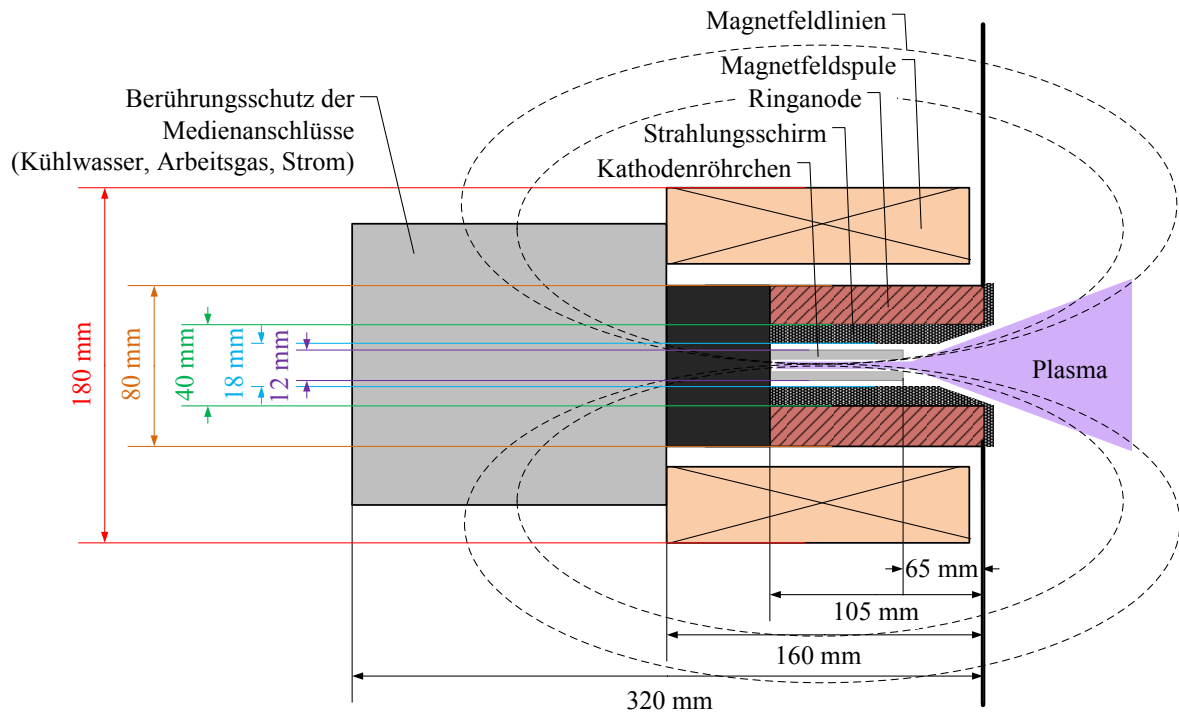


Abbildung 3.3: Schema und Abmessungen der Hohlkathodenbaugruppe

ten verbaut werden, um die Plasmaausbreitung zu fördern. (Im vorliegenden Modell wird die Plasmaausbreitung bereits durch Einsatz eines Magnetfeldes sowie durch Erhöhung der Strahlelektronenenergie bei niedrigen Arbeitsgasflüssen erreicht; eine Zusatzanode ist daher nicht nötig. Der kleine Abstand zwischen Röhrchen und Ringanode innerhalb einer Baugruppe erleichtert zudem das Zünden der Entladung.) Zwischen Anode und Kathode befindet sich noch ein Graphit-Strahlungsschirm, der die Wärmeverluste von der heißen Kathode zur gekühlten Anode minimiert; der Strahlungsschirm liegt auf der Anode auf und hat daher Anodenpotential. Die Anode ist auch auf ihrer Stirnfläche mit einem Graphitaufsatz versehen (siehe auch Abb. 3.2(a)).

Rund um die Kathoden-Anoden-Baugruppe befindet sich eine Spule mit 480 Windungen, die ein quasi-homogenes axiales Magnetfeld im Kathodenröhrchen generiert, dessen Feldlinien sich in den Rezipienten hinein aufspreizen und die Elektronen gerade an der Anode vorbeiführen. Typische Spulenströme von 20–30 A erzeugen eine maximale Magnetfeldstärke im Kathodenröhrchen von 60–90 mT. Als Spulenstromversorgung diente eine ESS 40-250 (Electronic Measurements, Inc.).

3.2.2 Zündung und Betrieb

Zündung und Betrieb der Hohlkathodenentladung wurden mit der für Sputterprozesse entwickelten Stromversorgung i-Pulse 60/200 (Fraunhofer-FEP, Thüringer Leistungselektronik Union GmbH) realisiert. Kenngrößen dieser Stromversorgung sind ein maximaler Strom von 200 A, eine maximale Leistung von 60 kW und mögliche Spannungsspitzen von bis zu 1,5 kV. Typische Werte im Hohlkathodenbetrieb sind Ströme zwischen 50 A und 200 A bei Spannungen zwischen 35 V und 150 V (DC-Betrieb); während stets ein fester vorgegebener Strom eingespeist wurde, ergaben sich die Spannungen (bzw. Entladungsimpedanzen) je nach den Entladungsbedingungen.

Die Stärke der genutzten Stromversorgung liegt darin, dass sie die Entladung bei Stromabbrissen, die im Grenzbereich niedriger Arbeitsgasflüsse beobachtet wurden, innerhalb weniger Mikrosekunden durch Spannungsspitzen wieder stabilisiert. Diese Eigenschaft wird auch zum Zünden der Entladung genutzt. Dabei wird in den ersten etwa zehn Sekunden nach dem Einschalten der Stromversorgung das sog. Arc-Handling aktiviert, das in der eigentlichen Bestimmung des Geräts als Stromversorgung für Sputterprozesse (anomale Glimmentladung) das Auftreten lokalisierter Bogenentladungen (Strom steigt an/Spannung bricht zusammen) verhindern soll. Die Versorgung hält dabei den eingegebenen Soll-Strom konstant, interpretiert das Unterschreiten einer bestimmten Spannungsschwelle als lokalisierten Bogen und schaltet für eine kurze einstellbare Zeitspanne aus. Beim Zünden der Hohlkathodenentladung verhindert dies die Ausbildung eines lokalen Bogenspots auf der noch kalten Kathode: die Stromversorgung strebt den eingestellten Entladungsstrom (meist 100 A) an und speist dazu Hochspannungspulse von typischerweise 900–1200 V ein. Es zündet ein lokaler Bogen, der wegen des Magnetfelds schnell rotiert und das Röhrchen erwärmt. Die Spannung bricht zusammen, sodass bei Unterschreitung von 50 V die Entladung für 100 μ s unterbrochen wird. Anschließend zündet die Stromversorgung erneut. Diese Abfolge kurzer lokalisierter, durch das Magnetfeld bewegter Bögen erwärmt das Kathodenröhrchen innerhalb kurzer Zeit, sodass sich nach wenigen Sekunden ein diffuser Bogen etabliert. Das Arc-Handling kann deaktiviert und die Hohlkathode mit den gewünschten Prozessparametern betrieben werden.

Die Kathode wird bei diesem Zündmodus trotz der kurzzeitig auftretenden Bogenfußpunkte nicht beschädigt. Bedingung für diesen Zündmodus sind eingeschaltetes Magnetfeld (Spulenstrom 20 A), hinreichender Arbeitsgasfluss (100–150 sccm) sowie ein Kammerdruck von mindestens 0,5 Pa.

3.2.3 Potentialverhältnisse im Hohlkathoden-Bogenplasma

Während die Stromversorgung einen fest eingestellten Entladungsstrom einspeist, stellen sich Spannungen und Potentiale je nach Parametern wie Druck und Magnetfeldstärke sowie nach Art und Geometrie umgebender Wände ein. Sowohl die Anode als auch die Kathode sind zur (üblicherweise geerdeten, metallisch leitfähigen) Kammerwand isoliert, also floatend installiert; so kann die Plasmaquelle unabhängig vom Rezipienten unter verschiedensten Bedingungen zum Einsatz gebracht werden.

Je nach Größe und Form des Rezipienten ist die Kammerwand meist die größte und dominierende Kontaktfläche zum externen Plasma; in der Laboranlage LB450 sind die Stirnfläche, an der die Hohlkathode installiert ist, sowie die Mantelfläche dem Plasma nah. Es bildet sich eine Randschicht zwischen dem externen Plasma und der geerdeten Kammerwand aus. Über die Kammerwand kann kein Nettostrom abfließen, sodass dort das Floatingpotential bei 0 V bzgl. Masse liegt: Als Floatingpotential wird hier das Potential bzgl. Massepotential bezeichnet, bei dem über eine Langmuir-Sonde kein Nettostrom fließt (Kap. 3.5.2). Es kann aufgrund lokal variierender Elektronentemperaturen im Bulkplasma leicht von 0 V abweichen. Lediglich in unmittelbarer Nähe der Kathodenmündung kann sich das Floatingpotential aufgrund des Eintreffens höherenergetischer Strahlelektronen aus der Kathode zu größeren negativen Werten verlagern (vgl. Nachweis der Strahlelektronen in Kap. 4.1.5). Es wird aber ansonsten in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

In Abhängigkeit von der Elektronentemperatur stellt sich im externen Plasma das Plasmapotential gegenüber der Kammerwand ein (Gleichung 4.1), das in dieser Arbeit stets im Bezug auf das Massepotential angegeben wird. Es kann je nach lokaler Elektronentemperatur ortsabhängig variieren und wird im Gegensatz zum Floatingpotential aufgrund seiner Bedeutung für Ladungsträgerenergien im Plasma ausführlich diskutiert. (Anmerkung: In der Randschichttheorie wird das Plasmapotential bzgl. Wandpotential wiederum als Floatingpotential bezeichnet [41]; dies ist nicht mit dem obigen Floatingpotential zu verwechseln.)

Die Potentiale von Kathode und Anode stellen sich genau so ein, wie es die Entladungsbedingungen erfordern, und werden wie alle anderen Potentiale in dieser Arbeit ebenfalls in Bezug auf Massepotential angegeben. Das Anodenpotential liegt üblicherweise einige Volt über dem externen Plasmapotential, damit der Entladungsstrom in Form von Elektronen – hauptsächlich aus dem externen Plasma, aber auch durch Ablenkung schneller Elektronen aus der Kathode – über die Anode abfließen kann. Durch die magnetische Abschirmung der Anode durch das Spulenfeld wird der Potentialgradient zwischen Anode und Bulkplasma

3 Experimenteller Aufbau und Methoden

noch verstärkt, was sich auf die Energieverteilung der Ionen auswirken kann (z. B. bei der Aktivierung von Azetylen, Kap. 5.5.3).

Das externe Plasmapotential in unmittelbarer Anodennähe, also auch direkt vor der Kathodenmündung, wird durch das Anodenpotential dominiert und bestimmt überdies das interne Plasmapotential bis hin zur aktiven Zone. Von der Mündung aus ins Röhrchen hinein gibt es möglicherweise einen Potentialsprung in Form einer Doppelschicht [19], ansonsten verläuft das interne Plasmapotential relativ konstant bis zur aktiven Zone [5]. Eigene Messungen konnten in diesem heißen Bereich nicht gemacht werden. Das Kathodenpotential stellt sich bezüglich des internen Plasmapotentials so ein, dass die Ionen aus dem internen Plasma mit optimaler kinetischer Energie auf die Kathodenwand treffen und diese auf Elektronenemissionstemperatur heizen; darüber hinaus muss die Bedingung erfüllt werden, dass die Summe aus emittierten Elektronen und eintreffenden Ionen gerade den Entladungsstrom ergibt. Wie später gezeigt wird, sinkt das Kathodenpotential bei Reduzierung des Gasflusses durch die Hohlkathode zu großen negativen Werten, da aufgrund einer verringerten Ionenstromdichte jedes einzelne Ion eine höhere kinetische Energie im Kathodenfall zwischen internem Plasma und dem Kathodenröhrchen aufnehmen muss, um das Röhrchen auf Betriebstemperatur zu halten (Kap. 4.3).

3.3 Optische Emissionsspektroskopie

Das Hohlkathodenplasma wurde mittels eines fasergekoppelten akustooptischen Spektrometers AOS4 vom Privaten Institut für Umweltanalysen (IFU GmbH) untersucht. Der Spektralbereich liegt bei 250–850 nm bei einer Auflösung von bis zu 0,05 nm im UV-Bereich. Der Vorteil dieser Messtechnik liegt darin, berührungsfrei ohne Eindringen in das Plasma dieses charakterisieren zu können und so thermischen Problemen, die z. B. Langmuir-Sonden in Plasmen haben, weniger ausgeliefert zu sein. Auf der anderen Seite misst man nicht punktgenau orts aufgelöst, sondern integriert stets in einer Dimension entlang der Sichtlinie des Kollimators, der die Strahlung einfängt, die via Glasfaser an das Spektrometer weitergeleitet wird. Zur Identifizierung der optischen Linien liegt mit der im Internet verfügbaren Datenbank vom National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) ein sehr umfangreiches Nachschlagewerk vor [42]. Während die optische Emissionsspektroskopie geeignet ist, durch die Analyse einzelner Übergänge Rückschlüsse auf Anregungsprozesse innerhalb der atomaren bzw. molekularen Orbitalstruktur zu ziehen, beschränkt sich deren Anwendung in dieser Arbeit auf die Identifizierung und Beobachtung vorkommen-

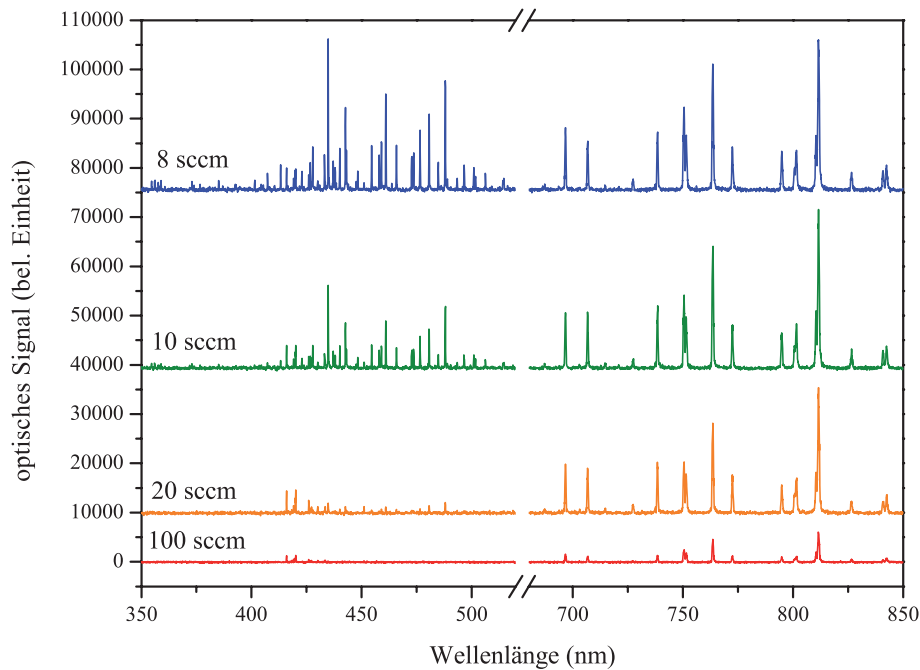


Abbildung 3.4: Beispiel optischer Emissionsspektren des Argon-Hohlkathodenplasmas bei verschiedenen internen Gasflüssen (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A, Kammerdruck 1,2 Pa)

der Spezies im Plasma (verwendete Parameter: Verstärkungsfaktor 650, Photomultiplier-Spannung 800 V, Integrationszeit je nach Messung 20–40 ms pro Messpunkt).

Das optische Emissionsspektrum der Hohlkathoden-Bogenentladung in Argon wurde während der Langmuir-Sondenmessung parallel mit aufgenommen, um z. B. auf die Plasmadichte in Hohlkathodennähe bei Strömen über 50 A zu schließen (Kap. 4.1.3). Das optische Spektrum von Argon (Abb. 3.4) weist zwei Hauptbereiche auf: Während im Roten und Infraroten (690–840 nm) die Linien angeregter Argonatome liegen, befinden sich im Blauen (400–500 nm) überwiegend die Linien angeregter einfach geladener Argonionen [42]. Bei hohem internem Gasfluss (100 sccm) werden fast ausschließlich angeregte Argonatome detektiert. Erst unterhalb von 20 sccm tritt das optische Signal von Ionen zu Tage, um bis zum Minimalgasfluss (hier 8 sccm) drastisch anzusteigen, wobei das Signal angeregter Atome indes nicht mehr zunimmt – oberhalb der Elektronenenergie von 25 eV nimmt der Wirkungsquerschnitt für die Anregung von Argon ab, während er für die Ionisation noch fast bis 100 eV ansteigt (vgl. Kathodenpotential bei Gasflussreduktion in Abb. 4.7 als Orientierung für die Strahlelektronenenergie mit den Stoßquerschnitten in Abb. 2.3).

3.4 Energieaufgelöste Massenspektrometrie

Zur Untersuchung des Hohlkathodenplasmas stand mit dem Plasma-Prozess-Monitor (kurz: Plasmamonitor) PPM 422 der Firma Balzers Instruments ein energieauflösendes Massenspektrometer zur Verfügung. Es erlaubt, vorkommende Ionenarten anhand ihres Verhältnisses Masse/Ladung zu identifizieren, ein Maß für deren Dichte bzw. Anteil im Plasma zu erhalten und Rückschlüsse auf deren Energieverteilung zu ziehen. Der Messkopf des Plasmamonitors wird von einer sog. Extraktionshaube bedeckt, die über ein Loch mit 0,1 mm Durchmesser als Ioneneinlass verfügt und wahlweise mit einer Zusatzstromversorgung auf ein bestimmtes Potential gelegt oder, wie es in den vorliegenden Messungen der Fall war, auf Floatingpotential belassen werden kann. Es bildet sich eine Randschicht zwischen Extraktionshaube und Plasma aus, in der die Ionen beschleunigt werden und ggf. die Blende Richtung Detektor passieren. Dort werden sie zunächst in einem Zylinderspiegel-Analysator nach Energie und anschließend in einem Quadrupolmassenspektrometer nach ihrem Verhältnis Masse/Ladung separiert. Zuletzt erzeugen die gefilterten Ionen ein ihrer Häufigkeit entsprechendes Signal in einem Sekundärelektronenvervielfacher (eingestellte SEV-Spannung: 3400 V) [43].

Die vom Plasmamonitor registrierten Ionen weisen grundsätzlich eine Ionengesamtenergie auf, die sich aus dem Plasmapotential am Ionenherkunftsort (multipliziert mit der Ionenladung) und der ursprünglichen kinetischen Energie zusammensetzt, da die Energie von der Messelektronik bzgl. Massepotential gemessen wird [43]. Das Resultat ist ein Signalmaximum bei der Energie, die dem Plasmapotential entspricht, umgeben von einer Energieverteilung, die aus der kinetischen Energieverteilung der Ionen im Plasma resultiert [13].

3.5 Langmuir-Sondenmessung

3.5.1 Plasmasonde ESPion

Die Langmuirsonde ESPion der Firma HIDEN Analytical Ltd. kann mit Hilfe eines Schrittmotors über eine Distanz von 60 cm bewegt werden, was eine bzgl. Sondenachse axiale Ortsauflösung im Plasma ermöglicht (Verfahrgeschwindigkeit 12,7 mm/s). Die Spannung zwischen Massepotential und Sondenspitze kann von -200 V (Ionensättigung) bis $+100$ V (Elektronensättigung) variiert werden, wobei Ströme von bis zu 1 A über die Sonde fließen dürfen. Je nach Plasmaeigenschaften kann als Elektronenstrommessbereich 1 mA, 10 mA,

100 mA oder 1 A eingestellt werden, um eine optimale Auflösung zu erzielen (der maximale Ionenstrom liegt jeweils bei 10% des Wertes). Die Sondenspitze darf maximal auf 250°C erhitzt werden, was trotz fließenden Kühlgases im Inneren des SONDENSCHAFTS eine starke Einschränkung im Hohlkathodenplasma darstellt, insbesondere wenn man das Plasma in Kathodennähe oder bei hohen Entladungsströmen untersuchen möchte. Die Sondenspitze besteht aus Wolfram und hat Zylindergeometrie (Länge 10 mm, Durchmesser 0,15 mm, Oberfläche 4,7 mm²) [44].

Um die Sonde thermisch nicht zu überlasten und gleichzeitig gute verwertbare Daten zu erhalten, musste ein Kompromiss aus untersuchtem Sondenpotentialbereich, Auflösung und Messzeit gefunden werden. In den vorliegenden Versuchen wurde typischerweise die SONDENSCHNUNG von -80 V bis +30 V in 0,1 V-Schritten durchfahren. Je nach an der Hohlkathode eingestellten Parametern musste der Strommessbereich zwischen 10 mA und 1 A variiert werden. Um glatte Messkurven zu erhalten, wurde an jeder Messposition über bis zu 100 Kennlinien gemittelt. Die Auswertung geschah nach den im Folgenden dargestellten Methoden und Formeln manuell mittels des Datenverarbeitungsprogramms Origin.

3.5.2 Ableitung von Plasmakenngrößen aus der Sondenkennlinie

Eine Plasmasonde kann zur Bestimmung charakteristischer Potentiale (Floatingpotential U_{fl} , Plasmapotential U_{pl}), der Elektronen- und Ionendichte (n_e , n_i), der Elektronentemperatur (T_e) und auch der Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF, $f(E)$) genutzt werden [45]. Sie besteht im Allgemeinen aus einem dünnen hochschmelzenden Draht, der in das zu untersuchende Plasma geführt wird und dessen Ausmaße klein gehalten werden, um das Gesamtplasma nicht zu stören. Durch Variation der Spannung zwischen Sonde und Plasma und Messung des dabei zu oder von der Sonde fließenden Stromes I erhält man die Sondenkennlinie $I(U_S)$. Dabei ist U_S das Sondenpotential bzgl. Massepotential, weshalb auch Floating- und Plasmapotential in dieser gesamten Arbeit in Bezug auf das Massepotential angegeben werden.

Liegt die Sonde auf Plasmapotential (keine Raumladungszone um die Sonde), so wird trotzdem ein gewisser Elektronenstrom (per Konvention positiv) gemessen, da wegen der im Allgemeinen gegenüber der Iontemperatur T_i viel höheren Elektronentemperatur pro Zeit entsprechend mehr Elektronen als Ionen durch ihre Bewegung die Sonde erreichen (trotz Quasineutralität). Das Potential, bei dem der Nettostrom gerade Null ist, heißt Floatingpotential (auch Schwimmpotential) und ist niedriger als das Plasmapotential, um gerade so viele Elektronen abzustößen, dass Ionen- und Elektronenstrom auf die Sonde

3 Experimenteller Aufbau und Methoden

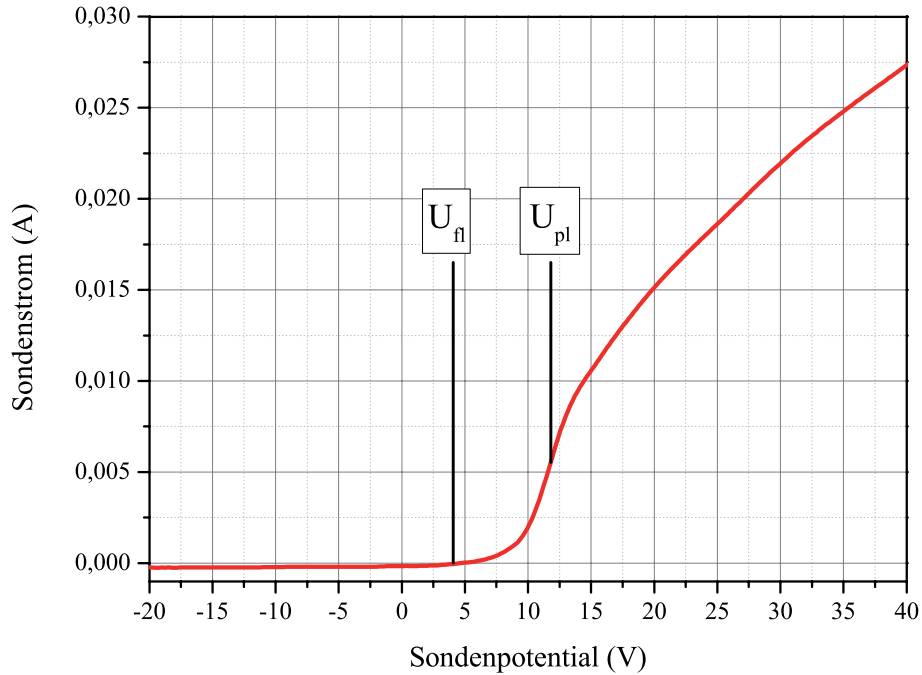


Abbildung 3.5: Beispiel einer Sondenkennlinie (eigene Messung) mit Kennzeichnung des Floatingpotentials (Nullstelle) und des Plasmapotentials (Wendepunkt)

trotz des Temperaturunterschiedes gleich sind (Abb. 3.5). Der Bereich zwischen Floating- und Plasmapotential wird Elektronenanlaufstrombereich genannt [45]. Weiteres Absenken des Sondenpotentials vom Floatingpotential aus führt zu weiterer Elektronenabstoßung und Ionenanziehung, bis nur noch ein reiner Ionenstrom zur Sonde fließt und der Ionensättigungsstrom erreicht wird. Oberhalb des Plasmapotentials ist der Ionenanteil am Strom wiederum vernachlässigbar und es stellt sich der Elektronensättigungsstrom ein; bei weiterer Erhöhung des Sondenpotentials werden die Elektronen nur noch stärker zur Sonde hin beschleunigt [46]. In der Realität – insbesondere im Bereich des Elektronenstromanteils – steigt jedoch der Sondenstrom in den Sättigungsbereichen trotzdem an, da sich mit steigendem Potential die Raumladungszone um die Sonde ausdehnt und sich so mehr Ladungsträger in deren Bereich befinden.

So simpel Aufbau und Durchführung einer Sondenmessung auch sind, so komplex fällt die Interpretation der $I(U_S)$ -Kennlinie je nach Art des Plasmas aus. Annahmen wie z. B. $T_i \ll T_e$ (nicht-thermisches Plasma), $n_e = n_i$ (Quasineutralität), keine Ladungsträgerdrift und kein Magnetfeld vereinfachen die Auswertung, können aber nicht immer angewendet werden. Gerade Hohlkathodenplasmen können hier aufgrund der oben beschriebenen Ex-

pansion des Plasmas in Mündungsnähe und des angewendeten Magnetfeldes Probleme bereiten. Der relativ große Abstand zwischen Hohlkathode und Sonde (ca. 30/70/125 cm) erlaubte es in den vorliegenden Experimenten jedoch, Plasmadrift und Magnetfeldstärke zu vernachlässigen und bei der im Folgenden konkret dargelegten Auswertung die Theorie für Zylindersonden anzuwenden, wie sie in der Literatur häufig behandelt wird [45–48].

Glätten der Sondenkennlinie

Die Sondenkennlinien wiesen ein Rauschen auf, das sich im Verhältnis zum Signal beim Differenzieren verstärkte und die Auswertung erschwerte. Die Kennlinien mussten daher soweit wie möglich geglättet werden, ohne den eigentlichen Verlauf zu verfälschen. Die Glättung sowohl der Kennlinie vor der Auswertung als auch der ersten Ableitung vor dem zweiten Differenzieren wurden mit dem Datenverarbeitungsprogramm Origin durchgeführt.

Floatingpotential

Das Floatingpotential ist dadurch definiert, dass sich Ionen- und Elektronenstrom aufheben und so der Nettostrom Null ergibt. Damit ließ sich das Floatingpotential in der Kennlinie einfach ablesen ($U_{fl} = U_S(I = 0)$).

Abzug des Ionenstromanteils

Um später die EEVF oder auch T_e und n_e aus der Sondenkennlinie ableiten zu können, muss zunächst der Ionenstromanteil separiert werden. Hier ist das zugrunde gelegte Modell für die gesamte weitere Auswertung entscheidend. Oft wird an dieser Stelle die OML-Theorie (Orbital motion limit theory) angewendet [45, 47]. Durch das starke negative Potential im Ionensättigungsbereich können auch schnelle Elektronen die Sonde nicht mehr erreichen und es bildet sich eine Raumladungsschicht um die Sonde aus, deren Dicke bis zu zehn Debye-Längen betragen kann [45]. Ionen, die in diese Schicht gelangen, werden Richtung Sonde beschleunigt, und bis zu einem bestimmten maximalen Abstand von der Sonde (Stoßparameter) treffen diese auch auf die Sonde. Der effektive Radius der Sonde für die Ionen ist damit dieser Stoßparameter, der vom eigentlichen Sondenradius, dem Sondenpotential und der Elektronentemperatur abhängt. Unter Berücksichtigung der sich damit ergebenden effektiven Sondenoberfläche und des Bohm-Kriteriums kann man nun den Ionenstrom herleiten [45, 49]:

3 Experimenteller Aufbau und Methoden

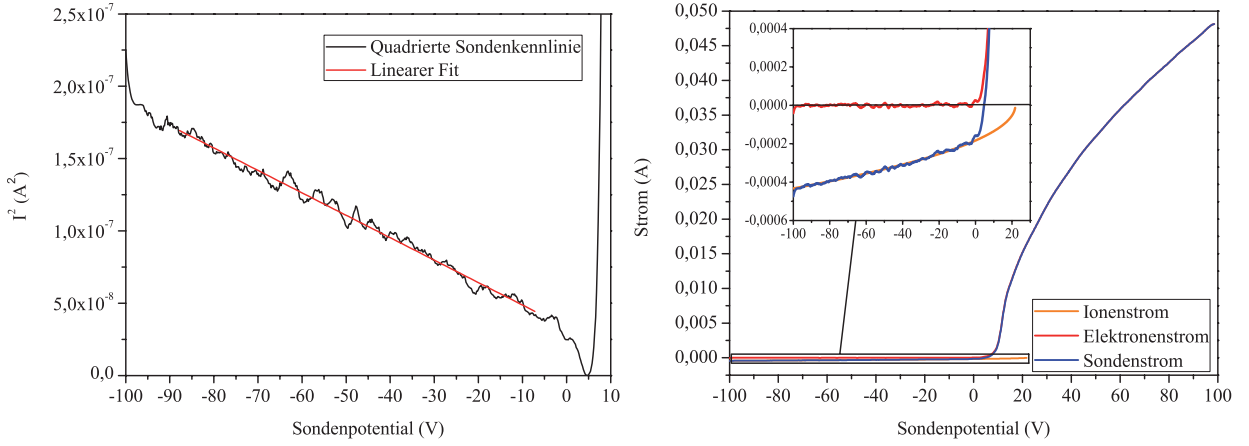


Abbildung 3.6: Anpassen des quadrierten Ionenstroms (links) und Trennung der Ionen- und Elektronenanteile am Sondenstrom (rechts)

$$I_{ion}(U) = n_i e A_S \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \cdot \sqrt{1 - \frac{eU}{kT_e}} \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnen A_S den Inhalt der Sondenoberfläche und $U = U_S - U_{pl}$ die Differenz zwischen Sondenpotential und Plasmapotential. Diese Gleichung gilt bei Zylindergeometrie der Sonde und unter den Bedingungen, dass der Sondenradius kleiner als die Dicke der Raumladungsschicht um die Sonde ist und dass diese Schicht stoßfrei ist. Bei hier typischen Parametern von $T_e = 2 \text{ eV}$ und $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ist die Debye-Länge ca. 0,1 mm und damit die Schichtdicke (im Allgemeinen einige Debye-Längen) größer als der Radius der verwendeten Sonde von 0,075 mm. Die mittlere freie Weglänge der Ionen liegt für Niederdruckplasmen oberhalb dieser Schichtdicke.

Um den Ionenstrom vom Sondenstrom separieren zu können, wurde Letzterer quadriert und im Ionensättigungsbereich durch eine Gerade $I^2(U_S) = a + bU_S$ angefitet (Abb. 3.6). Der daraus folgende Ionenstromverlauf $I_{ion}(U_S) = -\sqrt{a + bU_S}$ (entspricht Gleichung 3.1 mit $U_S = U + U_{pl}$) wurde bis $I_{ion} = 0$ extrapoliert und von der Sondenkennlinie abgezogen, wobei der Elektronenanteil übrig blieb.

Plasmapotential

Das Plasmapotential kann mit dem Wendepunkt der Sondenkennlinie identifiziert werden [47] und wurde durch zweimaliges Differenzieren derselben bestimmt.

Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF)

Der Elektronenstromverlauf $I_e(U)$ wird durch die Energieverteilung der Elektronen bestimmt. Sind viele hochenergetische Elektronen vorhanden, so geht der Elektronenstrom beim Absenken des Sondenpotentials langsamer Richtung Null, da viele Elektronen die Sonde auch noch bei einem gewissen Gegenfeld erreichen können. Der Elektronenanteil des Sondenstromes ergibt sich also in Abhängigkeit vom Sondenpotential aus der Anzahl der Elektronen, die energetisch in der Lage sind, die Sonde zu erreichen, und enthält dadurch Informationen über die EEVF in integraler Form [45]. Zweimaliges Ableiten des Elektronenstromes nach dem Sondenpotential ergibt nach [45, 47, 50] die auf die Elektronendichte normierte Energieverteilungsfunktion der Elektronen (vgl. Gleichung 3.9):

$$f(U) = \frac{\sqrt{8m_e}}{e^{3/2}A_S} \sqrt{U} \frac{d^2 I_e}{dU^2} = 9 \cdot 10^{18} \frac{\text{V}^{3/2}}{\text{A} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{eV}} \sqrt{U} \frac{d^2 I_e}{dU^2} \quad (3.2)$$

mit den aus Formel 3.1 bekannten Größen und einer Sondenoberfläche A_S von $4,7 \text{ mm}^2$. U ist hierbei wieder das Potential bzgl. Plasmapotential in Volt und kann beim Aufzeichnen einer EEVF mit der Elektronenenergie in eV gleichgesetzt werden.

Elektronentemperatur

Die Elektronentemperatur T_e ist ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Elektronen. Liegt eine Maxwell-Verteilung der Elektronenenergie E_e vor, so wird diese allein durch T_e charakterisiert [51]:

$$f(E_e) \propto \sqrt{\frac{E_e}{(kT_e)^3}} \exp\left(-\frac{E_e}{kT_e}\right) \quad (3.3)$$

Diese Verteilungsfunktion ergibt mit $E_e = eU$ sowie Gleichung 3.2:

$$\frac{d^2 I_e}{dU^2} \propto \sqrt{\frac{1}{(kT_e)^3}} \exp\left(-\frac{eU}{kT_e}\right) \quad (3.4)$$

Zweimalige Integration liefert:

$$I_e(U) \propto \sqrt{kT_e} \exp\left(-\frac{eU}{kT_e}\right) \quad (3.5)$$

Die Ableitung des logarithmierten Elektronenstromes I_e nach U ergibt daher im Elektronenanlaufstrombereich eine Gerade, aus deren Anstieg T_e abzulesen ist (Abb. 3.7):

3 Experimenteller Aufbau und Methoden

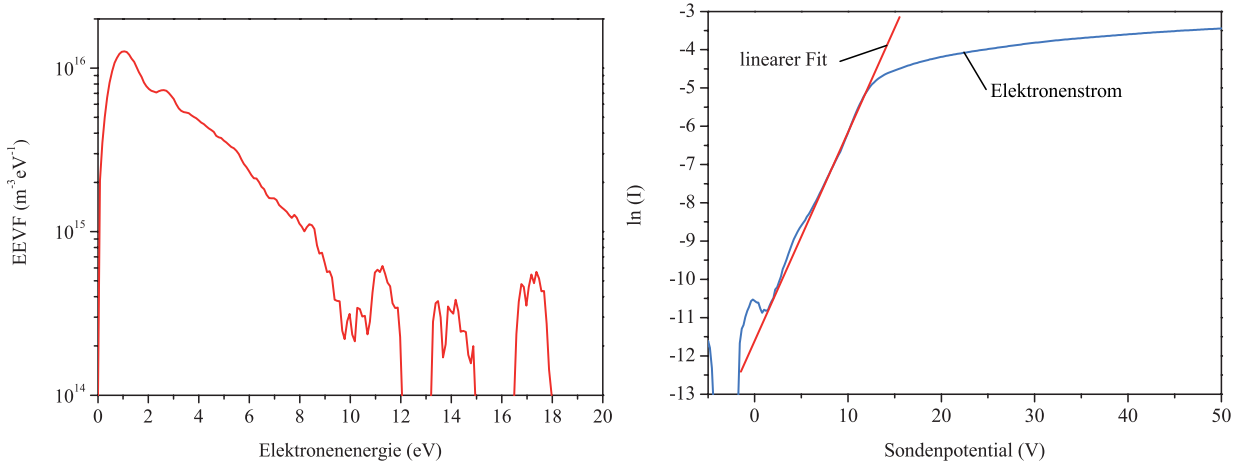


Abbildung 3.7: Die Elektronentemperatur kann durch Integration der EEVF (links) oder durch Ermittlung des Anstiegs des logarithmierten Elektronenstromes (rechts) bestimmt werden.

$$\frac{kT_e}{e} = \left(\frac{d \ln I_e}{dU} \right)^{-1} \quad (3.6)$$

Liegt keine Maxwell-Verteilung vor, so können über die Definition einer effektiven Elektronentemperatur Informationen über die Größenordnung der Elektronenenergien gefunden werden, um beispielsweise Vergleiche mit Maxwell-verteilten Plasmen anstellen zu können. Diese Größe lässt sich aus der EEVF berechnen [47]:

$$T_{e,eff} = \frac{2}{3n_e} \int_0^{\infty} U \cdot f(U) dU \quad (3.7)$$

Im Falle einer Maxwell-Verteilung sind $T_{e,eff}$ und T_e gerade gleich. Zur Berechnung von $T_{e,eff}$ wird die Elektronendichte n_e benötigt (s. u.). Der Vergleich von T_e aus der Anstiegsmethode mit $T_{e,eff}$ ergab in den vorliegenden Messungen meist gute Übereinstimmung. In der Praxis ergänzten sich beide Methoden, da in manchen Fällen keine Gerade für die Anstiegsmethode zur Verfügung stand (EEVF zu sehr von der Maxwell-Verteilung verschieden) bzw. bei hohen Rauschlevels die Integration der EEVF kein eindeutiges Ergebnis lieferte.

Ladungsträgerdichten

Informationen über die Dichte der Elektronen und Ionen stecken sowohl in den Sättigungsströmen und im Sondenstrom des Plasmapotentials als auch in der EEVF. Die Sättigung des Elektronenstromes wurde nicht herangezogen, da in den vorliegenden Experimenten das Sondenpotential nur wenig über das Plasmapotential erhöht wurde, um ein Glühen der Sonde zu vermeiden. Die Sättigung des Ionenstromes stellt die einzige Möglichkeit dar, eine Ionendichte zu berechnen (Umstellung von Gleichung 3.1, Einsetzen eines Wertepaares $I_i(U)$ tief in der Ionensättigung am Rand der Sondenkennlinie). Die Elektronendichte ist sowohl im Sondenstrom des Plasmapotentials enthalten, welcher dort bereits in guter Näherung dem Elektronenstrom entspricht [45, 47]:

$$n_e = \frac{I_S(U_{pl})}{eA_S} \sqrt{\frac{2\pi m_e}{kT_e}} \cong \frac{I_e(U_{pl})}{eA_S} \sqrt{\frac{2\pi m_e}{kT_e}} \quad (3.8)$$

als auch gemäß der vorausgesetzten Normierung in der EEVF [47]:

$$n_e = \int_0^{\infty} f(U) dU \quad (3.9)$$

Beide Methoden zur Ermittlung der Elektronendichte ergaben in der Auswertung gute Übereinstimmung; die so gewonnenen Elektronendichten werden im Verlauf dieser Arbeit auch als Plasmadichte bezeichnet.

3.6 Schichtanalytik

Einige Messungen nach den nachfolgend kurz dargestellten Analytikmethoden wurden nicht vom Verfasser dieser Arbeit selbst, sondern von darauf spezialisierten Kollegen durchgeführt. So stammen die Daten aus Nanoindentation, Rasterelektronenmikroskopie und Glimmentladungsspektroskopie aus der Abteilung Analytik des Fraunhofer-FEP (Dr. Olaf Zywitzki, Dr. Thomas Modes, Richard Belau). Die elastische Rückstreudetektionsanalyse sowie die Rutherford-Rückstreuspektrometrie wurden von Jan Lehmann am Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), durchgeführt und ausgewertet. Die Raman-Spektren wurden von Beate Leupolt am Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (IWS) Dresden erstellt und für die weitere Auswertung bearbeitet.

3.6.1 Schichtdickenmessung mit dem Profilometer

Zur Messung der Schichtdicke wurde die Stufe zwischen einem beschichteten und einem durch Abdeckung unbeschichteten Bereich des Substrates mit einem Profilometer (Dektak 3, VEECO Instruments Inc.) abgetastet. Dabei wurde die Probe mit typischen Geschwindigkeiten von 40–100 $\mu\text{m/s}$ unter einer mit Diamant bestückten Abtastnadel (Durchmesser 12,5 μm , Druckkraft ca. 0,5 mN) horizontal bewegt, wobei die Höhenbewegung der Nadel erfasst, digitalisiert und auf dem Steuercomputer dargestellt wurde.

3.6.2 Härtemessung durch Nanoindentation

Sowohl die Härte als auch der Elastizitätsmodul der Proben wurden durch Nanoindentation (Nanoindenter XP, MTS Systems Corporation) gemessen. Dabei wurde ein Berkovich-Indenter, der aus einer dreiseitigen Diamantpyramide besteht, in die Schicht gedrückt und aus der angewendeten Kraft sowie der Eindringtiefe auf die genannten Schichteigenschaften geschlossen. Die Überlagerung der Belastung mit einer kleinen Schwingung ermöglichte eine kontinuierliche tiefenaufgelöste Messung von Härte und Elastizitätsmodul [52].

3.6.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Struktur der Oberfläche und des Querschnitts (durch Brechen der Probe) der Schicht wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abk. REM, Messgerät: Ultrahochauflösendes Feldemissionsrasterelektronenmikroskop SU8000, Hitachi Ltd. Corporation) sichtbar gemacht. Die Auflösung des Mikroskops lag bei 1–1,4 nm (Elektronenbeschleunigungsspannung 1–15 kV).

3.6.4 Glimmentladungsspektroskopie

Um tiefenaufgelöste Information über die Schichtzusammensetzung zu erlangen, wurde optische Glimmentladungsspektroskopie (Glow discharge optical emission spectroscopy, Abk. GDOES, Messgerät: GDS-750 QDP, Leco Instrumente GmbH) durchgeführt. Dabei wurde eine DC-Glimmentladung (700 V, 20 mA) auf der Probe gezündet und die Schicht auf einer kleinen Fläche (Spotdurchmesser ca. 4 mm) bis auf das Substrat zerstäubt. Die optische Emission der abgesputterten Atome wurde detektiert, anschließend konnte mittels Kalibrierung durch Standardproben auf die Materialzusammensetzung geschlossen werden. Näheres zu Hintergrund und Auswertung liefert [53].

3.6.5 Elastische Rückstredetektionsanalyse und Rutherford-Rückstreuspektrometrie

Zur Verifizierung der GDOES-Ergebnisse wurden mit der elastischen Rückstredetektionsanalyse (Elastic recoil detection analysis, Abk. ERDA) und der Rutherford-Rückstreuspektrometrie (Rutherford backscattering spectrometry, Abk. RBS) standardfreie Verfahren eingesetzt. Der Wechselwirkungsquerschnitt für elastische Stöße von Ionen im MeV-Energiebereich mit Targetatomen ist durch die Rutherford-Streuformel analytisch berechenbar, sodass ohne Standard direkt die Zusammensetzung ermittelt werden kann. Aus der Energie der herausgeschlagenen oder rückgestreuten Teilchen kann darüber hinaus auf deren Herkunftstiefe in der Schicht geschlossen werden [54].

Beim ERDA-Standardverfahren wurden Chlorionen (Cl^{7+}) mit einer Energie von 35 MeV in einem Winkel von 75° zur Probennormalen auf die Probe geschossen und die in Vorwärtsrichtung (Streuwinkel zwischen dem verlängerten Einschuss-Ionenstrahl und den zum Detektor gestreuten Ionen: 31°) herausgeschlagenen Probenatome sowie gestreuten Chlorionen in einer Bragg-Ionisationskammer nach Masse und Energie analysiert (Ausnahme: Wasserstoffatome wurden mit einem Festkörperdetektor unter einem Streuwinkel von 41° analysiert) [55]. Da die Schichten durch den Strahl hochenergetischer Ionen auf der analysierten Fläche von ca. $1,5 \cdot 1,5 \text{ mm}^2$ stark beschädigt wurden – insbesondere wurden die Ergebnisse durch aus der Schicht ausgetriebenen Wasserstoff verfälscht – konnten die ERDA-Messungen großteils nicht sinnvoll ausgewertet werden; wenige Aussagen wie die zur Sauerstoffverunreinigung stammen jedoch aus den ERDA-Messungen.

Aufgrund der Unzulänglichkeiten der ERDA-Messungen wurden die Proben zusätzlich mittels sog. Helium-ERDA (He-ERDA) analysiert. Heliumionen (He^+) mit einer Energie von 1,7 MeV wurden hierbei unter einem Winkel von 70° zur Probennormalen auf die Probe geschossen, während aus der Schicht gestreute Wasserstoffatome mittels eines Halbleiterdetektors unter dem Streuwinkel vom 30° analysiert wurden (vgl. [56]). Der Wasserstoffdetektor wurde mit zwei Aluminiumfolien von $3 \mu\text{m}$ Dicke versehen, um das Eindringen anderer Atome und Ionen als Wasserstoff zu verhindern. Gleichzeitig wurden die rückgestreuten Heliumionen unter einem Streuwinkel von 170° mit einem weiteren Halbleiterdetektor gemessen (RBS-Prinzip, Rückschluss auf alle Elemente außer Wasserstoff [57]). Die Auswertung der ERDA- und RBS-Spektren wurde mit dem Programm NDF [58] durchgeführt.

3.6.6 Raman-Spektroskopie

Die Bindungsart in amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff (a-C:H) gibt Auskunft über den Anteil diamant- und polymer- (sp^3 -Hybridisierung) oder graphitähnlicher (sp^2 -Hybridisierung) Atomstruktur in der Schicht und ist neben dem Wasserstoffgehalt einer der Schlüsselparameter für Schichtstruktur und -eigenschaften [59]. Das sp^3/sp^2 -Verhältnis wurde mittels Raman-Spektroskopie (Ramanmikroskop Renishaw 3000, Renishaw GmbH) ermittelt. Dabei wurde die Probe mit einem Laser (Wellenlänge 514 nm) angeregt und die material- und bindungsspezifische Raman-gestreuete Strahlung detektiert. Das Raman-Spektrum von a-C:H wies zwei dominierende Erhebungen auf [59]: bei der Wellenzahl 1550–1600 cm^{-1} (G-Peak, kristallischer graphitischer Ursprung, lineare Schwingung von sp^2 -Bindungen) und um 1370–1400 cm^{-1} (D-Peak, D: disorder, ungeordnete Graphitstruktur, „atmende“ Schwingung von sechs kreisförmig angeordneten sp^2 -Bindungen). Nach Abzug des Untergrunds (v. a. Basislinienkorrektur wegen Lumineszenz durch Wasserstoff) und Anfitten der beiden Peaks (Gauß-Fit [60]) konnte aus der Wellenzahl der Peaks sowie aus deren integralem Intensitätsverhältnis I_G/I_D auf den ungefähren sp^3 -Anteil in der Schicht geschlossen werden [61]. Da dabei der sp^3 -Gehalt nicht direkt gemessen wurde, können die Resultate nur als Orientierungswerte betrachtet bzw. muss die Zuverlässigkeit der Ergebnisse durch Vergleich mit anderen Schichteigenschaften wie Härte und Wasserstoffgehalt auf Plausibilität geprüft werden [62].

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

Die wesentlichen Eigenschaften und Charakteristika des magnetfeldgestützten Hohlkathodenbogens werden in diesem Kapitel anhand von Messungen im Argonplasma aufgezeigt. Zu Beginn werden mit der Wirkung des Spulenmagnetfeldes und der Reduktion des Arbeitsgasflusses die Besonderheiten der vorliegenden Bogenhohlkathode diskutiert, die sie von anderen (Bogen-) Hohlkathoden unterscheidet. Ausführliche ortsaufgelöste Langmuir-Sondenmessungen belegen danach den druckabhängigen Volumencharakter des Plasmas dieser Bogenhohlkathode sowie die Existenz der Strahlelektronen, die das externe Plasma erzeugen. Die Ergebnisse der Sondenmessungen werden durch Ionenenergiespektren des Plasmamonitor ergänzt. Abschließend gelingt es, die experimentellen Befunde mit Hilfe der in Kapitel 2 angestellten Vorbetrachtungen quantitativ zu interpretieren und zu begründen.

4.1 Ortsaufgelöste Langmuir-Sondenmessung

4.1.1 Wirkung des Magnetfeldes und Reduktion des Arbeitsgasflusses

Die Entwicklung der vorliegenden Hohlkathodenplasmaquelle erfolgte im Lichte von Beobachtungen, die 2007 erstmals veröffentlicht wurden [63]: Wird eine Magnetfeldspule koaxial um die Kathoden-Ringanoden-Anordnung positioniert und betrieben, so lässt sich der Arbeitsgasfluss von bis dahin üblichen 100 sccm auf unter 20 sccm reduzieren, wobei die Entladung stabil bleibt und deren Impedanz sowie die Plasmadichte und -reichweite im Rezipienten stark ansteigen. Dieses Verhalten wird in dem vorliegenden Kapitel mit konkreten Messwerten der Plasmaparameter belegt und in Kapitel 4.3 durch Betrachtung der Strom- und Wärmebilanz des Kathodenröhrchens erklärt. Die in diesem Unterkapitel 4.1.1 gezeigten Untersuchungen wurden mit einem Kathodenröhrchen der Bohrung 6 mm durchgeführt. Gegenüber den üblichen Kathodenbohrungen von 4 mm sind dabei die konkreten

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

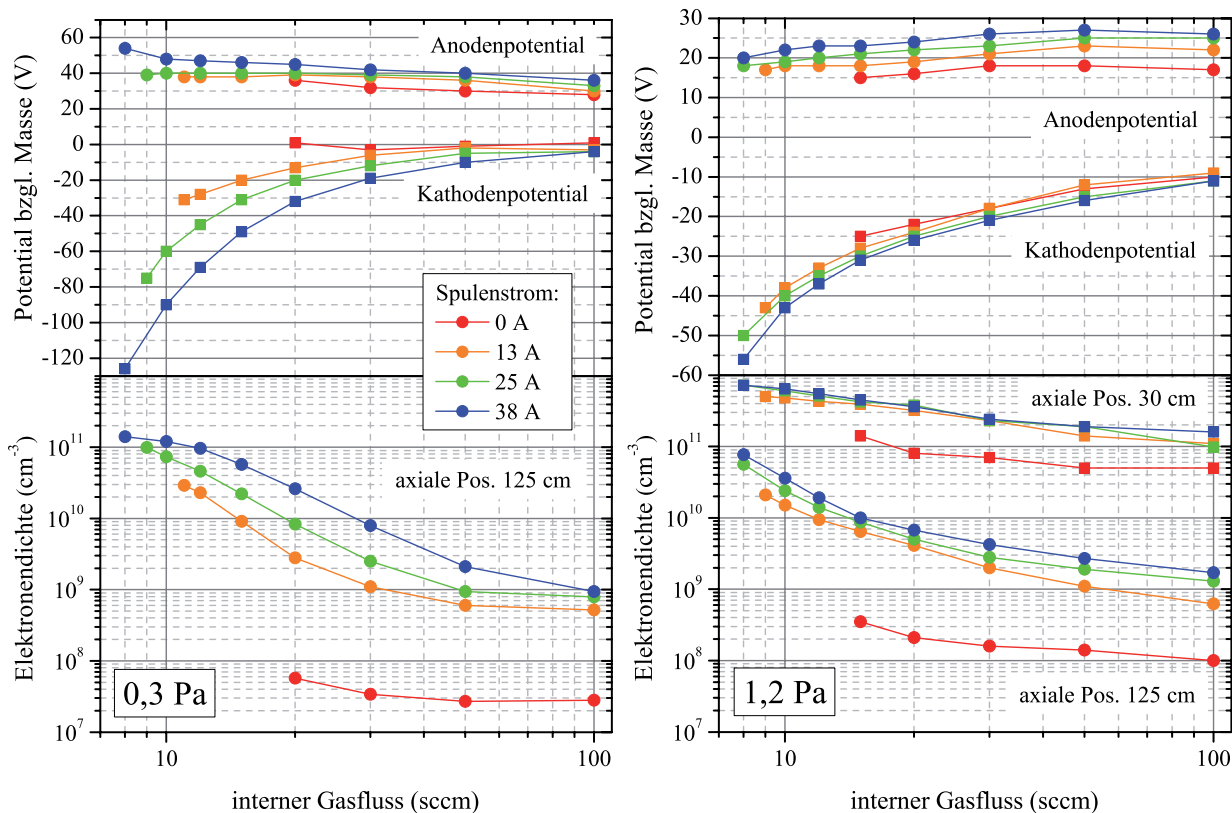


Abbildung 4.1: Auswirkung des Magnetfeldes und der Gasflussvariation auf die Kathoden- und Anodenpotentiale sowie auf den Verlauf der Elektronendichte im externen Plasma; Letztere wurden mittels Langmuir-Sonde auf der Hohlkathodenachse bei Position 30 cm (Quadrate) bzw. 125 cm (Kreise) bei den Drücken 0,3 Pa (links) bzw. 1,2 Pa (rechts) gemessen (Entladungsstrom 100 A).

Elektrodenpotentiale leicht verschoben, das grundsätzliche Verhalten bei Magnetfeld- und Gasflussvariation wird jedoch nicht verändert. Der Entladungsstrom betrug 100 A und die maximalen Magnetfeldstärken im Röhrchen bei den Spulenströmen 13 A, 25 A und 38 A jeweils 38 mT, 75 mT und 113 mT. Der Kammerdruck wurde auf konstant 0,3 bzw. 1,2 Pa eingestellt, indem zusätzliches Argon diffus eingelassen und der Gesamtfluss aus internem und externem Gasfluss konstant gehalten wurde. Neben einer Langmuir-Sondenmessung in 125 cm Entfernung von der Hohlkathode wurde das optische Emissionsspektrum in 25 cm Entfernung aufgenommen und im Falle des Kammerdrucks von 1,2 Pa daraus auf die Plasmadichte bei 30 cm geschlossen (Erklärung siehe Kap. 4.1.3).

Wird das Magnetfeld bei hohem Gasfluss (100 sccm) zugeschaltet, so scheint bei Beobach-

4.1 Ortsaufgelöste Langmuir-Sondenmessung

tung des Kathoden- und des Anodenpotentials der Effekt zunächst gering (Abb. 4.1). Die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode wird durch zwei Effekte lediglich etwas erhöht, zum einen durch die magnetische Abschirmung der Anode und zum anderen durch die azimutale Ablenkung der emittierten Elektronen innerhalb des Kathodenröhrchens, wo elektrisches und magnetisches Feld aufeinanderstehen. Die Elektronendichte hingegen steigt dabei um eine ganze Größenordnung an (in 125 cm Entfernung, Abb. 4.1), da die Strahlelektronen aus der Kathode entlang der Magnetfeldlinien statt zur Anode in den Rezipienten hinein geführt werden und dort das Arbeitsgas ionisieren.

Wird der Fluss des Arbeitsgases durch das Kathodenröhrchen ohne Magnetfeldunterstützung reduziert, bleiben Elektrodenpotentiale und Plasmadichte ohne große Veränderung. Mit Magnetfeld steigt die Ladungsträgerdichte bei Gasflussreduktion deutlich an; dabei gilt: Je stärker das Magnetfeld, desto weiter lässt sich der Gasfluss reduzieren und desto ausgeprägter ist der Effekt dieser Gasflussreduktion. Das Kathodenpotential nimmt dabei immer höhere negative Werte an, da, wie später gezeigt werden wird, immer weniger Ionen die Kathode heizen und diese daher mit entsprechend höherer kinetischer Energie, die sie durch Beschleunigung im Kathodenfall erlangen, das Kathodenröhrchen auf Elektronenemissionstemperatur halten müssen (Kap. 4.3). Die vom Magnetfeld ins externe Plasma geführten Strahlelektronen weisen durch die höhere Kathodenfallspannung ebenfalls höhere kinetische Energie auf und entfalten verstärkte Ionisierungswirkung (vgl. Ionisierungsquerschnitt in Abb. 2.3 zwischen 20 eV und > 100 eV). Die gemessene Plasmadichte steigt bei Gasflussreduktion um bis zu zwei Größenordnungen an. Der Anstieg der Plasmadichte fällt in der Nähe der Hohlkathode weniger deutlich aus als in größerer Entfernung (vgl. die axialen Positionen 30 cm und 125 cm bei 1,2 Pa in Abb. 4.1): die Gasflussreduktion erhöht nicht nur die Dichte, sondern auch die Reichweite des Hohlkathodenplasmas im Rezipienten.

Die Effekte von Magnetfeld und Gasflussreduktion sind beim höheren Druck von 1,2 Pa etwas weniger stark ausgeprägt als bei 0,3 Pa, da zum einen bei höherem Druck mehr Ionen aus dem externen Plasma gegen den internen Gasfluss zur Kathode zurückdriften und diese ebenfalls heizen und zum anderen die Elektronen auf dem Weg ins externe Plasma schneller Stoßpartner finden.

In Abb. 4.2 ist dargestellt, welche Plasmadichte sich in Abhängigkeit von der eingespeisten elektrischen Leistung im externen Plasma einstellt. Es fällt auf, dass die Punkte für den magnetfeldfreien Fall fern ab von den anderen Messpunkten liegen. Ohne Magnetfeld driften die Elektronen aus der Kathode unmittelbar zur Ringanode, ohne das Gas im Rezipienten nennenswert zu ionisieren; die eingespeiste Leistung geht zum großen Teil ins

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

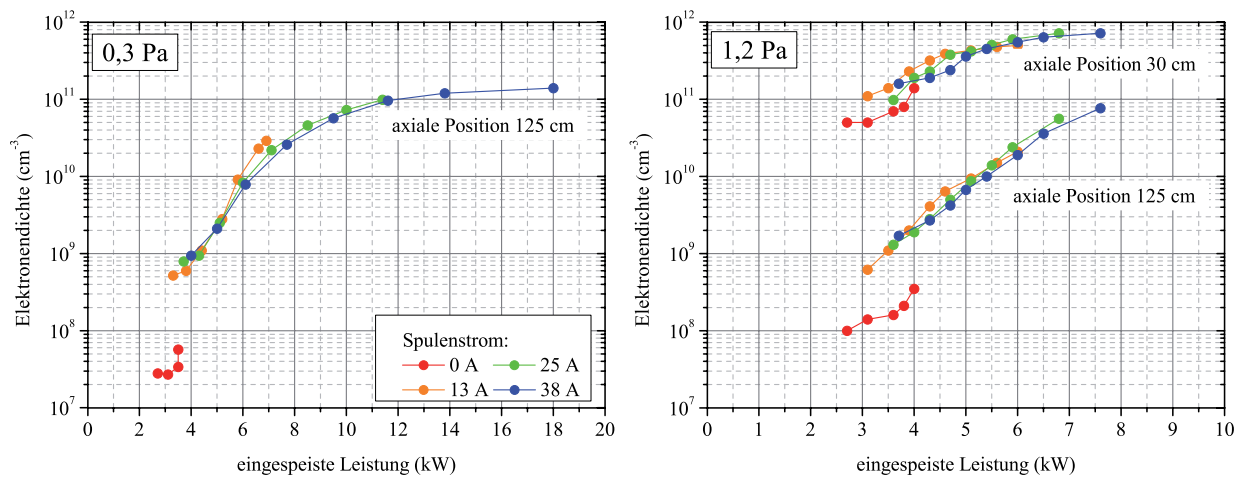


Abbildung 4.2: Die Elektronendichte auf der Hohlkathodenachse in Abhängigkeit von der eingespeisten elektrischen Leistung bei Kammerdrücken von 0,3 Pa bzw. 1,2 Pa und verschiedenen Spulenströmen (Entladungsstrom 100 A)

Kühlwasser und wird wenig effizient zur Plasmaerzeugung eingesetzt.

Innerhalb der Variationsbreite der gewählten Spulenströme zwischen 13 und 38 A liegen die Kennlinien aufeinander, d. h. das Magnetfeld beeinflusst die notwendige elektrische Leistung zur Einstellung einer bestimmten Plasmadichte (am Messort) nicht. Mit stärkerem Magnetfeld lassen sich aber höhere Leistungen einspeisen und dichtere Plasmen generieren, wobei insbesondere bei 0,3 Pa die Messdatenkurve abflacht, also bei hohen Entladungsleistungen der Anstieg der Plasmadichte nur noch gering ist. Für die meisten im Folgenden präsentierten Messungen wurde ein Standard-Spulenstrom von 20 A gewählt.

4.1.2 Ortsaufgelöste Messungen beim Entladungsstrom 50 A

Es wurden Sondenmessungen im axialen Abstand von 30 cm, 70 cm und 125 cm von der Hohlkathode durchgeführt (und dort jeweils an verschiedenen radialen Positionen) sowie das optische Emissionsspektrum bei 25 cm aufgenommen. Im Gegensatz zum vorangehenden Kapitel 4.1.1 wurde hier mit einer Kathodenbohrung von 4 mm gearbeitet. Aus thermischen Gründen konnten nur beim Entladungsstrom 50 A Sondenmessungen an allen axialen Positionen vorgenommen werden; bei 100 A musste die hohlkathodennächste Position weggelassen werden, bei höheren Strömen konnte nur in 125 cm Entfernung gemessen werden. Der Strom durch die Magnetfeldspule wurde stets bei 20 A belassen. Der Druck wurde auf 0,1 Pa, 1,2 Pa sowie 3,4 Pa eingestellt.

4.1 Ortsaufgelöste Langmuir-Sondenmessung

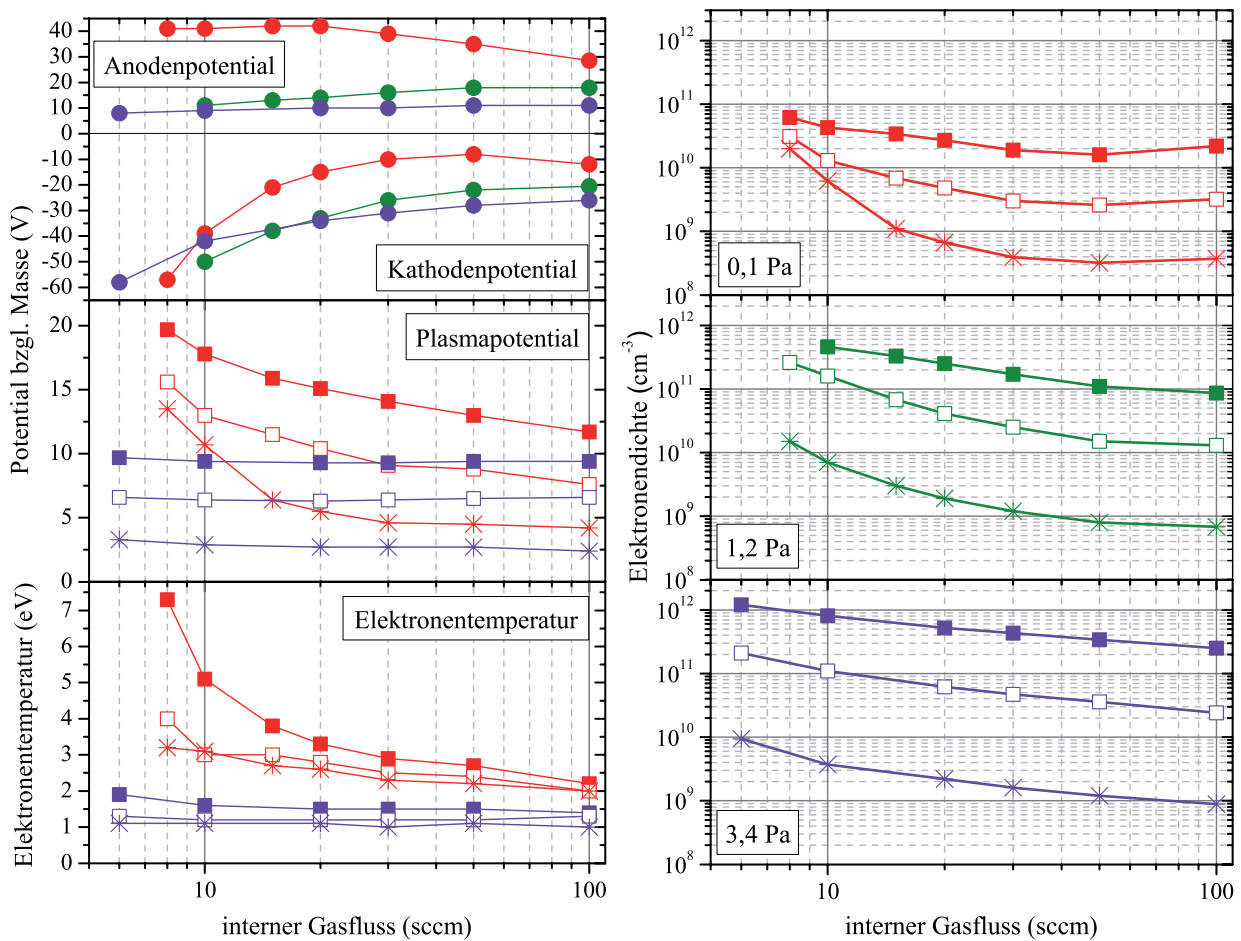


Abbildung 4.3: Plasmaparameter bei den Drücken 0,1 Pa (rot), 1,2 Pa (grün) und 3,4 Pa (violett) sowie bei den axialen Positionen 30 cm (gefüllte Quadrate), 70 cm (offene Quadrate) und 125 cm (Sternchen) auf der Hohlkathodenachse (Entladungsstrom 50 A, Spulenstrom 20 A).

Das Kathodenpotential fällt bei Gasflussreduktion zunehmend ins Negative. Je höher der Druck in der Kammer, desto mehr Ionen können insbesondere bei niedrigen Gasflüssen gegen den Gasstrom aus dem externen Plasma zum Röhrchen gelangen, um dort ihre Energie zu deponieren und mit einem Elektron zu rekombinieren, wodurch das Kathodenpotential nicht mehr so stark absinken muss (Abb. 4.3). Je tiefer das Kathodenpotential im Negativen liegt, desto höher ist die kinetische Energie der Strahlelektronen. Das Anodenpotential stellt sich so ein, dass trotz der Abschirmung durch die Feldlinien der Magnetfeldspule gerade der Entladungsstrom aus dem externen Plasma über die Anode fließt. Gasflussreduktion führt folglich zu einer Erhöhung des Anodenpotentials, um die schnelleren Elektro-

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

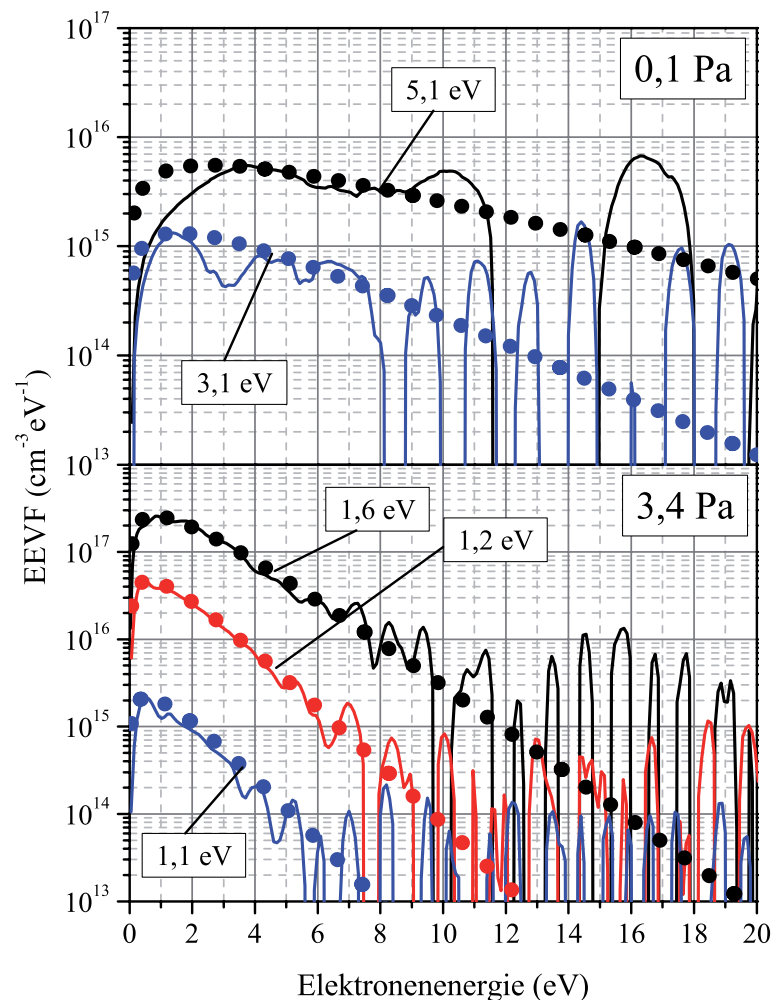


Abbildung 4.4: Elektronenenergieverteilungsfunktionen (Linien) im Vergleich mit Maxwell-Verteilungen (Punkte) der entsprechenden Elektronentemperatur (Beschriftung) an den axialen Positionen 30 cm (schwarz), 70 cm (rot) und 125 cm (blau) auf der Hohlkathodenachse (Entladungsstrom 50 A, Spulenstrom 20 A, interner Gasfluss 10 sccm)

nen aus der Kathode zur Anode abzulenken, zum anderen zum Absenken desselben wegen der erhöhten externen Plasmadichte, die die Elektronen durch vermehrte Stöße leichter zur Anode gelangen lässt. Während bei höheren Drücken der letztere Mechanismus überwiegt, gibt es bei niedrigeren Drücken aufgrund der konkurrierenden Mechanismen einen Gasfluss mit maximalem Anodenpotential (Abb. 4.3: bei 20 sccm für 0,1 Pa).

Bei niedrigem Druck (0,1 Pa) führt die Gasflussreduktion in Hohlkathodennähe zu deutlich erhöhten Elektronentemperaturen bis zu über 7 eV, aber nur zu einem leichten Anstieg

4.1 Ortsaufgelöste Langmuir-Sondenmessung

der Plasmadichte; in größerer Entfernung steigt die Elektronentemperatur nur leicht an, dafür steigt die Plasmadichte um zwei Größenordnungen. Die Plasmareichweite wird also bei Gasflussreduktion stark erhöht: während die Plasmadichte bei 100 sccm zwischen den hier untersuchten axialen Positionen jeweils um ca. eine Größenordnung differiert, liegen die Plasmadichten bei 8 sccm nah beieinander (Abb. 4.3).

Bei hohen Drücken von einigen Pascal ist die Elektronentemperatur nahezu gasflussunabhängig und grundsätzlich niedriger als bei niedrigeren Drücken. Die Plasmadichte hingegen ist wesentlich höher. Die hohe Dichte von Stoßpartnern für die Strahlelektronen und die damit verbundene geringe freie Weglänge drängen das Plasma jedoch zu seiner Quelle zurück; die Plasmadichte sinkt axial stark ab, Elektronentemperatur und Plasmapotential ebenfalls. Der Zusammenhang zwischen Plasmapotential (bzgl. Masse) und Elektronentemperatur ist in der Randschichttheorie wie folgt gegeben und lautet für Argon [41]:

$$U_{pl} = \frac{kT_e}{e} \left(\frac{1}{2} + \ln \sqrt{\frac{m_i}{2\pi m_e}} \right) \approx 5 \cdot \frac{kT_e}{e} \quad (4.1)$$

Die Messdaten in Abb. 4.3 geben diesen Zusammenhang sehr gut wieder; zwischen der Elektronentemperatur in eV und dem Plasmapotential in V liegt stets ca. ein Faktor 5.

Die Elektronenenergien sind Maxwell-verteilt, wobei die Übereinstimmung mit der Maxwell-Verteilung bei höheren Drücken bzw. größeren Abständen besser wird (Abb. 4.4). Insbesondere bei kleinen Drücken ist das Rauschniveau der Sondenkennlinie und damit auch der errechneten Elektronenenergieverteilung sehr hoch. Eventuelle Anteile von Strahlelektronen gehen daher im Rauschen unter.

Die Lateralprofile quer zur Hohlkathodenachse zeigen für Plasmapotential, Elektronentemperatur und -dichte jeweils Maxima auf der Hohlkathodenachse (Abb. 4.5). Das Plasmapotential stellt sich je nach Elektronentemperatur durch die Ausbildung einer Plasmarandschicht an der geerdeten Rezipientenwand ein; durch den radialen Abfall der Teilchendichte und -temperatur gibt es einen Potentialgradienten zwischen Randschicht und Messort. Das Maximum der Plasmaparameter auf der Hohlkathodenachse ist grundsätzlich ausgeprägter, je näher an der Hohlkathode gemessen wird. Bei hohen Drücken fallen jedoch die Profile selbst nah an der Hohlkathode recht flach aus. Die deutlichste Ausprägung eines Maximums (Strahlcharakter des Plasmas) wurde bei der kathodennächsten axialen Position 30 cm, niedrigen Drücken und niedrigen Gasflüssen (10 sccm) festgestellt. In Abb. 4.5 ist auch nochmals die druckabhängige Reichweite des Plasmas zu erkennen – der axiale Dichtegradient ist bei 0,1 Pa viel schwächer als bei 3,4 Pa.

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

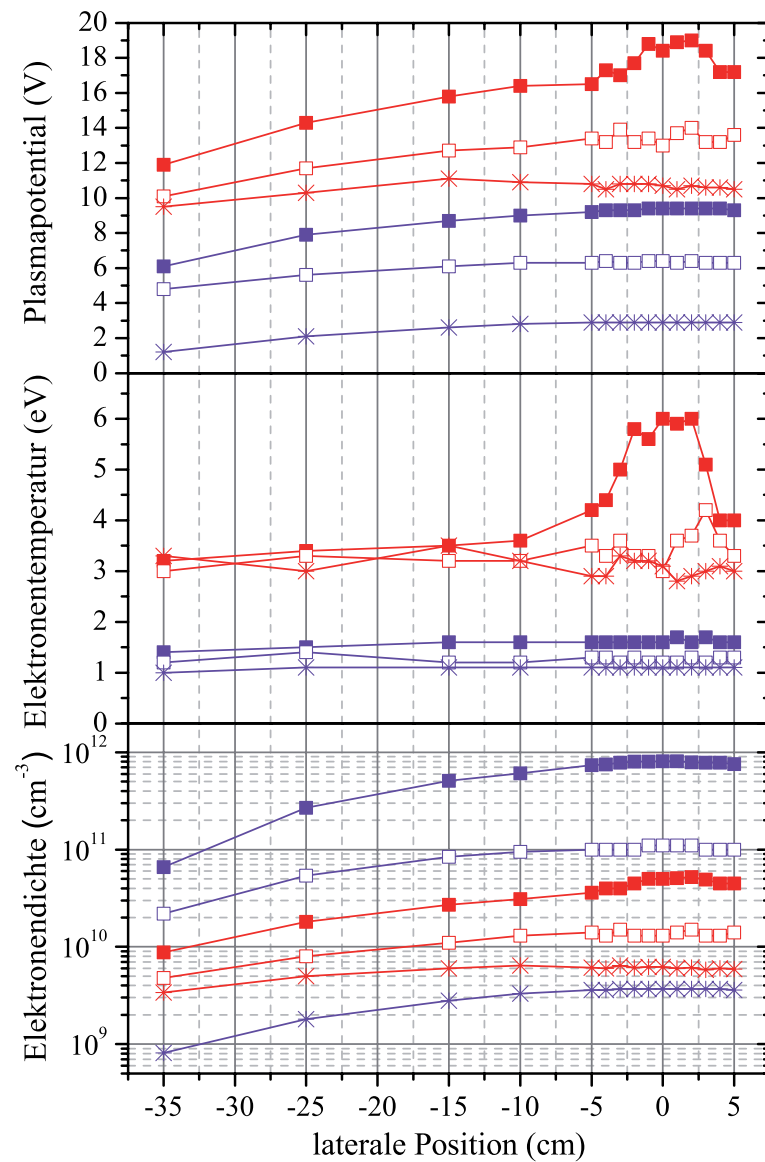


Abbildung 4.5: Lateralprofile von Plasmapotential, Elektronentemperatur und -dichte bei den Drücken 0,1 Pa (rot) und 3,4 Pa (violett) sowie den axialen Positionen 30 cm (gefüllte Quadrate), 70 cm (offene Quadrate) und 125 cm (Sternchen) auf der Hohlkathodenachse (Entladungsstrom 50 A, Spulenstrom 20 A, interner Gasfluss 10 sccm)

4.1.3 Ergänzungen zum Entladungsstrom 100 A

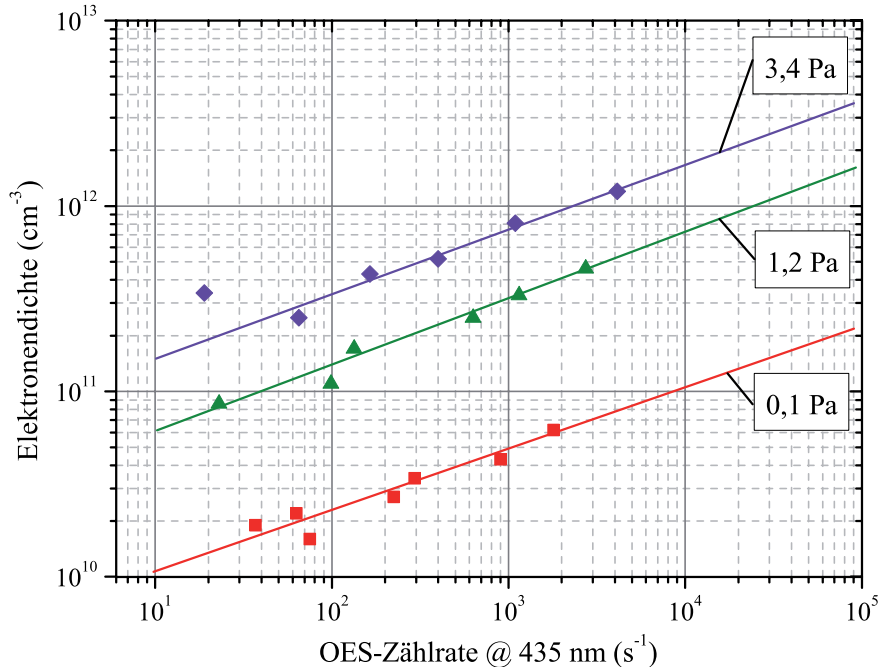


Abbildung 4.6: Korrelation der Elektronendichte an der axialen/lateralen Position 30 cm/0 cm mit dem optischen Emissionssignal von Ar⁺ bei 435 nm beim Entladungsstrom 50 A

Ausführliche ortsaufgelöste Messungen der Plasmaausbreitung wurden bei dem Entladungsstrom von 50 A durchgeführt. Als Standardparameter für hohlkathodenbasierte Prozesse wie Substratvorbehandlung und plasmaaktivierte Beschichtungen von Bauteilen am FEP hat sich jedoch ein Entladungsstrom von 100 A etabliert. Da dabei die hohlkathodennächste Sondenposition (30 cm) aus thermischen Gründen nicht genutzt werden konnte, wurde bei 50 A das optische Spektrum bei 25 cm mit der Plasmadichte bei 30 cm verglichen, um Korrelationen herauszuarbeiten und gegebenenfalls aus dem Spektrum auf die Plasmadichte schließen zu können. Es stellte sich heraus, dass die Intensität der Emissionslinie einfach geladener Argonionen bei 435 nm sehr gut mit den Plasmadichten auf der Hohlkathodenachse korreliert (Abb. 4.6), was bei anderen ausreichend intensiven Emissionslinien oft nicht der Fall war (Sättigung ab bestimmten Plasmadichten, uneindeutige Korrelation etc.). Da die laterale Verteilung druckabhängig ist, ergeben sich auch in der doppelt-logarithmischen Auftragung der Plasmadichte über dem optischen Signal druckspezifische Geraden (bei gleichem Spulenstrom von 20 A). Per Extrapolation konnte dann

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

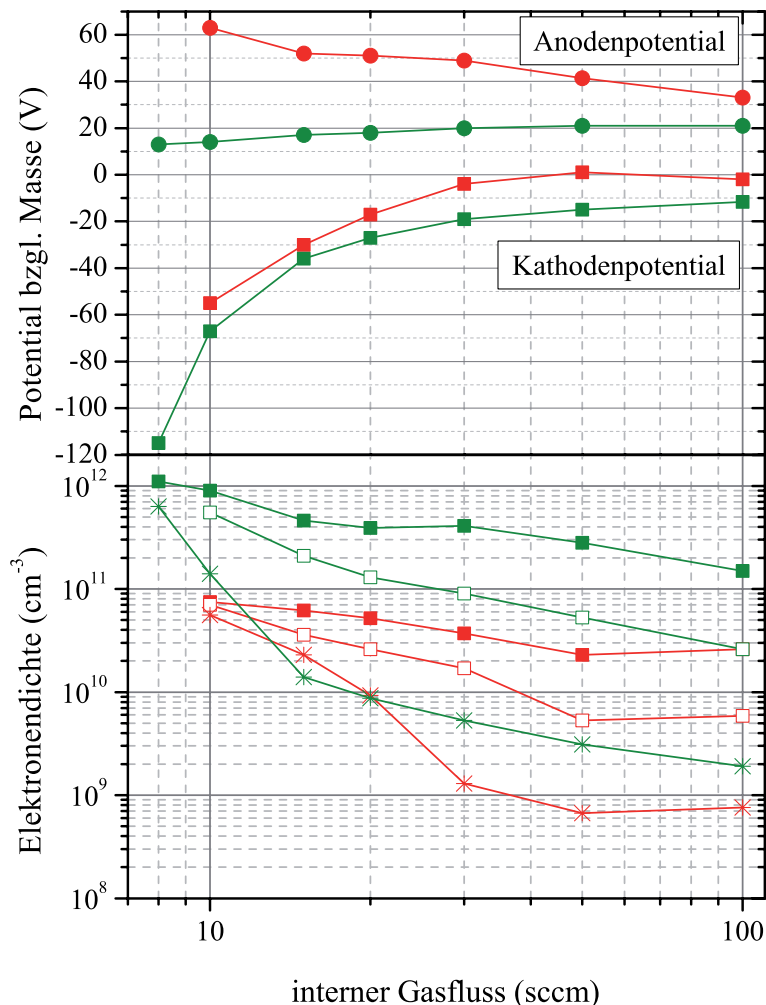


Abbildung 4.7: Kathoden- und Anodenpotential sowie Elektronendichte bei den Drücken 0,1 Pa (rot) bzw. 1,2 Pa (grün) sowie den axialen Positionen 30 cm (gefüllte Quadrate), 70 cm (offene Quadrate) und 125 cm (Sternchen) auf der Hohlkathodenachse (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A)

bei 100 A auf einen ungefähren Wert der Plasmadichte bei 30 cm geschlossen werden unter der Annahme, dass der Zusammenhang zwischen der Emissionslinienintensität und der Plasmadichte über den gesamten relevanten Plasmadichtebereich gilt (Abb. 4.7).

Grundsätzlich verlaufen die Elektrodenpotentiale ähnlich wie bei 50 A. Der kleinstmögliche Gasfluss durch die Hohlkathode bleibt unverändert, Plasmadichte und -reichweite nehmen durch Entladungsstromerhöhung zu: bei einem Druck von 1,2 Pa konnte die Elektronendichte in 125 cm Entfernung von der Hohlkathode durch den Übergang von 50 A auf 100 A um mehr als eine Größenordnung gesteigert werden.

4.1.4 Bemerkungen zu höheren Entladungsströmen

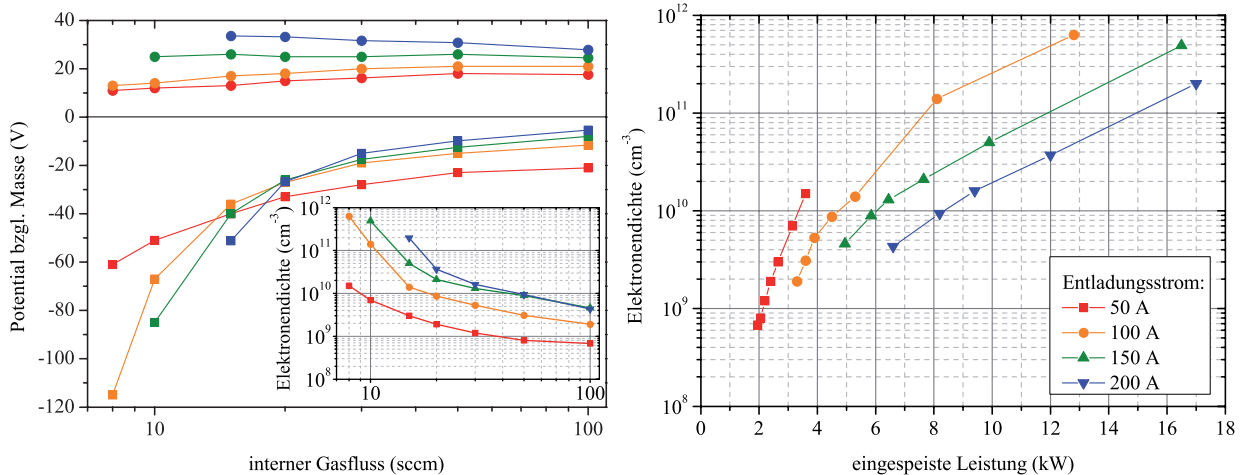


Abbildung 4.8: Elektrodenpotentiale und Plasmadichten auf der Hohlkathodenachse bei Sondenposition 125 cm für verschiedene Entladungsströme in Abhängigkeit vom internen Gasfluss bzw. von der eingespeisten Leistung (Spulenstrom 20 A, Druck 1,2 Pa)

Die Beobachtung, dass die Erhöhung des Entladungsstroms von 50 A auf 100 A wesentlich erhöhte Plasmadichten bzw. -reichweiten ergibt, stellt die Frage, ob der Entladungsstrom nicht noch weiter gesteigert werden sollte. Dazu wurden Sondenmessungen an der entferntesten Sondenposition bei Entladungsströmen von 50 A bis 200 A durchgeführt. Das Kathodenpotential fällt bei Gasflussreduktion desto steiler, je größer der Entladungsstrom ist, und das Anodenpotential steigt, da die Anode einen größeren Strom aus dem Plasma leiten muss und die Plasmadichte in Hohlkathodennähe bei Stromsteigerung kaum ansteigt (vgl. Elektronendichte bei 50 und 100 A auf der axialen Position 30 cm: Abb. 4.3 bzw. 4.7). Allerdings wurde beobachtet, dass mit zunehmendem Entladungsstrom der Gasfluss durch die Hohlkathode weniger stark reduziert werden kann (bei konstantem Magnetfeldspulenstrom, Abb. 4.8). Für das Kathodenpotential werden daher keine niedrigeren und für die Plasmadichte keine höheren Werte erreicht, wenn der Strom über 100 A hinaus erhöht wird. Der Entladungsstrom von 100 A zeigt sich hier als ein Optimum aus großem Entladungsstrom und durchführbarer Gasflussreduktion, um selbst bei 125 cm Entfernung von der Hohlkathode Plasmadichten von fast 10^{12} cm^{-3} zu generieren. Wie Abb. 4.8 zeigt, muss für eine gleiche Plasmadichte mit steigendem Entladungsstrom eine immer größere Leistung eingespeist werden; ein Großteil der zusätzlich eingespeisten Leistung geht ins Kühlwasser von Kathode und Anode sowie in die Erwärmung des Vakuumrezipienten.

4.1.5 Nachweis der Strahlelektronen

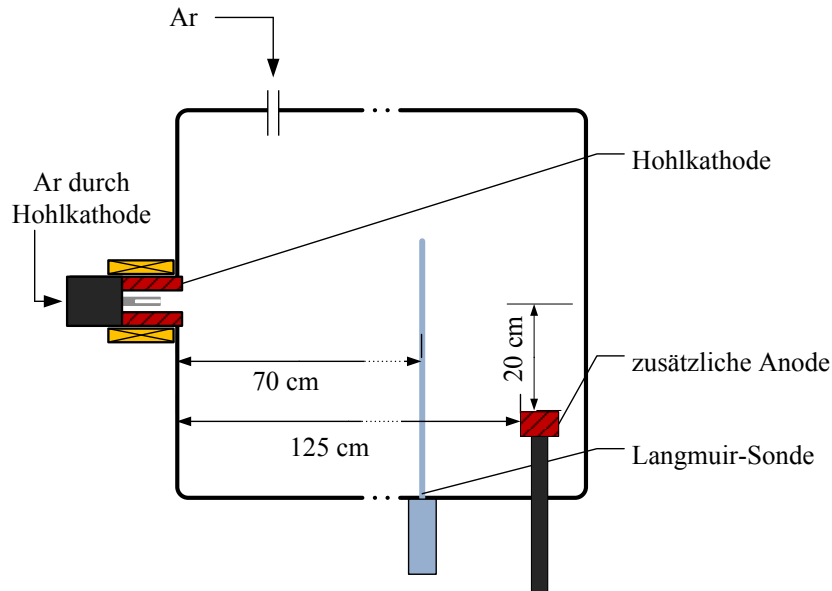


Abbildung 4.9: Versuchsaufbau zur Detektion der Strahlelektronen mit einer der Kathode gegenüberliegenden Anode

Alle gemessenen Elektronenenergieverteilungsfunktionen (EEVF) weisen Maxwell-Form auf, wobei in Kapitel 2.2 höherenergetische Strahlelektronen für die Erhaltung des externen Plasmas angeführt werden. Zum Nachweis dieser Strahlelektronen wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, um diese zu detektieren: Es wurde eine wassergekühlte massive Kupfer-Anode gegenüber der Hohlkathodenmündung im Rezipienten angebracht und statt der Ringanode betrieben, wodurch die zu detektierenden Elektronen aus der Kathode durch den für die Langmuir-Sonde zugänglichen Bereich im Rezipienten drifteten. Zum Zünden der Entladung musste jedoch die Ringanode genutzt und danach der Entladungsstrom schrittweise an die Zusatzanode übergeben werden. Für die Anode wurden bereits vorhandene Komponenten genutzt, die sich aber lediglich ca. 20 cm abseits der Hohlkathodenachse montieren ließen (Abb. 4.9).

Das Vorhandensein von Strahlelektronen am Messort konnte visuell anhand eines ausgeprägten Plasmastrahls festgestellt und in der Sondenkennlinie durch betont langsames Abfallen des Sondenstromes vom Plasmapotential Richtung Ionensättigung nachgewiesen werden, da noch bei hoher Gegenspannung hochenergetische Elektronen die Sonde erreichen konnten; das Floatingpotential wurde weit in den negativen Bereich verschoben. Dieser

4.1 Ortsaufgelöste Langmuir-Sondenmessung

Zustand konnte nur bei sehr niedrigen Drücken von ca. 0,1 Pa (möglichst große mittlere freie Weglänge der Elektronen), ohne Magnetfeld (kein Aufspreizen des Elektronenstrahls zur Seite), im Niedrigflussbetrieb (höhere Elektronenenergie) und ohne Ringanode erreicht werden (Abb. 4.10).

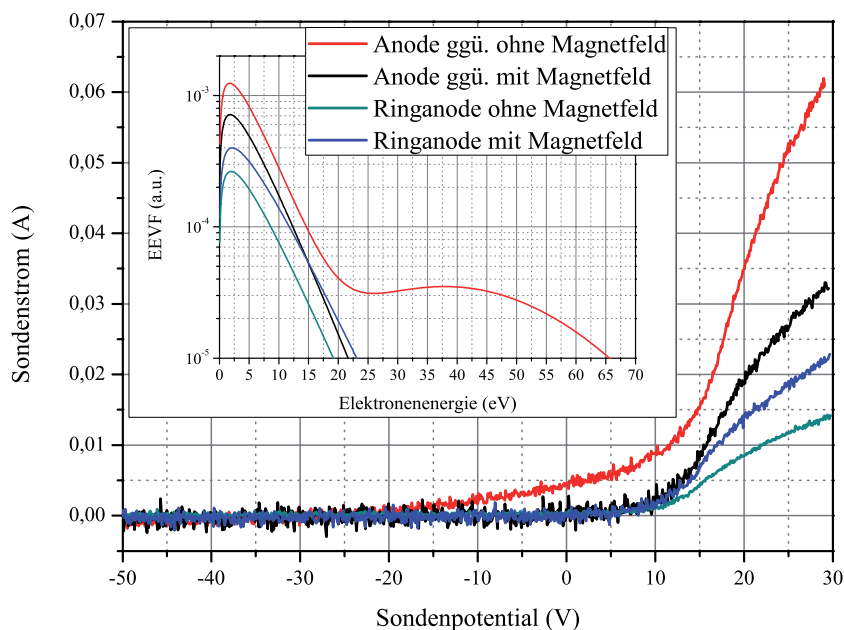


Abbildung 4.10: Vergleich der Sondenkennlinien und der EEVF mit Ringanode und gegenüberliegender Anode bzw. mit und ohne Magnetfeld

Die übliche Auswertung entsprechend Kap. 3.5.2 führte hier zu keinem Ergebnis, da die Kennlinien wegen des niedrigen Druckes zu verrauscht waren, um noch nach zweimaligem Ableiten verlässliche Daten zu liefern. Daher wurde folgender Ansatz gewählt: Die EEVF $f(E_e)$ setze sich aus Maxwell-Elektronen und gaussverteilten Strahlelektronen zusammen:

$$f(E_e) = \sqrt{E_e} \left[d (kT_e)^{-3/2} \exp\left(-\frac{E_e}{kT_e}\right) + a \exp\left(-\frac{(E_e - b)^2}{c}\right) \right] \quad (4.2)$$

mit a , b , c , d : Konstanten, kT_e : Elektronentemperatur, E_e : Elektronenenergie. Aus dieser EEVF wurde die zweite Ableitung des Elektronenstromes hergeleitet und diese zweimal integriert unter der Randbedingung, dass alle Ableitungen und der Elektronenstrom bei unendlichem Gegenpotential (unendliche Elektronenenergie) Null werden (vgl. Gleichung 3.2). Es ergab sich folgende Formel für den Elektronenstrom, wobei hier die Elektronenenergie E_e in Elektronenvolt dem auf das Plasmapotential bezogenen Sondenpotential in Volt entspricht:

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

$$I(E_e) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi c a} (b - E_e) \times \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{b - E_e}{\sqrt{c}} \right) + \frac{1}{2} a c \exp \left(-\frac{(b - E_e)^2}{c} \right) + d \sqrt{kT} \exp \left(-\frac{E_e}{kT} \right) \right] \quad (4.3)$$

Nach Abzug des Ionenstroms von der Sondenkennlinie wurde der Elektronenstrom mittels Formel 4.3 angefitet und daraus die EEVF berechnet (Abb. 4.11).

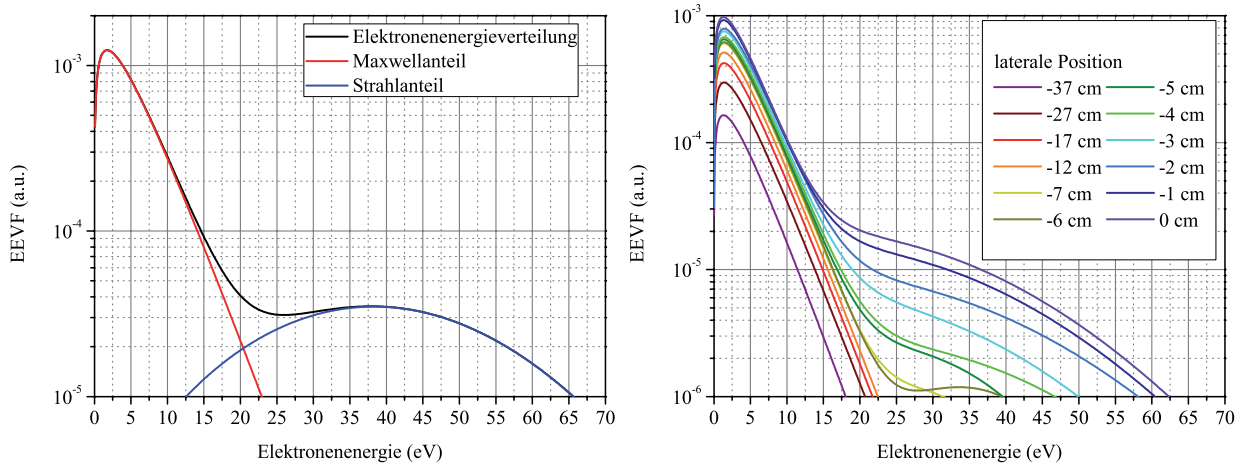


Abbildung 4.11: Maxwell- und Strahlanteil der EEVF (links) sowie das laterale EEVF-Profil des Plasmastrahls zwischen der Hohlkathode und der gegenüberliegenden Anode (rechts)

Das Ergebnis zeigt einen Strahlanteil von Elektronen bis zu einer Energie von ca. 60 eV, die dem Potentialunterschied zwischen Kathode und lokalem Plasmapotential entspricht. Das Einschalten des Magnetfeldes und/oder die Nutzung der Ringanode führten zum Verschwinden der Strahlkomponente am Messort, da die Elektronen durch die Magnetfeldlinien abgelenkt bzw. von der Ringanode zurück zur Kathoden-Anoden-Anordnung beschleunigt wurden (Abb. 4.10). Das Anfahren verschiedener lateraler Messpositionen mit der Sonde zeigte, dass der Strahlradius ca. 4 cm betrug (Abb. 4.11). Abschließend soll hier bemerkt werden, dass für eingehendere Untersuchungen des Elektronenstrahls flächige Sonden geeigneter sind, wie sie z. B. in [36] verwendet wurden. Mit der vorliegenden Zylindersonde konnte hier der Strahlelektronenanteil nur qualitativ, aber nicht quantitativ bewertet werden.

4.2 Energieaufgelöste Massenspektrometrie

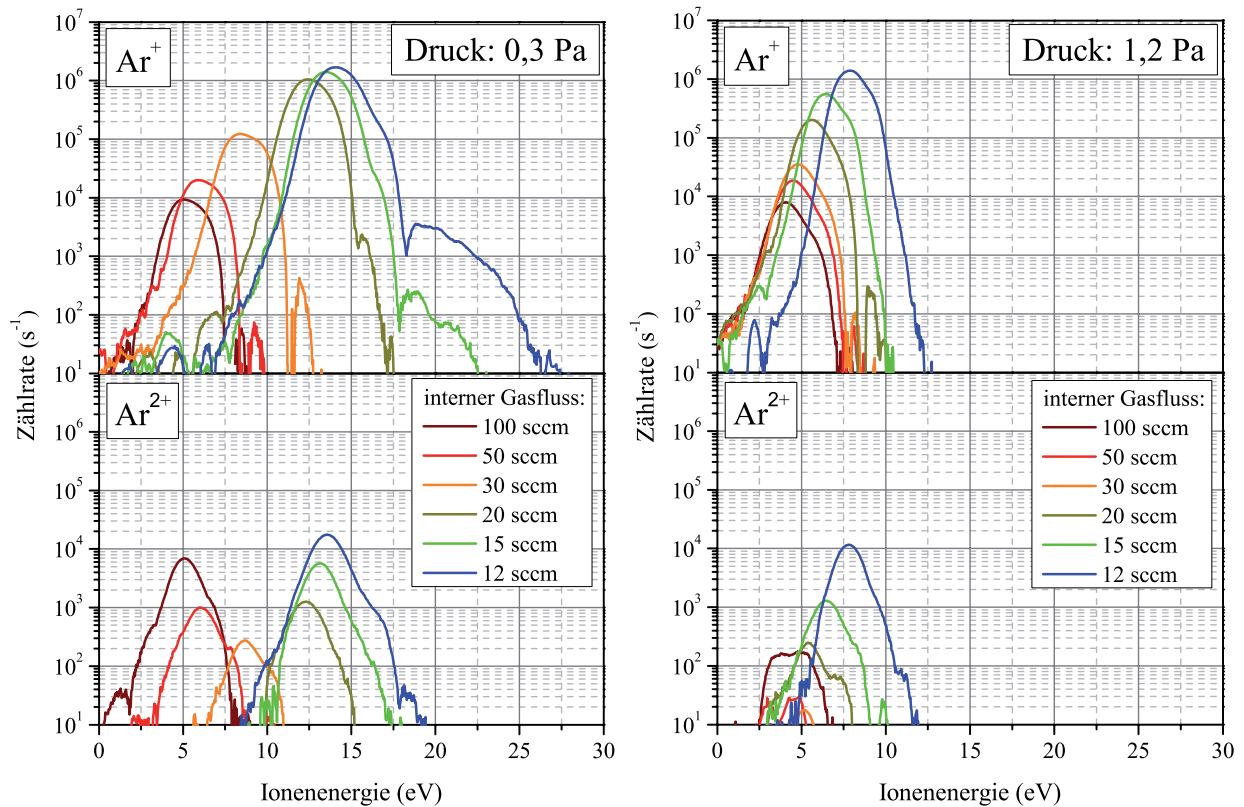


Abbildung 4.12: Energiespektren einfach und zweifach geladener Argonionen bei den Kammerdrücken 0,3 Pa bzw. 1,2 Pa und bei verschiedenen internen Gasflüssen durch die Hohlkathode. Aufgrund eines internen Offsets der Energieskalierung im Plasmamonitor wurde die Energieskala mittels des Plasmapotentials, das in Analysatornähe durch Langmuir-Sondenmessung ermittelt wurde, kalibriert (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A).

Das Massenspektrum der Hohlkathoden-Bogenentladung in Argongas (hier nicht gezeigt) enthält neben den dominierenden Signallinien einfach und zweifach geladener Argonionen auch schwächere Signale von Restgasen wie Stickstoff, Sauerstoff und Wasser. Nach der Wahl einer Ionenart durch deren Verhältnis Masse/Ladung besteht am Plasmamonitor (Kap. 3.4) die Möglichkeit, ein Energiespektrum für diese Ionenspezies aufzunehmen. In Abbildung 4.12 sind Ionenenergiespektren gezeigt, die bei verschiedenen internen Gasflüssen unter folgenden Bedingungen aufgezeichnet wurden: Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A, Kammerdrücke 0,3 Pa und 1,2 Pa.

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

Der Hauptpeak der Spektren entspricht jeweils dem Plasmapotential am Ort der Ionenherkunft. Insbesondere bei kleinen Drücken gibt es einen nennenswerten Plasmapotentialgradienten von der Hohlkathode bis zum 130 cm entfernten Messort (vgl. orts aufgelöste Sondenmessung Abb. 4.3), sodass die Ionenenergieverteilung breiter ausfällt. Bei höheren Drücken hingegen sind die Ionenenergieverteilungen auch durch höhere Stoßraten zwischen Ionen untereinander sowie mit Neutralteilchen schmaler. Das Signal der Ionen steigt bei Reduzierung des internen Gasflusses entsprechend der erhöhten Plasmadichten, die durch Sondenmessungen gewonnen wurden, an. Zweifach ionisierte Ionen kommen vor, generieren aber wesentlich geringere Signale im Plasmamonitor. Auffällig ist das Verhalten der zweifach geladenen Argonionen bei Gasflussreduktion bei 0,3 Pa: Das Signal sinkt zwischen 100 sccm und 30 sccm deutlich und steigt erst bei niedrigeren Gasflüssen wieder an. Während der Signalanstieg erst bei kleineren Gasflüssen verständlich ist, da größere Elektronenenergien zur zweifachen Ionisation nötig sind (siehe Ionisierungsquerschnitt Abb. 2.3), sind die hohen Signale bei großen Gasflüssen eigentlich nicht zu erwarten. In Kap. 2.2 wurde erwähnt, dass bei hohen Gasflüssen mehr Ionen aus dem internen Plasma ins externe Plasma transportiert werden als bei niedrigen Gasflüssen. Das Verhalten des Ar^{2+} -Signals bei Gasflussreduktion lässt den Schluss zu, dass bei hohen Gasflüssen tatsächlich nennenswerte Ströme zweifach geladener Ionen ins externe Plasma gelangen; bei niedrigen Gasflüssen bringen die Strahlelektronen genug Energie mit, um zweifach geladene Ionen direkt im externen Plasma zu erzeugen. Für einfach geladene Ionen dominiert auch bei hohen Gasflüssen bereits die Ionisierung durch Strahlelektronen. Bei höherem Druck (wie hier 1,2 Pa) gelangen die in der Kathode oder kathodennah generierten Ionen kaum noch bis zum weit entfernten Analysator, sodass hier die Signale der aus dem Röhrchen stammenden Ionen nicht gemessen werden.

4.3 Rückschlüsse auf die Vorgänge im internen Plasma

In Kapitel 2.1 wurden der Druckverlauf im Kathodenröhrchen berechnet sowie die Strom- und Wärmebilanz aufgestellt. In diesem Kapitel wird aus dem Druckverlauf ein Maß für die Länge der aktiven Zone abgeleitet. Nach Abschätzung einer Kathodenfallspannung aus den gemessenen Potentialverhältnissen gelingt es, durch Lösung der Bilanzgleichungen die Vorgänge im Kathodenröhrchen nachzuvollziehen und die beobachteten Effekte von Magnetfeldanwendung, Gasflussreduktion und Entladungsstromvariation zu verstehen.

4.3.1 Länge der aktiven Zone

In Kapitel 2.1.2 wurde bereits der Druck, bei dem die mittlere freie Weglänge der vom Kathodenröhrchen emittierten Elektronen bzgl. ionisierender Stöße in der Größenordnung der Kathodenbohrung liegt, als optimaler Druck für die Ausbildung der aktiven Zone angegeben. Entsprechend Gleichung 2.12 gilt für die mittlere freie Weglänge:

$$\lambda = \frac{kT}{p\sigma} \quad (4.4)$$

In Abb. 4.13 ist λ für Argon (Ionisationsquerschnitt $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ aus Abb. 2.3 für hier relevante Elektronenenergien) bei 2500 K und verschiedenen Gasflüssen dargestellt, wobei als Druck der berechnete Druckverlauf (Gleichung 2.7) eingesetzt wurde. Die freie Weglänge nimmt im Röhrchen Richtung Mündung (axiale Position 0 mm) langsam zu, bis sie kurz vor der Mündung stark ansteigt (Druck fällt stark ab). In Abb. 4.13 ist weiterhin zu sehen, wie sich die Position einer festen freien Weglänge (z. B. 4 mm entsprechend Kathodenbohrung) bei Reduzierung des Gasflusses von der Mündung weg in das Röhrchen bewegt; die aktive Zone zieht sich also bei Gasflussreduktion ins Röhrchen zurück. Die gleiche Schlussfolgerung ergibt sich z. B. in [5], wo die bestimmenden Parameter von Position und Länge der aktiven

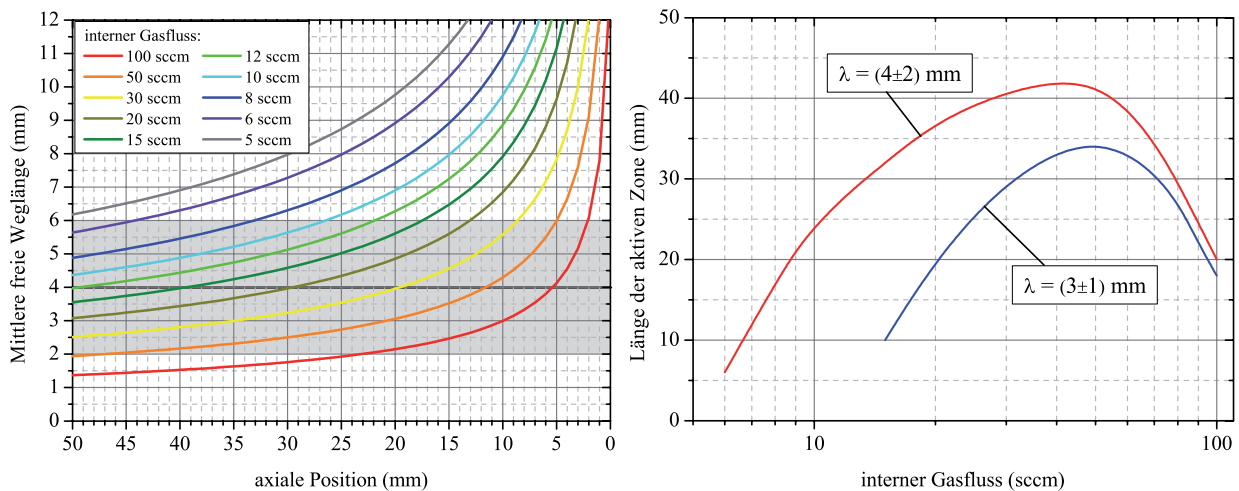


Abbildung 4.13: Berechneter Verlauf der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Röhrchen in Abhängigkeit von Gasfluss und axialer Position nach den Gleichungen 2.7 und 4.4, wobei der Bereich $\lambda = (4 \pm 2) \text{ mm}$ grau hinterlegt ist (links). Rechts ist die daraus abgeleitete Länge der aktiven Zone (Argon, 2500 K, Kathodenbohrung 4 mm) für zwei Weglängenbereiche dargestellt.

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

Zone in der gasflussabhängigen Drift der Ionen gegen den Gasstrom vermutet werden; das Modell des optimalen Druckes kann näherungsweise ebenfalls zur Beschreibung der Verhältnisse im Röhrrchen angewendet werden.

Die Länge der aktiven Zone richtet sich zum einen nach dem axialen Druckgradienten. Letzterer sinkt mit abnehmenden Gasfluss, daher wird die aktive Zone zunächst länger [3]. Da das Röhrrchen aber in eine wassergekühlte Halterung eingeschraubt ist, kann sich die (heiße) aktive Zone nicht dem Druck entsprechend beliebig weit nach hinten ausdehnen. In der vorliegenden Konfiguration ist die Positionierung der aktiven Zone auf den Bereich von ca. 50 mm hinter der Mündung beschränkt. Erreicht die aktive Zone das hinten liegende Limit und wird der Gasfluss weiter reduziert – was insbesondere durch die Magnetfeldunterstützung in der vorliegenden Hohlkathode ohne Erlischen der Entladung möglich ist – so konzentriert sich die aktive Zone auf den hinteren, kleiner werdenden Bereich, in dem die optimalen Druckbedingungen noch gegeben sind, und wird wieder kürzer. Das Magnetfeld hat also Auswirkung auf die aktive Zone, da es die Elektronen auf Gyrationbahnen um die Magnetfeldlinien zwingt und damit deren Stoßwahrscheinlichkeit steigert. Die aktive Zone kann sich dann in Regionen ausdehnen, in denen ohne Magnetfeld die freie Weglänge zu groß wäre. Im rechten Graphen von Abb. 4.13 ist beispielhaft für zwei (zunächst willkürliche) Bedingungen die Länge der aktiven Zone aufgetragen, die aus dem linken Graphen herausgelesen wurde: zum einen für $\lambda = (3 \pm 1)$ mm für den Fall schwacher oder nicht vorhandener Magnetfelder, der einen höheren Mindestdruck für eine genügende Ionisierungsrate erzwingt, und zum anderen für $\lambda = (4 \pm 2)$ mm für den Fall stärkerer Magnetfelder, die auch bei kleineren Gasdrücken und über einen größeren Druckbereich hinweg ausreichende Stoßraten ermöglichen.

Abbildung 4.13 zeigt, dass die Erweiterung des nutzbaren Druckbereichs im Röhrrchen durch das angewendete Magnetfeld weiter reichende Gasflussreduktion erlaubt; während für $\lambda = (3 \pm 1)$ mm der kleinste Gasfluss bei 15...20 sccm liegt, sind für $\lambda = (4 \pm 2)$ mm Gasflüsse bis 6...8 sccm erreichbar. Die vorliegenden Beispiele wurden so ausgewählt, dass die Verhältnisse bei Entladungsstrom 100 A und Spulenstrom 0 A ($\lambda = (3 \pm 1)$ mm) bzw. 20 A ($\lambda = (4 \pm 2)$ mm) abgebildet werden, indem die experimentell erreichbaren Minimalgasflüsse, die visuell festgestellte Ausdehnung der aktiven Zone (anhand durch die hohe Betriebstemperatur umkristallisierter Bereiche des Kathodenröhrrchens) sowie das Erfahrungswissen um eine in Mündungsnähe konzentrierte aktive Zone bei hohem Gasfluss auf einen Nenner gebracht wurden.

4.3.2 Abschätzung der Kathodenfallspannung und Lösung der Bilanzgleichungen

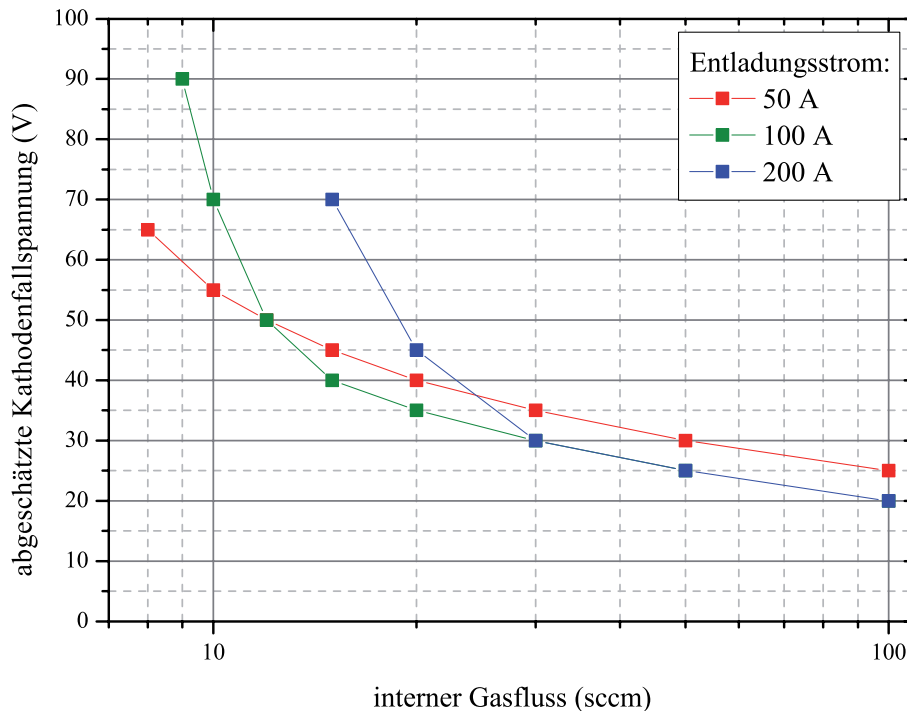


Abbildung 4.14: Aus den Messdaten (Kap. 4.1.3) entsprechend Kap. 3.2.3 abgeschätzte Kathodenfallspannung im internen Plasma bei verschiedenen Entladungsströmen (Spulenstrom 20 A)

In Kapitel 2.1.3 wurden die einzelnen Komponenten der Strom- und Wärmebilanz erläutert, zusammengeführt und gelöst, wobei die Ionenstromdichte an der Kathodenwand in Abhängigkeit von der Länge der aktiven Zone berechnet werden konnte ($j_{ion}(l_{AZ})$); als Parameter trat hier noch die Kathodenfallspannung auf (also $j_{ion}(l_{AZ}, U_{KF})$).

Die Kathodenfallspannung im internen Plasma (Abb. 4.14) wurde aus den experimentell gemessenen Kathodenpotentialen (Kap. 4.1.3) abgeschätzt unter der Annahme, dass der Abfall des Kathodenpotentials bei Gasflussreduktion hauptsächlich in der Vergrößerung der Kathodenfallspannung begründet ist: Das interne Plasmapotential koppelt an die Potentialverhältnisse unmittelbar vor der Kathodenmündung an, die von der Anode, deren Potential sich bei Gasflussreduktion weniger ändert, dominierend bestimmt werden (Kap. 3.2.3). Die Kathodenfallspannung wird in erster Näherung als unabhängig vom Druck im externen Plasma betrachtet.

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

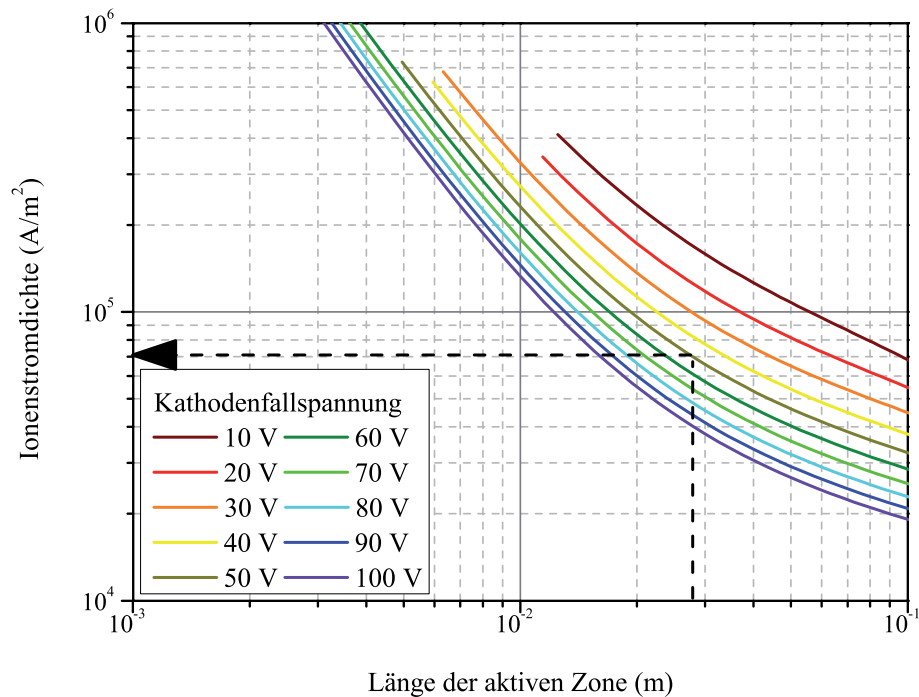


Abbildung 4.15: Lösung der Bilanzgleichungen 2.24-2.27 bei verschiedenen Kathodenfallspannungen für das Arbeitsgas Argon, eine Kathode aus Tantal mit Innen- und Außendurchmessern von 4 bzw. 12 mm sowie für den Entladungsstrom von 100 A. Beispielphaft zeigen die gestrichelten Linien die Bestimmung der Ionenstromdichte für den Gasfluss 12 sccm, für den in Abb. 4.14 eine Kathodenfallspannung von 50 V und in Abb. 4.13 eine aktive Zone der Länge 28 mm eingezeichnet sind ($\lambda = (4 \pm 2) \text{ mm}$, Spulenstrom 20 A).

Abb. 4.15 zeigt die Lösung der Gleichungen 2.24-2.27 für typische Betriebsparameter der vorliegenden Hohlkathode. Die gesamte folgende Auswertung bezieht sich auf den Fall des Magnetfeld-Spulenstroms von 20 A. Wie bereits in Kap. 2.1.3 beschrieben ist, konnten mit der aus Messdaten abgeschätzten Kathodenfallspannung sowie der aus dem berechneten Druckverlauf abgeschätzten Länge der aktiven Zone (Kap. 4.3.1) die Ionenstromdichte und anschließend alle anderen Größen der Strom- und Wärmebilanz ermittelt werden (Beispiel in Abb. 4.15 eingezeichnet), welche in den folgenden Unterkapiteln gezeigt und diskutiert werden.

4.3.3 Beiträge der Heiz- und Kühlmechanismen

Die Bilanzgleichungen wurden für die Gasflussreduktion bei den Entladungsströmen 50 A, 100 A und 200 A gelöst, wobei in erster Näherung für jeden Entladungsstrom gleiche, lediglich vom Gasfluss abhängige Längen der aktiven Zone angenommen wurden.

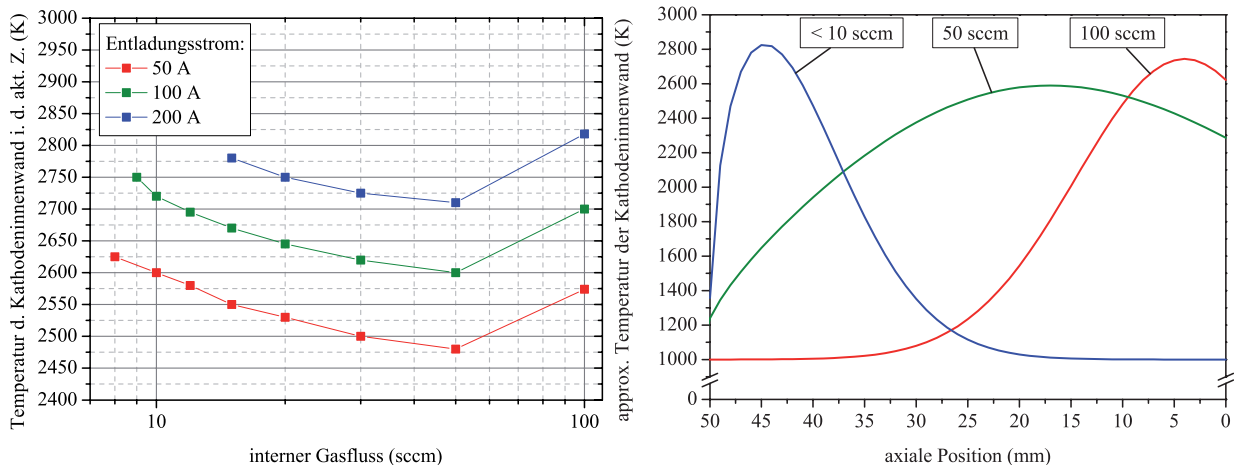


Abbildung 4.16: Mittels Gleichungen 2.24-2.27 berechnete Temperatur der Kathodenwand innerhalb der aktiven Zone bei verschiedenen Entladungsströmen (links) für die diskreten verfügbaren Kathodenfall-Messpunkte (Abb. 4.14). Diese Temperaturwerte erlauben es, gemeinsam mit Position und Länge der aktiven Zone aus Abb. 4.13 – auch wenn mit dem Modell des idealisierten Falles eines rechteckförmigen Temperaturverlaufs berechnet (Kap. 2.1.3) – einen prinzipiellen axialen Verlauf der Wandtemperatur für ausgewählte interne Gasflüsse zu skizzieren (rechts, vgl. [3,5], Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A; Kathodenmündung bei Position 0 mm).

Die Kathodenwandtemperatur liegt in der Größenordnung von 2400–2800 K (Abb. 4.16); die jeweilige Verdopplung des Entladungsstromes von 50 A auf 100 A und von 100 A auf 200 A geht mit einer Erhöhung der Temperatur um je 100 K einher. Bei der Reduzierung des Gasflusses von 100 sccm auf 50 sccm verlängert sich die aktive Zone und damit die Zone der Elektronenemission, sodass eine kleinere Emissionsstromdichte und somit eine niedrigere Kathodenwandtemperatur zum Erhalt der Entladung ausreichen (Abb. 4.16; die scheinbar marginal niedrigere Kathodentemperatur geht entsprechend Gleichung 2.16 mit einer signifikant niedrigeren Elektronenemissionsstromdichte einher!). Durch die Verkürzung der aktiven Zone bei weiterer Gasflussreduktion konzentriert sich die Entladung auf eine kleinere Fläche weit hinten im Röhren, sodass die Wandtemperatur wieder überproportional ansteigt. Eine Extrapolation der Temperatur zeigt, dass die Schmelztemperatur von Tantal

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

($2996\text{ °C} \approx 3267\text{ K}$ [31]) bei Gasflüssen im unteren einstelligen sccm-Bereich erreicht werden kann, und erklärt auch die experimentelle Erfahrung, dass das Kathodenröhrchen bei Wegnahme oder zu starker Reduktion des Arbeitsgases (z. B. durch Störungen des MFC) mitunter im hinteren Bereich nahe der Kathodeneinschraubung zuschmelzen kann.

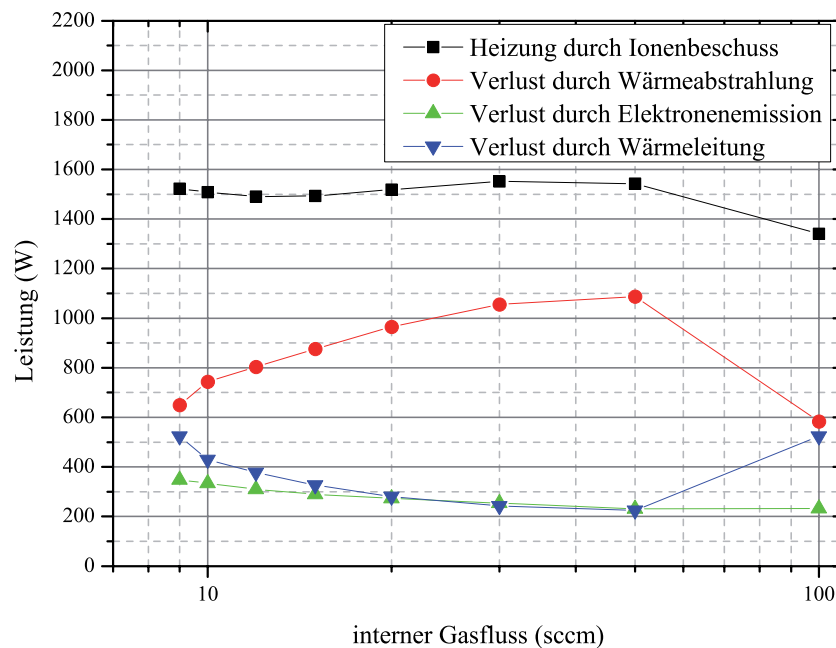


Abbildung 4.17: Mittels Gleichungen 2.24-2.27 berechnete Beiträge der Mechanismen zur Kathodenheizung und -kühlung (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A). Die Resultate sind analog zu Abb. 4.16 punktweise dargestellt.

Das Kathodenröhrchen wird innerhalb der gesamten Variationsbreite der Gasflüsse durch Ionenbeschuss mit annähernd konstanter Leistung geheizt (Abb. 4.17). Der stark abnehmende Ionenstrom (Abb. 4.18) wird aufgrund der anwachsenden Kathodenfallspannung (Abb. 4.14) durch die höhere Energie jedes einzelnen Ions ausgeglichen. Die überproportionale Zunahme der Entladungsleistung bei Gasflussreduktion spiegelt sich also nicht in der Wärmebilanz des Kathodenröhrchens wider, sondern äußert sich in erhöhter Beschleunigung der Elektronen im Kathodenfall und der damit verbundenen Verstärkung des externen Plasmas. Der dominante Kühlmechanismus des Röhrchens ist die Wärmestrahlung (Abb. 4.17), die mit der äußeren Mantelfläche der aktiven Zone skaliert (und deren Leistung z. T. über die Anode ins Kühlwasser abgeleitet wird); die relativ kleine Temperaturerhöhung bei Gasflussreduktion fällt hier gegenüber der sich verkleinernden Abstrahlfläche nicht ins Gewicht. Die Kühlleistung durch Elektronenemission und Wärmeleitung zum Kühlwasser

4.3 Rückschlüsse auf die Vorgänge im internen Plasma

ist niedriger, gewinnt aber bei niedrigen Gasflüssen an Bedeutung, da sowohl der emittierte Elektronenstrom durch die höhere Kathodentemperatur als auch der Temperaturgradient durch die sich verkürzende aktive Zone zunehmen. Der Anteil der Elektronenemissionskühlung am Wärmegesamtverlust wächst zudem mit dem Entladungsstrom (von ca. 10% bei 50 A auf 30% bei 200 A), da der Elektronenstrom überproportional mit dem Entladungsstrom ansteigt (Abb. 4.18). Letztendlich ist aus diesen Ergebnissen die experimentelle Beobachtung plausibel, dass bei Gasflussreduktion die vom Kühlwasser aus der Kathoden-Anoden-Anordnung abtransportierte Leistung im Gegensatz zur eingespeisten Entladungsleistung kaum ansteigt; der Anteil der Gesamtleistung, der zur Erzeugung des Plasmas (aber auch zur Erwärmung des Rezipienten) zur Verfügung steht, steigt an.

4.3.4 Anteile der einzelnen Ladungsträgerströme

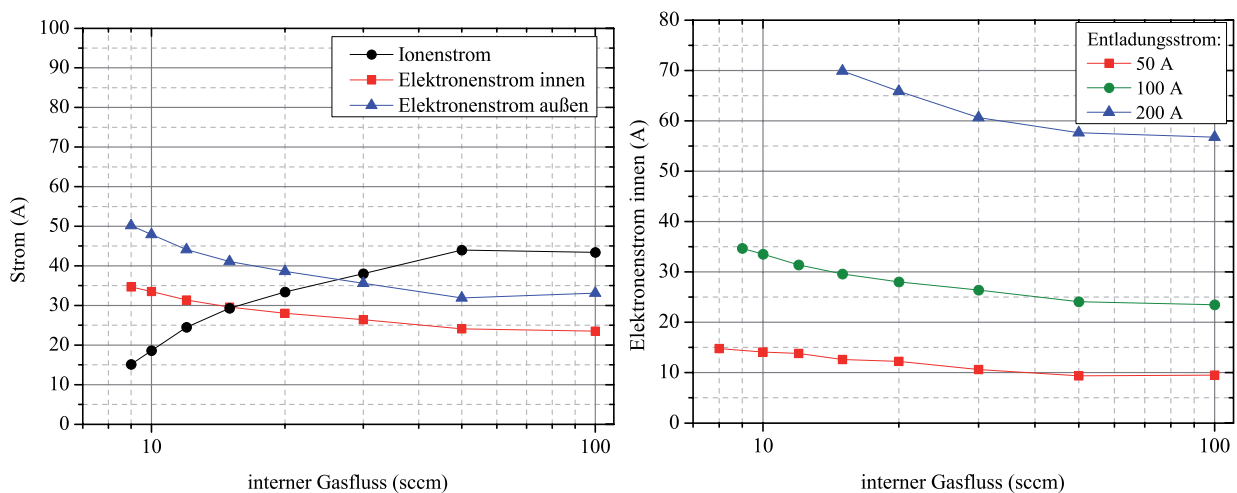


Abbildung 4.18: Aus den Bilanzgleichungen 2.24-2.27 gewonnene Anteile des Ionenstroms sowie des nach innen und außen emittierten Elektronenstroms am Gesamtentladungsstrom (links; Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A). Der ins Röhrrchen hinein emittierte Elektronenstrom ist rechts für verschiedene Entladungsströme dargestellt. Die Resultate wurden analog zu Abb. 4.16 punktweise berechnet.

Da die Reduzierung des Arbeitsgasflusses einen sinkenden Druck in der aktiven Zone bewirkt, sinkt dort tendenziell auch die Ionendichte und mithin die Ionenstromdichte auf die Kathodenwand. Dies führt, verstärkt durch die sich verkürzende aktive Zone, zu einem stark abnehmenden Ionenstrom (Abb. 4.18). Die ansteigende Wandtemperatur in der aktiven Zone ermöglicht eine überproportional erhöhte Elektronenemissionsstromdichte (vgl.

4 Charakterisierung des Plasmas in Argon-Atmosphäre

Richardson-Dushman-Gleichung 2.16), die trotz verkürzter aktiver Zone in einem erhöhten Elektronenstrom und letztendlich in einem konstanten Entladungsstrom resultiert.

Das Flächenverhältnis von Innen- zu Außenwand liegt im vorliegenden Rechenbeispiel, das mit 4 bzw. 12 mm als Innen- bzw. Außendurchmesser dem experimentellen Aufbau entspricht, bei 1 : 3. Die Emissionsstromdichte verhält sich aufgrund der heißeren Innenfläche hier wie ca. 2–2,5 : 1, womit sich ein um den Faktor 1,2–1,5 stärkerer Elektronenemissionsstrom auf der Außenseite ergibt (Abb. 4.18). Während die nach innen emittierten Elektronen im internen Plasma wirksam sind, fließt der an der Außenseite emittierte Anteil stoßfrei direkt zur Anode ab (zwischen Kathode und Anode herrscht der niedrige Kammerdruck, der radiale Abstand beträgt nur wenige Millimeter) oder driftet entlang der magnetischen Feldlinien durch den Kathoden-Anoden-Zwischenraum ins externe Plasma. Eine Verringerung der Wandstärke von 4 auf 1 mm würde das Verhältnis von Innen- zu Außenwandfläche von 1:3 auf 2:3 verbessern. Eine dünnere Wand und eine kleinere Außenfläche verändern durch deren Einfluss auf Wärmeleitung und -abstrahlung jedoch die gesamte Bilanz; die geringeren Wärmeverluste machen eine geringere Ionenheizung ausreichend, was bei gleich bleibenden Druckverhältnissen im Röhrchen in erster Linie in einer kleineren Kathodenfallspannung und somit in einer schwächeren Beschleunigung der Elektronen ins interne sowie externe Plasma resultiert. Es ergibt sich die scheinbar paradoxe Feststellung, dass seitens des Röhrchens höhere Wärmeverluste durchaus erwünscht sind, um durch die dadurch höhere notwendige Kathodenfallspannung höherenergetische Elektronen zur Generation des externen Plasmas zu erzeugen. Dies konnte auch durch Tests mit einem weniger effektiven Strahlungsschirm zwischen Kathode und wassergekühlter Anode, die höhere Plasmadichten und Hohlkathodenleistungen zeigten, bestätigt werden. Im Sinne einer raschen Aufheizung der Kathode beim Zünden können die Wärmeverluste aber nicht zu hoch eingestellt werden.

Aus der Ionenstromdichte auf die Kathodenwand kann durch Anwendung des Bohm-Kriteriums auf die Größenordnung der Ionendichte im internen Plasma geschlossen werden [41]:

$$j_{ion} = e n_i \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \implies n_i = \frac{j_{ion}}{e} \sqrt{\frac{m_i}{kT_e}} \quad (4.5)$$

Für das Arbeitsgas Argon, die hier berechneten Ionenstromdichten und eine Elektronentemperatur in der Größenordnung eines Elektronenvolts [5] ergeben sich Plasmadichten zwischen 10^{14} und 10^{15} cm^{-3} ; gleiche Werte sind auch in der Literatur gefunden worden [3, 5]. Unter Vernachlässigung der Ionen, die durch den Gasstrom oder ambipolare

4.3 Rückschlüsse auf die Vorgänge im internen Plasma

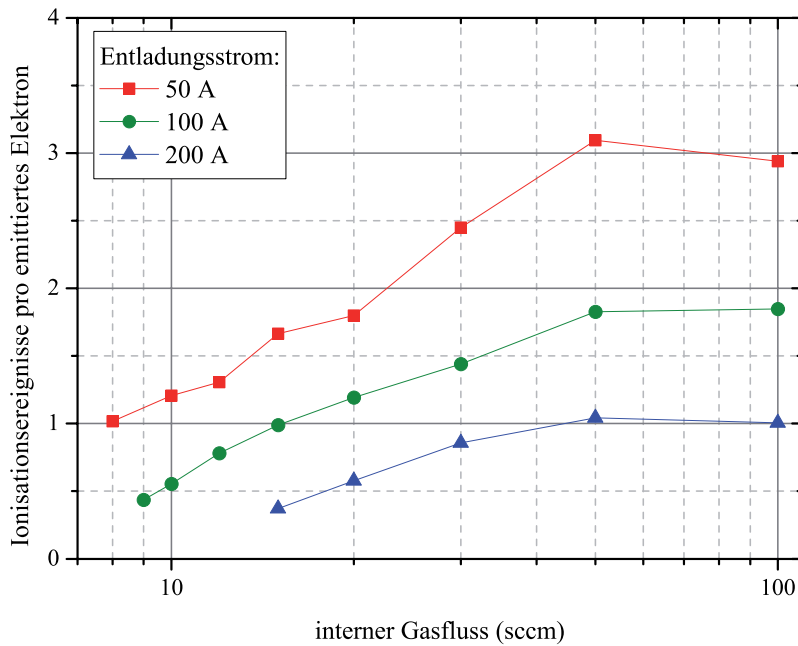


Abbildung 4.19: Approximierte Anzahl von Ionisationsereignissen pro emittiertes Elektron im internen Plasma bei verschiedenen Entladungsströmen

Diffusion aus der aktiven Zone heraus Richtung Mündung transportiert werden, müssen so viele Ionen auf die Kathodenwand treffen, wie pro emittiertes Elektron generiert werden, um stationäre Verhältnisse in der aktiven Zone zu erhalten. Das Verhältnis aus Ionenstrom und ins Röhrrchen emittiertem Elektronenstrom ergibt daher ein Maß für die Anzahl an Ionisationsereignissen pro ins Röhrrchen hinein thermionisch emittiertes Elektron im internen Plasma (Abb. 4.19). Da andere Ionisationswege als die Ionisierung durch im Kathodenfall beschleunigte Emissionselektronen (z. B. durch Plasmaelektronen) sowie Mehrfachionisierung nicht beachtet wurden, fällt die hier berechnete mittlere Ionisationswirkung pro Elektron etwas zu hoch aus; des Weiteren bringen die zuvor genannten Vereinfachungen zur Berechnung der Ionisationsereignisse pro Elektron Unsicherheiten mit sich. Dennoch gibt es die deutliche Tendenz, dass die Anzahl der pro Elektron generierten Ionen bei Gasflussreduktion sowie mit Entladungsstromerhöhung sinkt. Je mehr Elektronen emittiert werden und je kleiner der Druck im Röhrrchen ist, desto mehr Elektronen können das Röhrrchen stoßfrei verlassen und als Strahlelektronen das externe Plasma speisen. Die Kombination des ansteigenden Stroms der Strahlelektronen mit deren höherer kinetischer Energie durch die höhere Kathodenfallspannung ergibt die Ursache für die bei reduziertem Arbeitsgasfluss durch die Hohlkathode überproportional verstärkte Ionisierung im externen Plasma.

5 Anregung von Reaktivgasen im Hohlkathodenplasma

Nach der ausführlichen Betrachtung des Argonplasmas im vorangegangenen Kapitel folgt im vorliegenden Kapitel die Charakterisierung von Plasmen molekularer Reaktivgase. Nach der Diskussion molekularer Vorgänge im Plasma, insbesondere der Wechselwirkung von Elektronen mit den Molekülen, werden die Hohlkathoden-Bogenplasmen von Stickstoff, Sauerstoff und Azetylen untersucht, wobei hauptsächlich Messungen der energieaufgelösten Massenspektrometrie ausgewertet werden. Während Stickstoff und Sauerstoff in reaktiven, plasmagestützten PVD-Verfahren zum Einsatz kommen, ist Azetylen als Precursorgas für PECVD-Prozesse interessant. Die plasmadiagnostische Betrachtung des Azetylen-Hohlkathodenplasmas bereitet daher die in Kapitel 6 vorgestellten Beschichtungsexperimente vor.

5.1 Molekulare Prozesse im Plasma

In der Vakuumbeschichtung kommen vielfach Verfahren zur Anwendung, bei denen nicht nur einatomige Edelgase wie Argon als Arbeitsgas z. B. zum Zerstäuben eines Magnetron-targets oder zum Plasmaaktivieren eines Verdampfungsprozesses, sondern auch molekulare Gase als Reaktivgas eingesetzt werden. Beispiele sind reaktive PVD-Verfahren wie das plasmaaktivierte Verdampfen von Aluminiumoxid [14] oder das reaktive Sputtern nitridischer Hartstoffschichten [64] sowie plasmaaktivierte CVD-Verfahren zur Abscheidung von silizium- [65] oder kohlenstoffbasierten Schichten [66]. Am FEP wird die Hohlkathode eingesetzt, um beim reaktiven Verdampfen Aluminiumdampf und Sauerstoff zu aktivieren und so dichtere Schichten für Korrosionsschutz- und Barriereanwendungen aufzubringen [21]. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die zusätzliche Hohlkathodenaktivierung des Stickstoffs beim reaktiven Sputtern von Chromnitrid Verbesserungen in Schichteigenschaften wie Härte und Morphologie bewirkt [67]. Darüber hinaus wird in dieser Arbeit erstmalig am FEP die ma-

5 Anregung von Reaktivgasen im Hohlkathodenplasma

gnetafeldgestützte Hohlkathode als PECVD-Plasmaquelle zur Aktivierung von Azetylen für die Abscheidung amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten (a-C:H) evaluiert.

Molekulare Gase weisen im Plasma zusätzlich zu den bei Atomen vorkommenden Vorgängen wie elastische Streuung, elektronische Anregung und Ionisation weitere Wechselwirkungsprozesse auf. Die Energieniveaus der Elektronen gleichen nicht mehr der atomaren Struktur, sondern sind auch vom Abstand der Atomkerne im Molekül abhängig [41] und weisen Rotations- und Vibrationskomponenten auf [40]. Übergänge zwischen diesen Niveaus können induziert und beispielsweise durch Abstrahlung oder Aufbruch einer Bindung, also Dissoziation, wieder abgeregt werden.

Im Folgenden werden Elektron-Neutralteilchen-Stöße als dominante Wechselwirkungsprozesse betrachtet. Elektron-Ion-Stöße (wie z. B. dissoziative Rekombination) können vernachlässigt werden, da die Ionendichte im externen Plasma etwa zwei Größenordnungen unter der Gasdichte liegt (Kap. 2.2.2) und diese Prozesse teilweise resonant sind, also Elektronen mit einer bestimmten Energie benötigen [41]. Wechselwirkung zwischen Ionen und Neutralteilchen (mit-/untereinander) können hingegen zunächst nicht ignoriert werden, da beispielsweise Argonionen (Ionisationsenergie 15,7 eV [33]) oder auch angeregte metastabile Argonatome (Anregungsenergie 11,548 und 11,675 eV [39]) Azetylenmoleküle (Ionisationsenergie 11,4 eV [68]) durch Ladungstransfer bzw. Penning-Ionisation ionisieren können. Außerdem wurden im Azetylenplasma Polymerisationsprodukte beobachtet (Kap. 5.5.3), die durch das Zusammentreffen zweier Ionen oder Moleküle entstehen. Zur Abschätzung der Relevanz der Ion-Neutralteilchen-Wechselwirkung gegenüber Elektronenstößen müssten Ratenkonstanten verglichen werden, zu deren Berechnung aber die Kenntnis der Energieverteilungen der Elektronen und Ionen im Plasma erforderlich wäre. Während die Elektronenenergieverteilung in manchen Gaszusammensetzungen noch durch Langmuir-Sondenmessungen abgeschätzt werden kann, bleibt die der Ionen unbekannt; die mit dem Plasmamonitor gemessenen Verteilungen bzgl. Massepotential spiegeln nicht die Energieverteilung im Plasma wider. In einem Review-Artikel zu Niederdruck-Azetylenplasmen arbeitet Benedikt heraus, dass bei Elektronentemperaturen einiger Elektronenvolt Elektronenstoßprozesse dominieren, während bei nur 0,3 eV (Spezialfall expandierender thermischer Bogenplasmen) die Elektronen zu wenig Energie haben und daher hauptsächlich Ladungstransferstöße zwischen Argonionen und Azetylenmolekülen stattfinden [69]. Angewendet auf das vorliegende Plasma, das durch Strahlelektronen einiger 10 eV Energie gespeist wird und kathodenfern Elektronentemperaturen zwischen 0,8 und 3 eV (in

Kap. 5.4 für Stickstoff und Sauerstoff) aufweist, heißt das, dass hier in erster Näherung die Betrachtung der Elektronenstoßprozesse ausreicht. In größerer Entfernung von der Hohlkathode oder bei größeren Drücken über einem Pascal spielen aber angesichts kleiner Elektronentemperaturen und des Auftretens von Polymerisationsprodukten im Azetylenplasma auch Ion-Neutralteilchen-Stöße sowie Penning-Ionisation eine signifikante Rolle.

Zu den Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Molekülen zählen folgende Prozesse [40, 41]:

- **elastische Streuung:** Sowohl die Elektronenkonfiguration im Molekül als auch die kinetische Gesamtenergie der beiden Stoßpartner bleiben erhalten. Der elastische Streuquerschnitt kann bei kleinen Energien ein Maximum aufweisen (vgl. Stickstoff zwischen 2 und 3 eV in Abb. 5.1); Elektronen dieser Energie können resonant eingefangen werden und ein instabiles negatives Molekülion bilden, das dieses Elektron schnell wieder abgibt und im Grundzustand verbleiben kann (u. U. im inelastischen Fall auch in einem angeregten Zustand).
- **inelastische Streuung:** Alle nachfolgend aufgeführten Prozesse sind inelastisch, d. h. die kinetische Gesamtenergie bleibt nicht erhalten, sondern wird teilweise durch Anregung, Dissoziation oder Ionisation in potentielle Energie umgewandelt. Da die Wechselwirkungsdauer kürzer als typische Vibrationsdauern des Moleküls ist, kann für die Behandlung der Stöße ein fester Abstand zwischen den Atomkernen des Moleküls angenommen werden (Frank-Condon-Prinzip). In Niederdruckentladungen ist die mittlere Dauer zwischen zwei Elektronenstößen lang gegenüber den charakteristischen Zeiten von deren Wirkung (Dissoziation, Strahlungsemission).
- **Rotationsübergang:** Durch die anisotrope Ladungsverteilung von Molekülen können Elektronen insbesondere beim Vorhandensein eines molekularen Dipolmoments ein Drehmoment auf das Molekül ausüben. Die Unterschiede zwischen den Rotationsenergieniveaus sind sehr klein, sodass bereits kleine Elektronenenergien unter einem Elektronenvolt hierfür ausreichen. Molekulare Rotationsübergänge können daher mittels Terahertz-Spektroskopie untersucht werden [70].
- **Vibrationsübergang:** Die Schwingung der Atomkerne gegeneinander kann durch Elektronenstöße beeinflusst werden. Die Unterschiede zwischen den Elektronenniveaus sind klein, aber größer als die der Rotationsübergänge, und liegen in der Größenordnung eines Elektronenvolts. Nahe der Schwellenergie kann hier Resonanz

5 Anregung von Reaktivgasen im Hohlkathodenplasma

auftreten, da das durch Streuung sehr langsame Elektron stark mit der Ladungsverteilung des Moleküls wechselwirken kann (vgl. Stickstoff zwischen 2 und 3 eV in Abb. 5.1). Diese Anregung ist ein wichtiger Energieverlustmechanismus für Elektronen bei kleinen Elektronentemperaturen.

- **Übergang zwischen elektronischen Energieniveaus:** analog zur Anregung von Atomen.
- **Dissoziation:** Ein Elektron mit genügend hoher Energie kann das Molekül in einen Zustand anregen, in dem der energetisch günstigste Kernabstand unendlich ist, so dass das Molekül dissoziiert. Die Differenz zwischen Elektronen- und Dissoziationsenergie (ggf. abzüglich der vor der Dissoziation abgestrahlten Energie) bekommen die Dissoziationsprodukte in Form von Anregungs- und kinetischer Energie, sodass unterschiedlich heiße und angeregte Neutralteilchen entstehen.
- **Ionisation:** Durch Herausschlagen eines Elektrons aus dem Molekül entsteht ein positiv geladenes Molekülion. Durch höhere Elektronenenergie kann das Molekül zur Dissoziation angeregt werden (dissoziative Ionisation), wobei ggf. ebenfalls Restenergie auf die Dissoziationsprodukte übertragen wird.
- **Elektronenanlagerung:** Elektronegative Gase wie z. B. Sauerstoff können stabile negative Ionen durch Aufnahme eines Elektrons bilden. Aus energetischen Gründen können für dissoziative Elektronenanlagerung nur Elektronen innerhalb eines schmalen Energiebereichs eingefangen werden. Zur Bildung eines negativen Molekülions ist aus Gründen der Impuls- und Energieerhaltung ein drittes Teilchen nötig, das die überschüssige Energie aus dem Stoß aufnimmt; die Abstrahlung dieser Energie hat nur einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt.

Eine Auswahl der relevanten Elektronenstoßquerschnitte für die untersuchten Gase Stickstoff, Sauerstoff und Azetylen wird im folgenden Kapitel 5.2 vorgestellt.

5.2 Elektronenstoßquerschnitte

5.2.1 Stickstoff

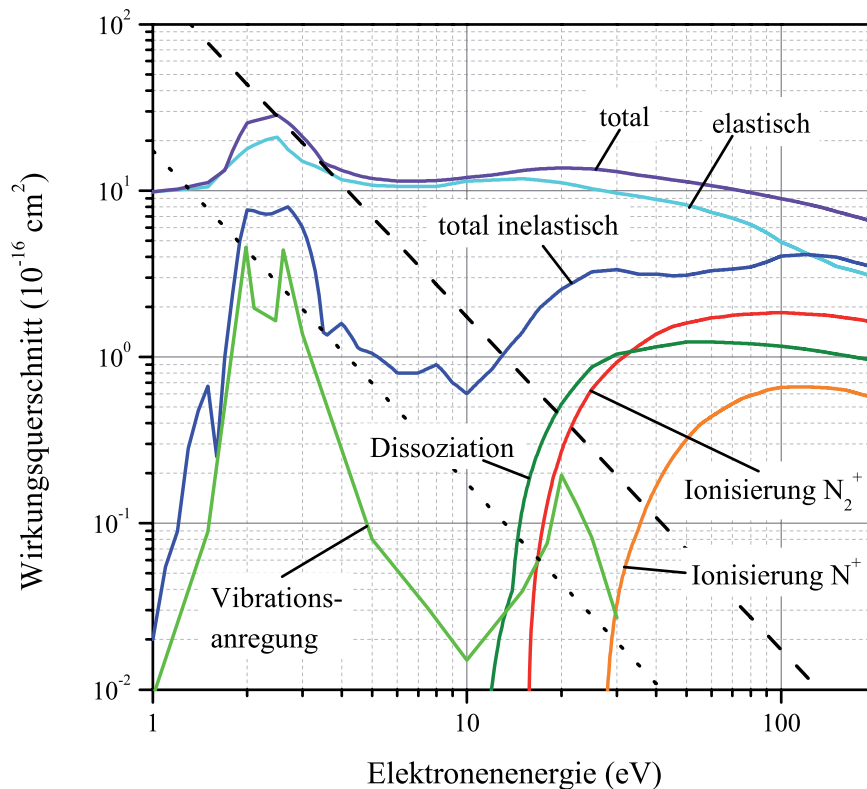


Abbildung 5.1: Elektronenstoßquerschnitte bei Stickstoffmolekülen [71]. Neben den farbig dargestellten Wechselwirkungsquerschnitten der Elektronen mit den Molekülen ist analog zu Abb. 2.3 der Bereich der Elektron-Elektron-Thermalisierung eingetragen (schwarz gepunktet/gestrichelt)

Sämtliche Daten zu Elektronenstoß-Wechselwirkungsquerschnitten mit Stickstoff sind [71] entnommen. Dissoziation und Ionisation beginnen bei ähnlichen Energien (ca. 12 eV und 15 eV) und weisen etwa gleiche Wirkungsquerschnitte auf; die dissoziative Ionisation beginnt erst bei knapp 30 eV. Auffällig ist die starke Anregung von Vibrationszuständen der Stickstoffmoleküle im einstelligen eV-Bereich. Elektronen verlieren hier auch im Bereich üblicher Elektronentemperaturen Energie, was sich in besonders niedrigen Elektronentemperaturen und in relativ starker Anregung von Emissionsbanden sowohl für neutrale Stickstoffmoleküle als auch für Molekülonen im optischen Emissionsspektrum zeigt.

5.2.2 Sauerstoff

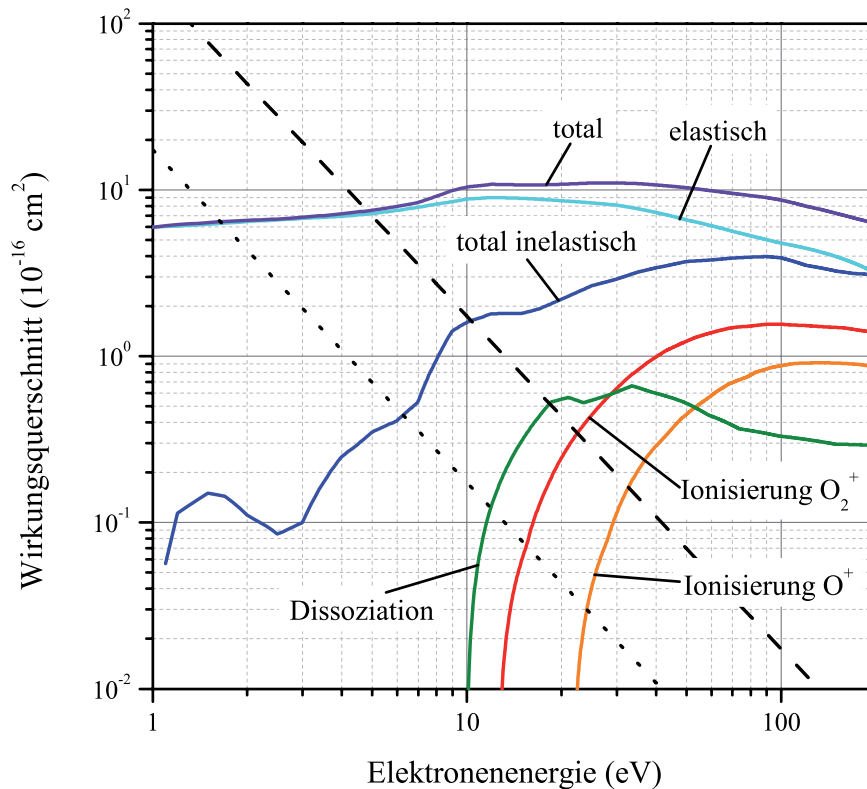


Abbildung 5.2: Elektronenstoßquerschnitte bei Sauerstoffmolekülen [72–74]. Neben den farbig dargestellten Wechselwirkungsquerschnitten der Elektronen mit den Molekülen ist analog zu Abb. 2.3 der Bereich der Elektron-Elektron-Thermalisierung eingetragen (schwarz gepunktet/gestrichelt)

Streu- und Ionisationsquerschnitte wurden [72], der Dissoziationsquerschnitt (mit neutralen Produkten) hingegen [73] entnommen. Der inelastische Streuquerschnitt liegt zwischen denen von Argon und Stickstoff, was entsprechend in einer mittleren Elektronentemperatur resultiert. Der Dissoziationsquerschnitt liegt etwas niedriger als bei Stickstoff, die Ionisationsquerschnitte sind etwa gleich. Bei Sauerstoff ist die Bildung stabiler negativer Ionen durch Elektronenanlagerung möglich; der gefundene dazugehörige Wirkungsquerschnitt ist für dissoziative Anlagerung sehr klein [74] und für negative Molekülionen in dieser Form kaum dokumentiert [72]. Hinweise auf eine dominante Präsenz negativer Ionen wurden plasmadiagnostisch nicht gefunden (Kap. 5.4 und 5.5.2).

5.2.3 Azetylen

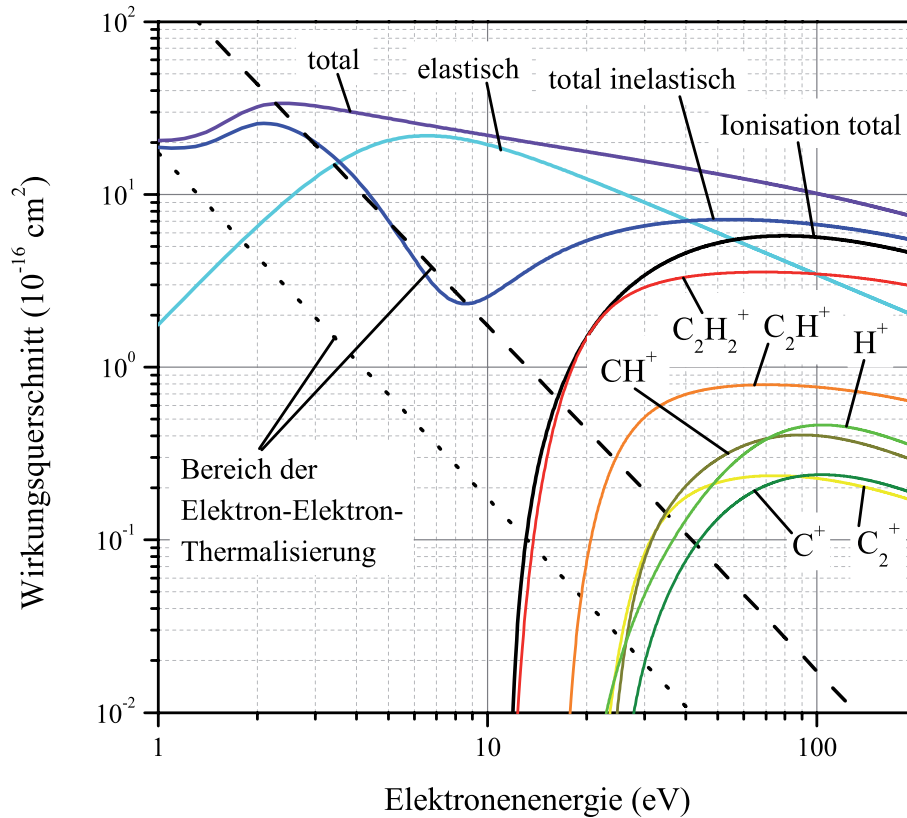


Abbildung 5.3: Elektronenstoßquerschnitte bei Azetylen [68]. Neben den farbig dargestellten Wechselwirkungsquerschnitten der Elektronen mit den Molekülen ist analog zu Abb. 2.3 der Bereich der Elektron-Elektron-Thermalisierung eingetragen (schwarz gepunktet/gestrichelt)

Die Elektronenstoßquerschnitte für Azetylen stammen aus [68]. Im Vergleich zu Sauerstoff und Stickstoff fällt insbesondere bei niedrigen Elektronenenergien ein hoher inelastischer Streuquerschnitt auf (Vibrationsanregung des Azetylenmoleküls [75]); daraus könnte analog zu Stickstoff auf besonders niedrige Elektronentemperaturen im Plasma geschlossen werden. Aufgrund der schnellen Beschichtung der Langmuir-Sonde im Azetylenplasma konnten aber keine entsprechenden Messungen durchgeführt werden. Die Schwelle zur Ionisierung liegt mit 11,4 eV etwas unter denen der anderen Gase, der totale Ionisierungsquerschnitt steigt dann zu höheren Werten. Es dominieren die Bildung des Azetylenions C_2H_2^+ und von C_2H^+ . Bei Elektronenenergien über 20–30 eV können auch alle Wasserstoffatome abgestreift sowie die Dreifachbindung zwischen den Kohlenstoffatomen gebrochen werden.

5.3 Optisches Emissionsspektrum

In Abb. 5.4 sind beispielhaft optische Emissionsspektren der drei Reaktivgase bei hohem Reaktivgasanteil im Plasma dargestellt. Trotz der fast gleichen Gasflüsse stellten sich dabei unterschiedliche Drücke von 1,2 Pa (bei Stickstoff und Sauerstoff) bzw. 0,2 Pa (bei Azetylen) ein. Der niedrigere Druck im Falle von Azetylen ist darauf zurückzuführen, dass es im Plasma dissoziiert wird und sich die Reaktionsprodukte als wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht an allen Flächen im Rezipienten anlagern. Zusätzlich zum ständig abgepumpten Gas wird so ein Teil des Reaktivgases dem Plasma entzogen. Bei Stickstoff und Sauerstoff verbleiben die Dissoziationsprodukte hingegen in der Gas- bzw. Plasmaphase.

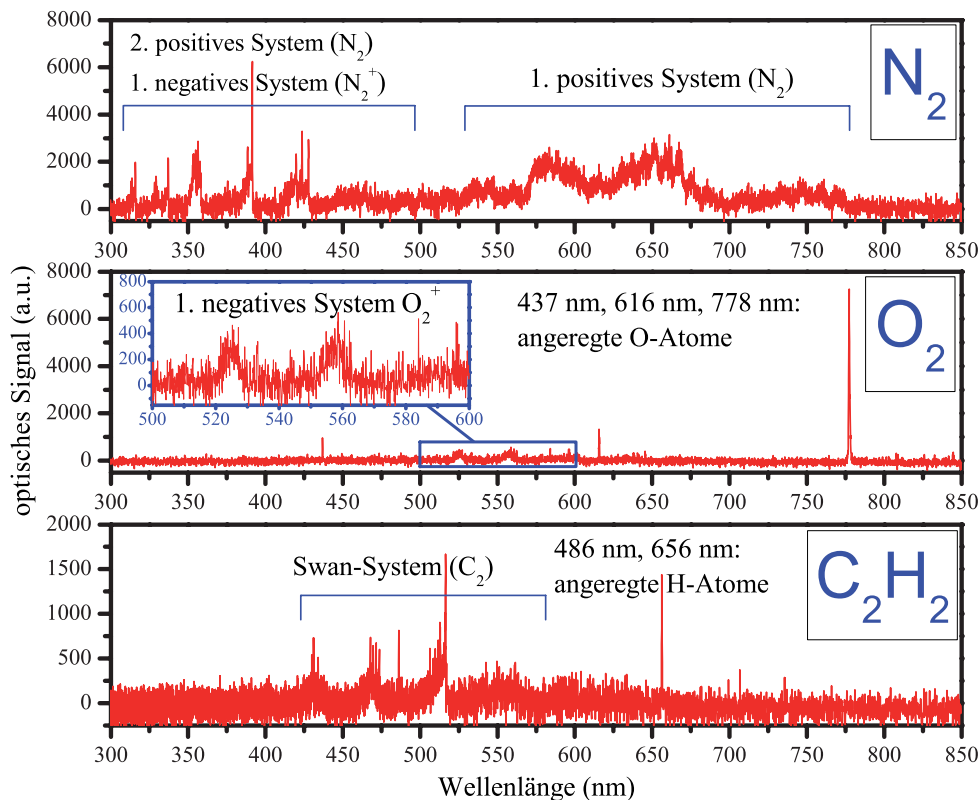


Abbildung 5.4: Optische Emissionsspektren der drei untersuchten Reaktivgase Stickstoff, Sauerstoff und Azetylen, aufgenommen unter folgenden Bedingungen: Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A, interner Gasfluss (stets Argon) 10 sccm (bei Stickstoff und Sauerstoff) bzw. 15 sccm (bei Azetylen), Reaktivgasfluss 740 sccm (Stickstoff/Sauerstoff diffus) bzw. 750 sccm (Azetylen durch Gasdusche, vgl. Abb. 3.1)

Im Stickstoffspektrum wurden keine Emissionslinien von Dissoziationsprodukten, sondern nur charakteristische Emissionsbanden von Molekülen und Molekülionen detektiert. Es handelt sich um sog. positive Systeme, Anregungsbanden des neutralen Stickstoffmoleküls bei ca. 300–450 nm und 530–750 nm, sowie um das erste negative System des Molekülions (330–500 nm, herausragend die höchste Linie im Spektrum bei 391 nm). Diese drei Systeme werden auch in der Literatur als die am intensivsten auftretenden Banden im untersuchten Wellenlängenbereich genannt [76]. Diese sehr deutlichen Anregungen stehen im Einklang mit den hohen Anregungsquerschnitten für Stickstoff insbesondere bei kleinen Elektronenenergien im Bereich typischer Elektronentemperaturen der hier untersuchten Plasmen (Abb. 5.1).

Bei Sauerstoff dominieren die scharfen Linien angeregter Sauerstoffatome, insbesondere die Linie bei 778 nm. Emissionen von Sauerstoffmolekülen konnten nicht detektiert werden, was mit Vorhersagen der Literatur übereinstimmt [76]. Lediglich schwache Signale des ersten negativen Systems von Molekülionen wurden gemessen (500–650 nm).

Das Azetylsignal ist auch wegen des niedrigeren Drucks schwächer als das der beiden soeben diskutierten Gase. Neben den Anregungslinien des Wasserstoffatoms (am stärksten: 656 nm) fällt das sog. Swan-System des C₂-Moleküls bei ca. 430–600 nm auf. Die optischen Emissionen anderer Spezies wie z. B. diverser C-H-Verbindungen fallen nicht in den beobachteten Wellenlängenbereich [76] oder blieben zu schwach.

5.4 Langmuir-Sondenmessung

Das externe Plasma in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre wurde an der hohlkathodenfernen Position von 125 cm mittels Langmuir-Sonde untersucht. Das Azetylenplasma konnte wegen der kontinuierlichen Schichtabscheidung nicht charakterisiert werden. Es wurden zwei Drücke mit verschiedenen Gaszusammensetzungen realisiert:

- 0,3 Pa: Der Fluss des Arbeitsgases Argon durch die Hohlkathode wurde durch den diffusen Argoneinlass derartig ergänzt, dass stets ein konstanter Argongesamtfluss von 100 sccm sichergestellt war. Zusätzlich wurden 100 sccm Stickstoff oder Sauerstoff eingelassen, sodass die Gaszusammensetzung Argon:Reaktivgas stets 1:1 betrug.
- 1,2 Pa: Argon wurde allein durch die Hohlkathode eingelassen und durch den diffusen Einlass von Stickstoff oder Sauerstoff zu einem konstanten Gesamtgasfluss von 750 sccm ergänzt. Der Reaktivgasanteil betrug so je nach internem Gasfluss 87–99%.

5 Anregung von Reaktivgasen im Hohlkathodenplasma

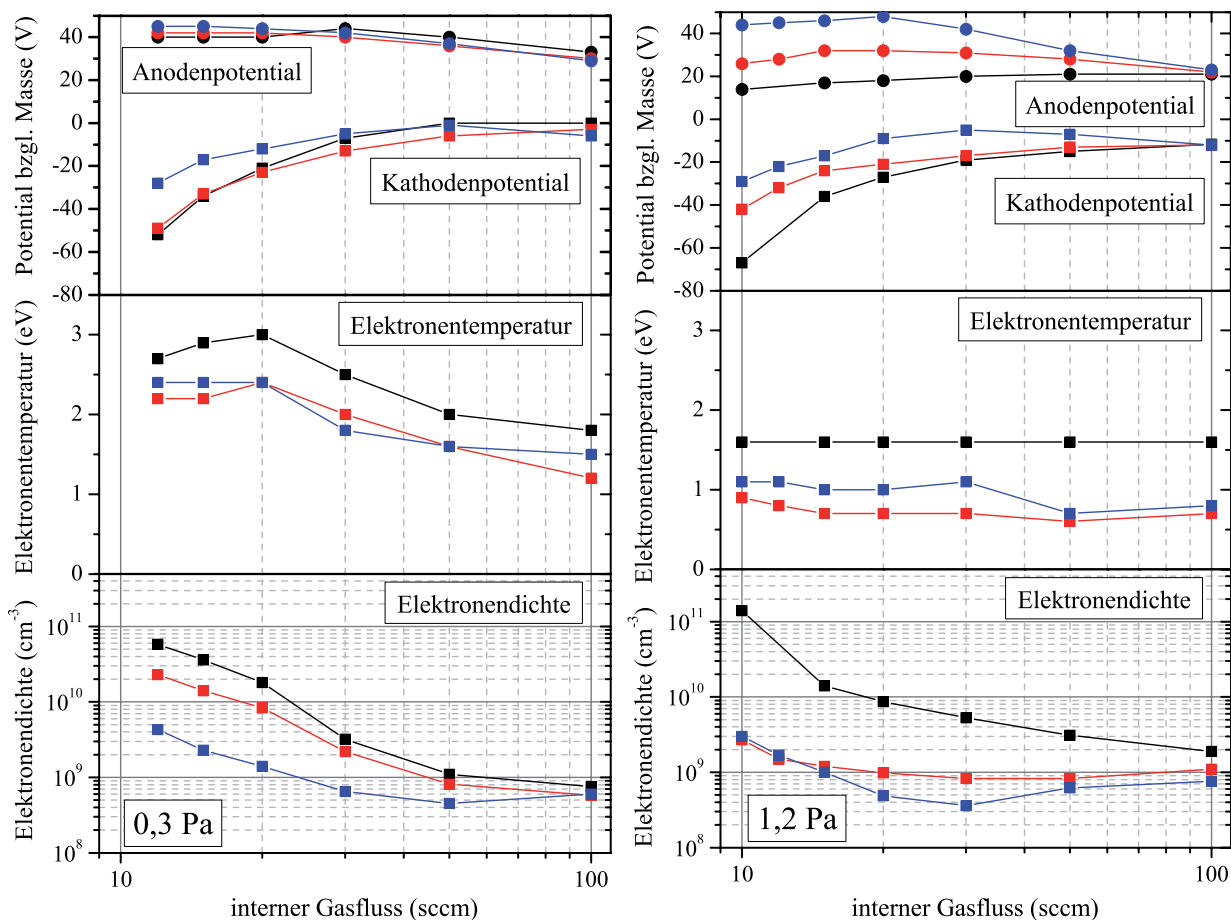


Abbildung 5.5: Kathoden- und Anodenpotentiale sowie Elektronendichte und -temperatur bei verschiedenen Zusammensetzungen des Argon-Reaktivgas-Gemischs: Reaktivgasanteil 50% bei 0,3 Pa (links) bzw. 87–99% bei 1,2 Pa (rechts). Die Reaktivgase sind Stickstoff (rot) und Sauerstoff (blau); zum Vergleich wurde das Reaktivgas auch durch Argon ersetzt (schwarz). Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A, Messung auf der Hohlkathodenachse auf der axialen Position 125 cm.

Entladungs- und Spulenstrom wurden wieder auf den Standardwerten 100 A und 20 A gehalten. Bei allen Gaszusammensetzungen war eine Gasflussreduktion möglich und mit dem Effekt absinkenden Kathodenpotentials und ansteigender Plasmadichte verbunden (Abb. 5.5). Im Falle der Reaktivgasplasmen kommen im Vergleich zum Argonplasma mit der einfachen Ionisation und Anregung des einatomigen Gases konkurrierende inelastische Stöße wie Dissoziations- und Molekulanregungsprozesse hinzu; die Folge sind deutlich geringere Plasmadichten als bei Argon sowie niedrigere Elektronentemperaturen, da auch die

Maxwell-Elektronen Energie bei der inelastischen Streuung der Molekülanregung (insbesondere bei Stickstoff) verlieren (vgl. Abb. 5.1 und 5.2). Inwieweit die Elektronendichte im Sauerstoffplasma durch die Vernachlässigung eventuell vorkommender negativer Ionen noch zu hoch berechnet ist, kann hier weder durch das optische Spektrum noch durch das Ionenmassenspektrum eingeschätzt werden; allerdings wurden keine unerwartet hohen Elektronendichten gemessen.

Die niedrigeren Elektronendichten und -temperaturen bewirken höhere Anodenpotentiale (deutlich in Abb. 5.5 für 1,2 Pa), weil die Elektronen die Magnetfeldabschirmung schwerer überwinden können. Da das interne Plasmapotential an das von der Anode bestimmte mündungsnahe Plasmapotential ankoppelt, der Kathodenfall aber weitgehend unabhängig vom Anodenpotential durch die Bedingungen im Kathodenröhrchen bestimmt ist, folgt das Kathodenpotential dem erhöhten Anodenpotential. Damit geht eine niedrigere kinetische Energie der Strahlelektronen einher, die sich ebenfalls limitierend auf die Plasmadichte auswirkt.

Im Fall von Sauerstoff kam hinzu, dass dieser bei sehr hoher Konzentration mit dem mitunter glühenden Kohlenstoffaufsatz der Anode reagierte und einen weißlich-gelben Belag hinterließ, wodurch dessen Leitfähigkeit und damit letztendlich auch dessen Potential beeinflusst wurden. Aufgrund der Reinheit des Graphitaufsatzes (Aschegehalt 200 ppm laut Hersteller SGL Carbon SE) kann dies hier wegen der Porosität des Materials nur mit einer Diffusion des Kupfers aus der Anode durch den Aufsatz hindurch und einer anschließenden Oxidation erklärt werden. Des Weiteren kann ins heiße Kathodenröhrchen eindringender Sauerstoff teilweise zu einer Oxidation und im Extremfall zur Beschädigung des Kathodenmaterials führen; die Schmelztemperatur von Tantaloxid ist mit 1872°C (Ta_2O_5) [31] deutlich niedriger als die von Tantal und liegt unterhalb typischer Kathodentemperaturen innerhalb der aktiven Zone. Bei der plasmaaktivierten reaktiven Bedampfung mit Aluminiumoxid, bei der Aluminium verdampft und Sauerstoff als Gas eingelassen wird, wurde aber bisher keine Einschränkung der Hohlkathodenfunktion aufgrund derartiger Oxidationsprozesse beobachtet.

5.5 Ionenenergieverteilungen

5.5.1 Stickstoff

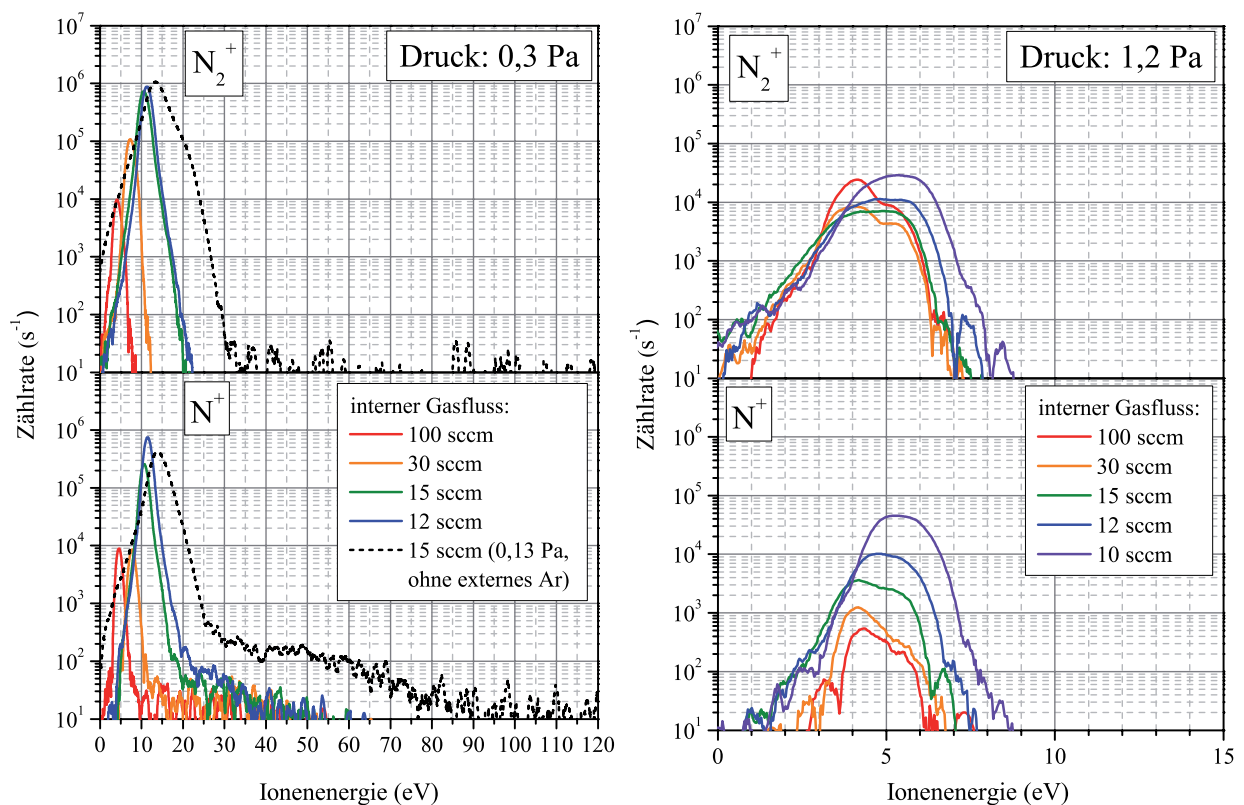


Abbildung 5.6: Ionenenergiespektren der Stickstoffionen und -molekülonen bei verschiedenen internen Gasflüssen und den Drücken 0,3 Pa und 1,2 Pa. Aufgrund eines internen Offsets der Energieskalierung im Plasmamonitor wurde die Energieskala mittels des Plasmapotentials, das in Analysatornähe durch Langmuir-Sondenmessung ermittelt wurde, kalibriert. (Gaszusammensetzung und Entladungsparameter analog Abb. 5.5)

Die Ionenenergieverteilungen wurden bei den beiden in Kap. 5.4 genannten Gaszusammensetzungen und Entladungsbedingungen aufgenommen (Abb. 5.6). Während sich bei 0,3 Pa (Zusammensetzung $N_2:Ar$ 1:1) für Argonionen (hier nicht gezeigt) und Stickstoff-Molekülonen N_2^+ durch den ähnlichen Verlauf der Ionisierungsquerschnitte sehr äquivalente Spektren ergeben, verschwindet das Argonsignal bei hohem Druck während der Gasflussreduktion, da der Argonanteil im Gasgemisch von 13 auf 1% sinkt.

Die Reduzierung des internen Gasflusses bewirkt generell sowohl eine Erhöhung als auch

– insbesondere beim niedrigeren Druck – eine Verbreiterung der Ionenenergieverteilung. Bei 0,3 Pa fallen für N^+ -Ionen Ausläufer hoher Ionenenergien über einige zehn eV auf, bei niedrigerem Druck (in Abb. 5.6 gestrichelt für 0,13 Pa) sogar fast bis 100 eV. Die maximale Ionenenergie, bei der die Verteilung ins Rauschen übergeht, entspricht ungefähr dem Anodenpotential. Die höherenergetischen Ionen stammen aus anodennahen Regionen, die aufgrund der magnetischen Abschirmung einem Gradienten zwischen Plasmapotential im Rezipienten und Anodenpotential unterliegen, und können bei dem niedrigen Druck teilweise bis zum 130 cm entfernten Analysator gelangen. Zur Generation von N_2^+ -Ionen sind niedrigere Schwellelektronenenergien ausreichend, sodass ein größerer Anteil in weiterem Abstand von der Hohlkathode entstehen kann und somit nicht die erhöhte Energie aufweist; dazu kommt, dass die schweren Molekülionen ggf. weniger effizient aus dem anodennahen Plasma zum Analysator diffundieren. Es erscheint daher plausibel, dass für die N_2^+ -Ionen keine Hochenergieanteile gemessen wurden.

Beim höheren Druck (1,2 Pa) sind keine Hochenergieanteile nachweisbar – die mittlere freie Weglänge für die Ionen ist kleiner, sodass hier kaum noch Ionen aus Anodennähe den Analysator erreichen. Das Signal der Molekülionen zeigt sich unabhängig vom Gasfluss, während das N^+ -Signal stark ansteigt – summiert ergibt das in Übereinstimmung mit der Plasmadichte (Abb. 5.5) ein bei Gasflussreduktion nur leicht steigendes Signal. Dieses Verhalten ist plausibel, schätzt man aus dem Kathodenpotential Strahlelektronenenergien zwischen ca. 30 und 50 eV ab. In diesem Bereich bleibt der Wirkungsquerschnitt zur Bildung von Molekülionen fast konstant, während die dissoziative Ionisation ab 30 eV stark zunimmt (Abb. 5.1).

5.5.2 Sauerstoff

Die Verwendung von Sauerstoff statt Stickstoff führt zu niedrigeren Signalen aller Ionen (Abb. 5.7). Die Signale der Molekülionen bei 0,3 Pa liegen zudem mehr als eine Größenordnung unter denen der ionisierten Dissoziationsprodukte. Dieses Verhalten entspricht nicht den Beobachtungen bei Stickstoff und lässt sich auch nicht durch Unterschiede in den Wirkungsquerschnitten der beiden Gase erklären; hier könnten bei Sauerstoff auftretende negative Elektronen eine Rolle spielen, die aber mit dem vorliegenden Aufbau nicht detektiert werden konnten: Unter Voraussetzung einer vergleichbaren Energieverteilung wie bei den positiven Ionen würden sie das abweisende Randschichtpotential zum Analysator nicht überwinden können. Die bei Stickstoff beobachteten Hochenergieanteile können für Sauerstoffionen höchstens ansatzweise gemessen werden. Das insgesamt niedri-

5 Anregung von Reaktivgasen im Hohlkathodenplasma

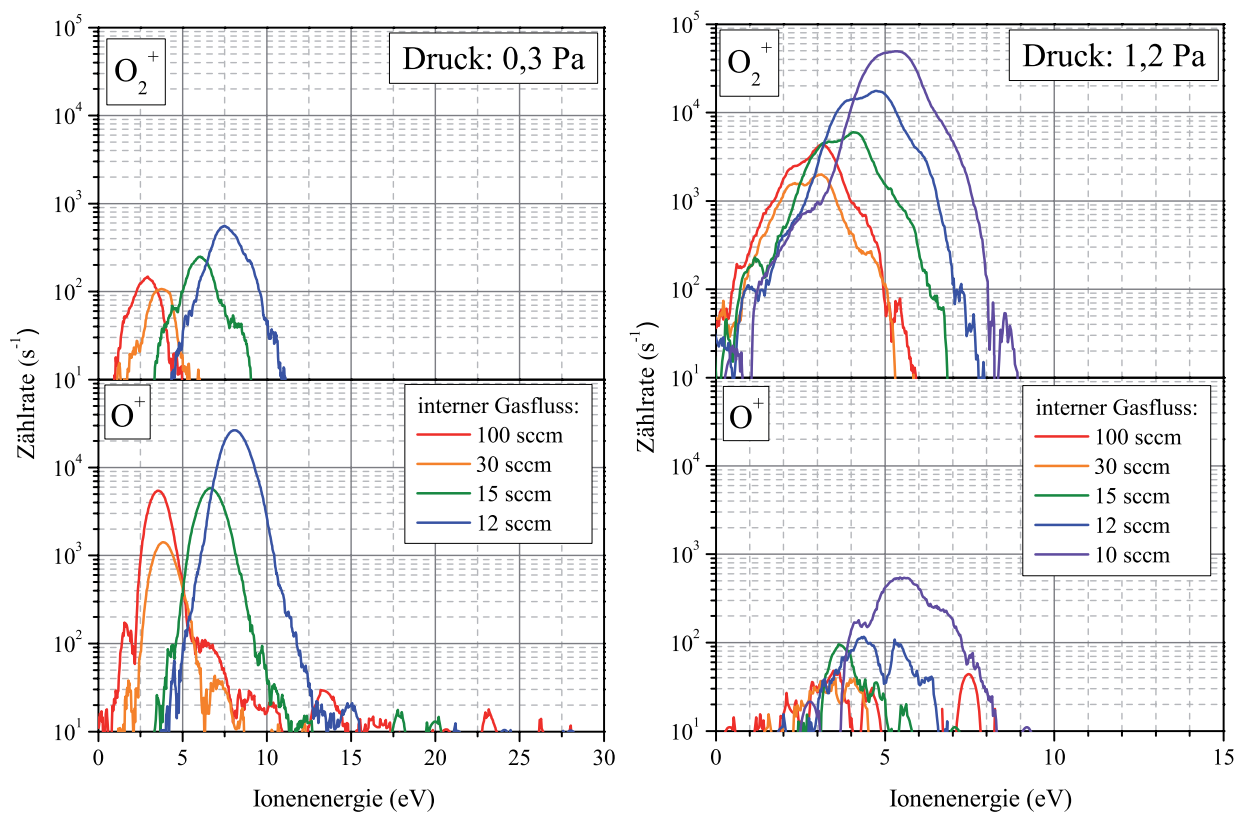


Abbildung 5.7: Ionenenergiespektren der Sauerstoffionen und -molekülonen bei verschiedenen internen Gasflüssen und den Drücken 0,3 Pa und 1,2 Pa. Aufgrund eines internen Offsets der Energieskalierung im Plasmamonitor wurde die Energieskala mittels des Plasmapotentials, das in Analysatornähe durch Langmuir-Sondenmessung ermittelt wurde, kalibriert. (Gaszusammensetzung und Entladungsparameter analog Abb. 5.5)

gere Signalniveau und dessen bei Gasflussreduktion weniger stark ausgeprägtes Ansteigen als bei Stickstoff sowie das Signalminimum bei 30 sccm stehen im Einklang mit den mittels Langmuir-Sonde gemessenen Plasmadichten (Abb. 5.5).

Bei 1,2 Pa werden (im Gegensatz zu 0,3 Pa) für die Molekülonen wesentlich höhere Signale als für die dissoziierten O^+ -Ionen beobachtet, die zudem bei Gasflussreduktion stark ansteigen. Das O^+ -Signal erhebt sich erst bei niedrigeren Gasflüssen aus dem Rauschen. Dies ist beim Vergleich mit den Sauerstoff-Streuquerschnitten plausibel. Entsprechend dem gemessenen Kathodenpotential weisen die Strahlelektronen Energien zwischen ca. 15 eV und 40 eV auf; in diesem Bereich steigt der Ionisationsquerschnitt für Molekülonen stark an, und die dissozzierende Ionisierung setzt bei ca. 22,5 eV ein.

5.5.3 Azetylen

Reduzierung des Arbeitsgasflusses durch die Hohlkathode

Im Gegensatz zu den Untersuchungen des Hohlkathodenbogens in Stickstoff- bzw. Sauerstoffatmosphäre wurde Azetylen nicht diffus in den Rezipienten eingelassen, sondern in unmittelbarer Nähe der Hohlkathodenmündung durch eine Gasdusche in die dichte Plasmaflamme injiziert (Abb. 3.1(b)), um bestmögliche Umsetzung in Form von Dissoziation und Ionisation zu erreichen. Sowohl der Argon- als auch der Azetylenfluss wurden variiert;

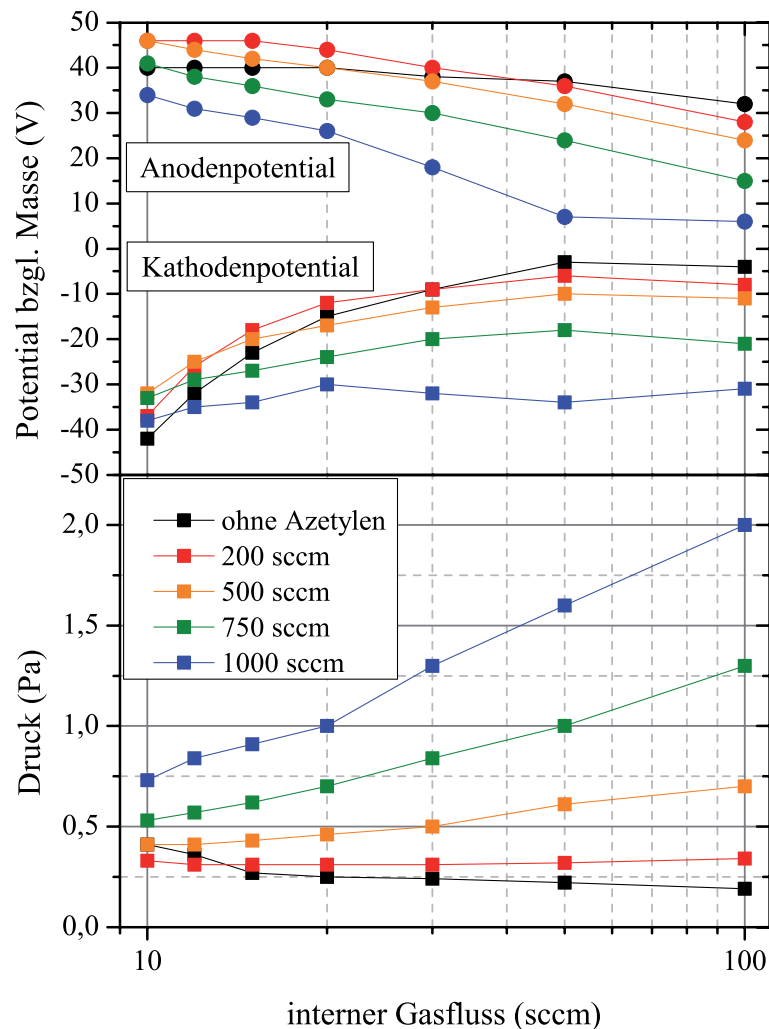


Abbildung 5.8: Kathoden- und Anodenpotential sowie Kammerdruck bei Gasflussreduktion und verschiedenen Azetylenflüssen; der Argongesamtfluss beträgt konstant 100 sccm (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A)

5 Anregung von Reaktivgasen im Hohlkathodenplasma

da bei hohem Argonfluss und dem damit verbundenen hohen Gasdruck die Signale des Massenspektrometers sehr niedrig waren, werden hier die Messungen bei einem konstanten Argongesamtfluss von nur 100 sccm vorgestellt. Entladungs- und Spulenstrom wurden standardmäßig auf 100 A bzw. 20 A eingestellt.

Die Reduktion des internen Gasflusses durch die Hohlkathode führt auch bei der Aktivierung von Azetylen zu einem Absinken des Kathodenpotentials (Abb. 5.8). Dabei verringert sich – im Gegensatz zum Verhalten des Argon-, Stickstoff- und Sauerstoffplasmas – der Kammerdruck trotz konstanter Gesamtflüsse; je höher der Azetylenanteil, desto deutlicher. Damit verbunden ist ein Ansteigen des Anodenpotentials, da die magnetische Abschirmung der Anode bei kleineren Drücken wirksamer ist. An dieser Stelle tritt die Umsetzung von Azetylen im Plasma zutage; durch Dissoziation und Ionisation werden schichtbildende Spezies generiert, die an der Kammerwand kondensieren und somit dem Plasma als Teilchen entzogen sind. Je niedriger der Arbeitsgasfluss, desto intensiver der Elektronenstrahl aus der Kathode und desto stärker die Azetylenumsetzung sowie der Druckabfall.

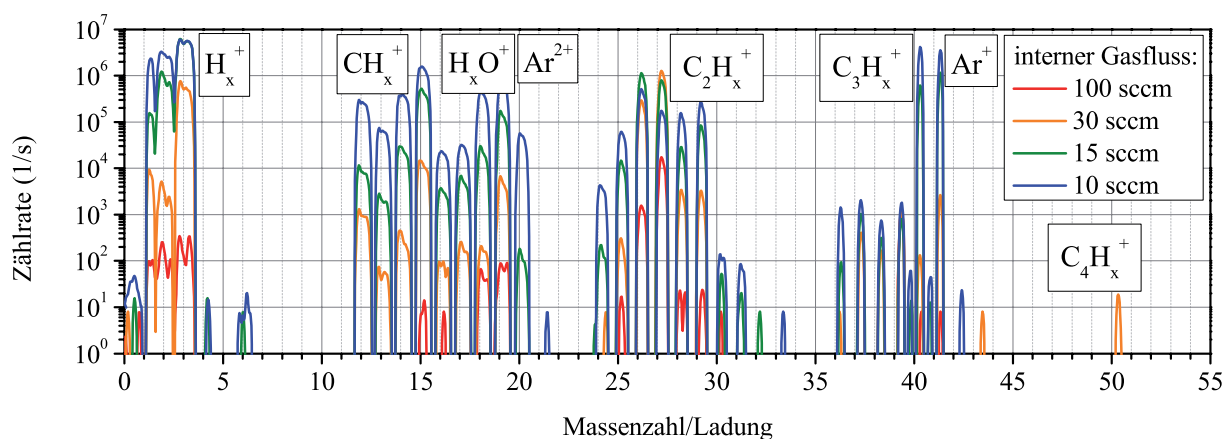


Abbildung 5.9: Massenspektrum bei Variation des internen Gasflusses (Argongesamtfluss 100 sccm, Azetylenfluss 200 sccm, Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A)

Für den Azetylenfluss von 200 sccm sind in Abb. 5.9 Massenspektren für verschiedene interne Gasflüsse abgebildet. Die Signale sowohl des Azetylenions $C_2H_2^+$ als auch von Dissoziationsprodukten $C_{x \leq 2}H_{y \leq 2}^+$ steigen bei Gasflussreduktion über einige Größenordnungen an. Die Wasserstoffpeaks schlagen sogar an der Messbereichsgrenze an, da die leichten Atome und Moleküle von den Turbomolekularpumpen nur ineffizient abgepumpt werden. Darüber hinaus treten durch Polymerisation der Dissoziationsprodukte entstandene Kohlenwasser-

stoffketten mit bis zu vier Kohlenstoffatomen auf. Neben den durch Azetylenumsetzung entstandenen Ionen gibt es auch Ionen, die durch verbliebenes Restgas (insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf aus der Luft) im Vakuumrezipienten entstehen. Die einzelnen, z. T. in Abstimmung mit ähnlichen Untersuchungen in der Literatur [13, 77] identifizierten Ionengruppen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

m/q	Ion	Bemerkungen (i. Kl.: m/q)
1-3	H_x^+ ($x = 1 \dots 3$)	
6	C^{2+}	selten/kleines Signal
12-16	CH_x^+ ($x = 0 \dots 4$)	Überlagerung möglich durch: CO^+ (14), NH_x^+ (ab 15), O^+ (16) oder kleine Anteile $C_2H_{2x}^{2+}$
17-19	H_xO^+ ($x = 1 \dots 3$)	(Restgas)
20	Ar^{2+}	nur bei reduziertem Gasfluss
24-30	$C_2H_x^+$ ($x = 0 \dots 6$)	Überlagerung möglich durch Restgas: $N_2H_x^+$ (ab 28)
32	O_2^+	(Restgas)
36-44	$C_3H_x^+$ ($x = 0 \dots 8$)	Überlagerung möglich durch Restgas: ArH^+ (41), CO_2^+ (44)
40	Ar^+	Hohlkathodenarbeitsgas
ab 48	$C_4H_x^+$ ($x = 0 \dots 5$)	schwaches Signal, $x > 5$ nicht beobachtet

Tabelle 5.1: Im Argon-Azetylen-Plasma identifizierte Ionen, geordnet nach ihrem Verhältnis Massenzahl/Ladung (m/q)

Variation des Azetylenflusses

Um größtmögliche Umsetzung von Azetylen zu erreichen, muss der interne Arbeitsgasfluss weitestgehend reduziert werden; für die hier vorgestellten Messungen sowie für die Kohlenstoffbeschichtung (Kap. 6) wurde ein Argongasfluss von 15 sccm durch die Hohlkathode gewählt. In Übereinstimmung mit den deutlichsten Ionenenergiesignalen sowie mit den besten Schichteigenschaften wurde der diffuse externe Argonfluss auf Null gesetzt. Der Azetylenfluss betrug zwischen 100 sccm und 1000 sccm.

Während das eingelassene Azetylen ohne Plasma Kammerdrücke zwischen 0,3 Pa und 2 Pa erzeugt, fällt der Druck beim Betrieb der Hohlkathode, obwohl zusätzlich Argon als Arbeitsgas bereitgestellt wird, um fast eine Größenordnung (Abb. 5.10); hier wird die effektive Umsetzung des Reaktivgases (sowie eine hohe Beschichtungsrate) sichtbar. Aufgrund der

5 Anregung von Reaktivgasen im Hohlkathodenplasma

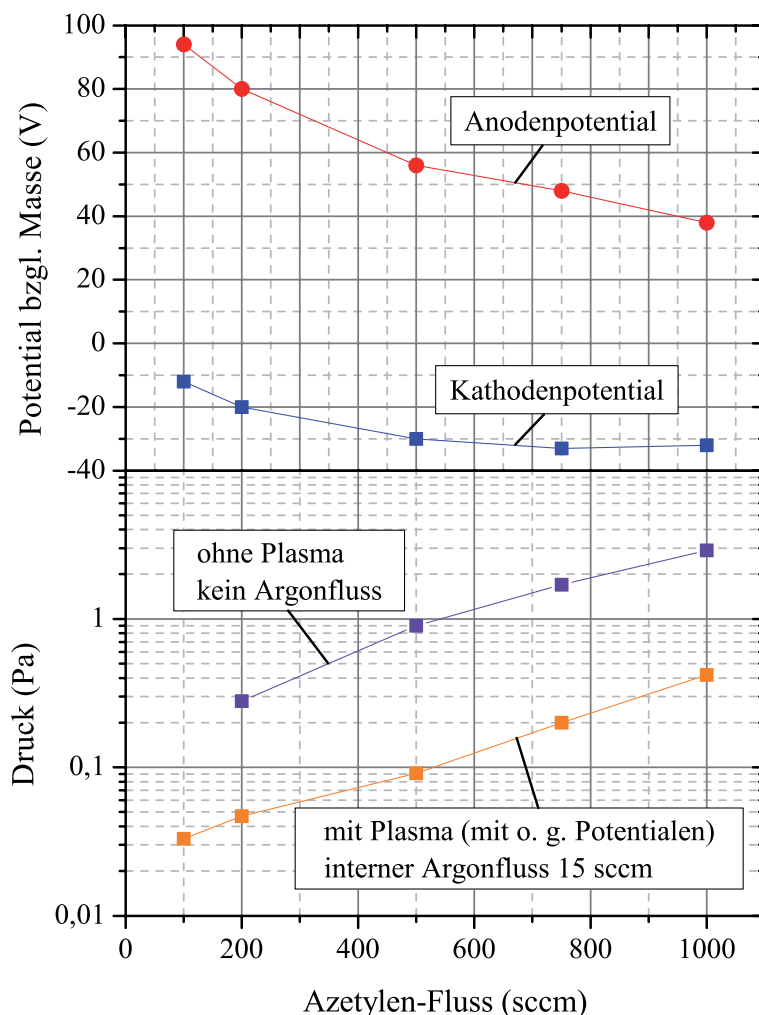


Abbildung 5.10: Kathoden- und Anodenpotential sowie Kammerdruck bei Variation des Azetylenflusses (interner Argonfluss 15 sccm, kein externer Argonfluss, Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A)

Druckzunahme bei Erhöhung des Azetylenflusses sinkt das Anodenpotential stark ab, das Kathodenpotential folgt diesem Verlauf.

Die Energieverteilungen der Ionen (Abb. 5.11) weisen in Analogie zu denen der Stickstoffionen (Abb. 5.6) einen Hauptpeak beim Wert des Plasmapotentials sowie teilweise sehr ausgeprägte hochenergetische Anteile von bis zu 100 eV auf. Dass sich das Plasmapotential hier bzgl. Massepotential scheinbar bei negativen Werten wiederfindet, ist ein Hinweis auf eine leicht versetzte Energieskala des Plasmamonitors. Während dieser Versatz im Falle der Argon-, Stickstoff- und Sauerstoffionen mittels Langmuir-Sondenmessung eingeschätzt und

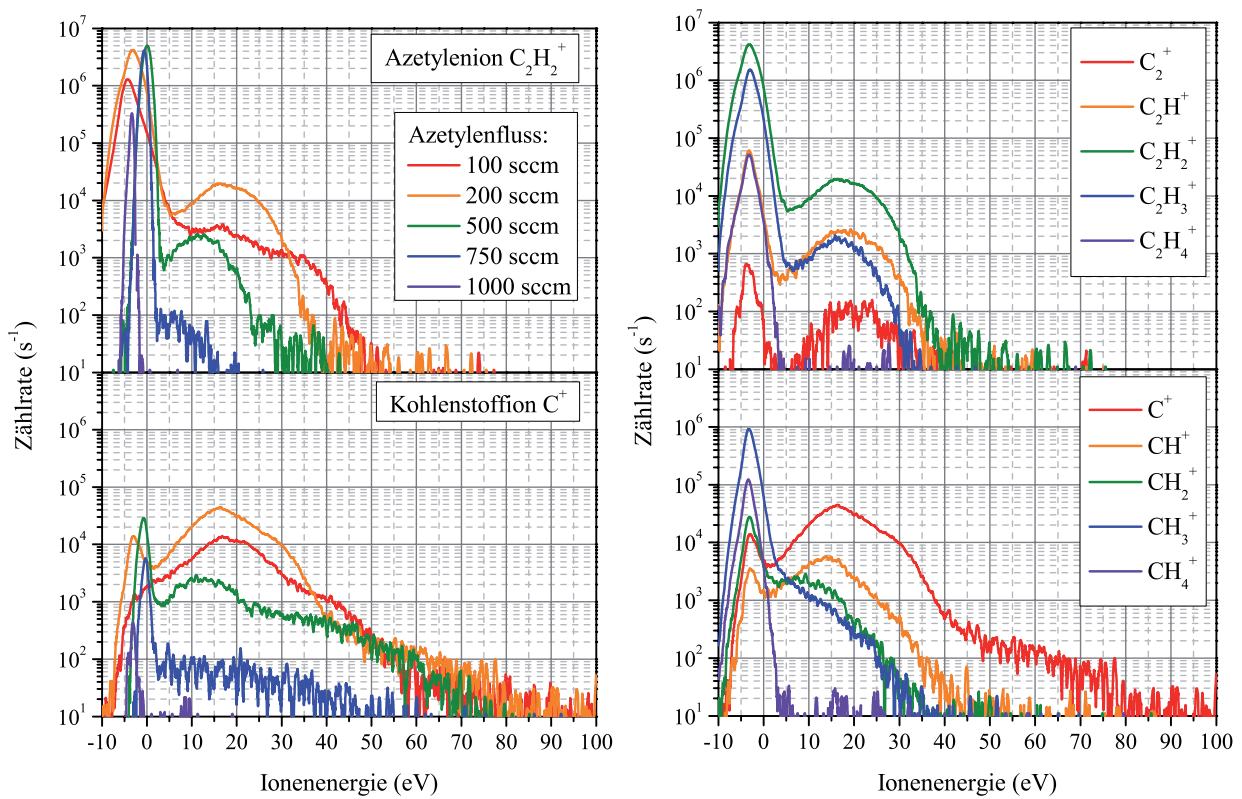


Abbildung 5.11: Energieverteilungen des Kohlenstoff- und des Azetylenions bei Variation des Azetylenflusses (links) sowie ausgewählter Ionenarten beim Azetylenfluss 200 sccm (rechts) unter folgenden Bedingungen: interner Argonfluss 15 sccm, kein externer Argonfluss, Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A; entsprechende Drücke und Potentiale siehe Abb. 5.10; Korrektur des internen Offsets der Energieskalierung im Plasmamonitor nicht möglich

korrigiert werden konnte, war dies bei Azetylen nicht möglich, da die Langmuir-Sonde hier nicht zum Einsatz kommen konnte. Erfahrungswerte aus der Langmuir-Sondenmessung und die in Abb. 5.11 ablesbare Position der Hauptpeaks deuten auf einen Versatz der Größenordnung 10–15 eV hin, der jedoch das physikalische Verständnis der Energieverteilungen nicht weiter einschränkt.

Während der Peak beim Plasmapotential die im Bulkplasma gebildeten oder dort relaxierten Ionen repräsentiert, stammen die hochenergetischen Ionen aus dem anodennahen elektrischen Feld zwischen Plasmapotential im Bulkplasma und dem Anodenpotential, sodass die Energieverteilungen spätestens bei dem Anodenpotential entsprechenden Werten im Rauschen enden. Je kleiner die injizierte Azetylenmenge, desto größer ist der in Anodennähe dissoziierte und ionisierte Anteil; die Energieverteilung für einfach geladene

5 Anregung von Reaktivgasen im Hohlkathodenplasma

Kohlenstoffionen weist beim kleinsten Azetylenfluss von 100 sccm sogar keinen Plasmapotentialpeak auf (Abb. 5.11). Wird der Azetylenfluss erhöht, wird der Peak beim Plasmapotential intensiver, während die Hochenergieanteile abnehmen. Zum einen kann eine größere Gasmenge den Rezipienten füllen, bevor sie ionisiert wird, zum anderen gelangen durch den höheren Druck weniger anodennah generierte Ionen zum 130 cm entfernten Analysator. Der Vergleich zwischen den Kohlenstoffionen und den Azetylenionen (Abb. 5.11) zeigt, dass Letztere auch in hohlkathodenferneren Regionen ionisiert werden können (Ionisierungsenergie nur ca. 11,4 eV) und daher einen ausgeprägteren Peak beim Plasmapotential haben, während für eine nennenswerte Bildung von Kohlenstoffionen als Dissoziationsprodukt die höherenergetischen Strahlelektronen in Kathodennähe nötig sind (Elektronenenergie > 25 eV, vgl. Abb. 5.3). Das Maximum innerhalb der Hochenergieausläufer (hier bei 10–20 eV) kann auf Regionen besonders effektiver Dissoziations- und Ionisationsprozesse hinweisen oder aus Stoßprozessen der Ionen resultieren.

Betrachtet man die Energieverteilungen der verschiedenen Ionenspezies (Abb. 5.11), so fallen zunächst die Azetylenionen $C_2H_2^+$ durch ihr intensivstes Signal auf. Die Signale der Ionen C_2H^+ und C_2^+ , denen jeweils ein oder zwei Wasserstoffatome gegenüber Azetylen fehlen, sind (entsprechend den jeweiligen Wirkungsquerschnitten in Abb. 5.3) wesentlich schwächer, wobei der Plasmapotentialpeak stärker abnimmt als die Hochenergieanteile: die C-H-Bindungen werden insbesondere in Kathodennähe durch Elektronenstöße aufgebrochen. Die Dissoziationsprodukte CH^+ und C^+ haben zwar kleinere Plasmapotentialpeaks, aber intensivere Hochenergieausläufer als C_2H^+ ; die Dreifachbindung $C\equiv C$ kann nur von Strahlelektronen in Kathodennähe aufgebrochen werden. Die Polymerisationsprodukte $C_2H_3^+$ und $C_2H_4^+$ sowie CH_2^+ , CH_3^+ und CH_4^+ hingegen weisen intensive Peaks beim Plasmapotential und nur kleinere Hochenergieanteile auf: sie werden von Dissoziationsprodukten auf dem Weg durch das Plasma zum Analysator gebildet; dabei verlieren sie einen Teil der kinetischen Energie der Ausgangsspezies oder stammen von bereits relaxierten Ionen ab. Es kann zusammengefasst werden, dass die Signalstärke der einzelnen Ionenspezies vom Ort ihrer Bildung und vom Gleichgewicht zwischen Dissoziation und Polymerisation abhängt.

6 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD

Dieses Kapitel schließt die vorliegende Dissertation mit der Vorstellung eines Anwendungsgebietes der magnetfeldgestützten Hohlkathoden-Bogenentladung ab. Die Hohlkathode wurde als Plasmaquelle sowohl zur Substratvorbehandlung als auch zur Beschichtung mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD genutzt; letzterer Prozess unter Verwendung der magnetfeldgestützten Hohlkathoden-Plasmaquelle wurde im Rahmen dieser Dissertation neu entwickelt. Eigenschaften, Struktur und Zusammensetzung der abgeschiedenen a-C:H-Schichten werden analysiert und in das Spektrum verschiedener a-C:H-Typen eingeordnet.

6.1 Eigenschaften und Einsatzgebiete kohlenstoffbasierter Schichten

Kohlenstoffbasierte Schichten sind in verschiedenen Bereichen von zunehmender Bedeutung. Besonders intensiv werden sie als tribologische Schichten (Kratzschutz, Verminderung der Reibung) bereits genutzt [78] und weiter erforscht [62,79,80], wobei neben dem Reibkoeffizienten die Schichthärte einen der am häufigsten verglichenen Schlüsselparameter darstellt. Weitere Anwendungen liegen in der biokompatiblen Beschichtung z. B. von Implantaten [81–83] sowie in Form eines transparenten Polymers z. B. als Antireflexschicht [84]. Zur Abscheidung kohlenstoffbasierter Schichten kommen unterschiedliche Prozesse zum Einsatz. Industriestandard sind PECVD-Prozesse, bei denen das Plasma durch ein elektrisches Wechselfeld der Frequenz 13,56 MHz (Radiofrequenz, RF-PECVD) angeregt und darin ein Monomergas (sog. Precursor) wie z. B. Azetylen oder Methan umgesetzt wird; hier werden Beschichtungsraten bis zu wenigen 10 nm/min und Härten bis ca. 25 GPa er-

6 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD

reicht [84,85]. Die Anregung des Plasmas geschieht mitunter auch durch Mittelfrequenzpulse [86] oder Elektron-Zyklotron-Resonanz (ECR) [87], wobei erhöhte Beschichtungsraten und zumindest unter Laborbedingungen Härten von bis zu 60 GPa (ECR [88]) erreicht werden konnten. Weiterhin werden Kohlenstoffschichten durch Magnetronspütern (niedrige Beschichtungsraten ähnlich zu RF-PECVD, leicht erhöhte Härten) [79, 89], thermische Bogenplasmen (extrem hohe Beschichtungsraten bis zu einigen $\mu\text{m}/\text{min}$, aber limitierte Härten bis 14 GPa) [90], Arc-Verdampfen oder Laser-Arc-Verdampfen (sehr hohe Härten) [80, 91] erzeugt.

Kristalliner Kohlenstoff kann in den Modifikationen Diamant und Graphit auftreten. Im Diamantgitter werden die Kohlenstoffatome durch sp^3 -hybridisierte Orbitale gebunden, sodass jedes Kohlenstoffatom mit vier weiteren Atomen durch starke kovalente Bindung (Bindungsenergie ca. 7 eV) verbunden ist. Im Graphitgitter herrschen hingegen sp^2 -Bindungen vor, die innerhalb einer Gitterebene ein Kohlenstoffatom mit drei weiteren Atomen verbinden (Bindungsenergie ebenfalls ca. 7 eV) und zwischen den Ebenen eine schwache Bindung (0,86 eV) erzeugen [62]. In amorphem Kohlenstoff (a-C) liegen Mischungen aus sp^2 - und sp^3 -Bindungen vor, die dementsprechend die Eigenschaften des Materials bestimmen. Wird zusätzlich Wasserstoff eingebaut (a-C:H), so geht dieser ebenfalls sp^2 - und sp^3 -Bindungen mit Kohlenstoff ein; dazu kommen Wasserstoffbrückenbindungen sowie van-der-Waals-Bindungen zwischen den Wasserstoffatomen, die dem Material eine höhere Duktilität verleihen [62].

Bei der a-C:H-Beschichtung sind die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen sowie die Substrattemperatur von besonderer Bedeutung, um das sp^3/sp^2 -Verhältnis einzustellen; meist besteht das Ziel in der Maximierung dieses Verhältnisses, um diamantartigen Eigenschaften wie hoher Härte näherzukommen. Bei PECVD-Prozessen trifft eine ganze Reihe unterschiedlicher Neutralteilchen und Ionen auf das Substrat, über die beispielsweise das Massenspektrum in Abb. 5.9 Auskunft gibt. Neutrale Spezies reagieren hauptsächlich an der Oberfläche, während Ionen – insbesondere die leichten Wasserstoffionen – durch höhere Energie die Möglichkeit haben, wenige Nanometer in die Schicht einzudringen [59]. Wird eine Biasspannung an das Substrat angelegt, so treffen die Ionen mit höherer Energie auf. Wasserstoffionen können tiefer eindringen, gebundene Wasserstoffatome abspalten und mit ihnen als Wasserstoffmolekül wieder austreten [92]; diese sog. Exodiffusion von Wasserstoff wird zudem durch hohe Substrattemperaturen (oberhalb 300°C) begünstigt. Daher sinkt der Wasserstoffgehalt einer a-C:H-Schicht mit höherer Biasspannung und Substrattemperatur [59, 62]. Sowohl die Wasserstoff-Exodiffusion als auch das Relaxieren von

6.1 Eigenschaften und Einsatzgebiete kohlenstoffbasierter Schichten

sp^3 -Bindungen zu sp^2 -Bindungen bei hohen Substrattemperaturen begünstigen zusätzlich die Ausbildung graphitartiger Schichten [62]. Zur Abscheidung diamantartiger Schichten gilt es daher, die Substrattemperaturen möglichst auf niedrigem Niveau zu halten.

Hinsichtlich der Biasspannung wird in der Literatur vielfach ein Optimum benannt, wenn damit eine Ionenenergie von 100 eV pro eintreffendes Kohlenstoffteilchen (Atom, Ion) erreicht wird [59, 88]; damit variiert die einzustellende Biasspannung je nach Verhältnis aus eintreffenden Neutralteilchen und Ionen sowie Zusammensetzung der eintreffenden Teilchen. Das Phänomen der optimalen Biasspannung wird mit dem Modell der Subplantation (low energy subsurface implantation) erklärt [59]. Eintreffende Kohlenstoffionen dringen mit einer Reichweite weniger Nanometer in die Schicht ein und werden durch elastische Stöße mit den Schichtatomen gestoppt. Am Ort ihres Verbleibens ergibt sich durch das zusätzliche Teilchen eine metastabile Dichteerhöhung, der vorzugsweise die Bildung von sp^3 -Bindungen, die weniger Volumen als sp^2 -Bindungen einnehmen, folgt. Ist die Energie der Ionen zu klein, dringen sie nicht genügend tief in die Schicht ein und bilden energetisch günstigere sp^2 -Bindungen an der Oberfläche aus. Zu großen Ionenenergien hin sinkt wiederum der Wechselwirkungsquerschnitt mit den Schichtatomen, sodass die Ionen tiefer eindringen und vorrangig die Schicht erwärmen, wodurch die Überschussdichten zu sp^2 -Bindungen relaxieren.

Durch die Effekte der genannten Mechanismen werden amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten in vier Gruppen eingeteilt [59, 61, 62, 93]:

- a-C:H-Schichten mit hohen Wasserstoffkonzentrationen (40–60%) weisen einen sehr hohen Anteil an sp^3 -Bindungen (bis 70%) auf, die aber vorwiegend mit Wasserstoffatomen besetzt sind. Diese Schichten zeigen Polymercharakter, sind weich (Härte unter 10 GPa) und duktil und werden bei niedrigen Biasspannungen abgeschieden.
- a-C:H-Schichten mit mittleren Wasserstoffkonzentrationen (20–40%) weisen insgesamt weniger sp^3 -Bindungen auf (Größenordnung 40%), diese verbinden aber zu einem größeren Teil Kohlenstoffatome untereinander. Diese Schichten sind härter (10–30 GPa) und werden bei mittleren Biasspannungen (Größenordnung 100 V) gebildet.
- a-C:H-Schichten mit niedrigem Wasserstoffgehalt (unter 20%) und hohem sp^2 -Gehalt (über 90%) haben graphitähnliche Eigenschaften mit Härten unter 10 GPa und sind die Folge hoher Biasspannungen und/oder Substrattemperaturen.
- ta-C:H-Schichten (t: tetraedrische Struktur) mit mittlerem Wasserstoffgehalt, hohem sp^3 -Gehalt und Härten bis 60 GPa (mittels ECR-PECVD in [88])

6 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD

Abgesehen von diesen genannten Gruppen werden durch o. g. Prozesse wie Sputtern oder Arc-Verdampfen auch wasserstofffreie Schichten hergestellt, die durch das Fehlen von Wasserstoff das Potential höherer Härte, aber auch größere Probleme z. B. bei der Schichthafung aufweisen. Im PECVD-Bereich, in dem man um wasserstoffhaltige Precursoren nicht herumkommt, wird überwiegend die zweite genannte a-C:H-Gruppe mit maximaler Härte angestrebt.

6.2 Vorgehensweise und Abscheideparameter

Der Versuchsaufbau für die a-C:H-Abscheidung ist bereits in Kapitel 3.1 erklärt worden. Die Eigenschaften des beschichtenden Azetylenplasmas sind in Kapitel 5.5.3 zu finden. Zur Beschichtung wurden als Substrate Edelstahlbleche (X5CrNi18-10 IIIId), Objektträgerglas sowie Siliziumwaferstücke (n-dotiert, $10\ \Omega\text{cm}$) auf dem Substrathalter in Höhe der Hohlkathodenachse direkt gegenüber von der Hohlkathodenmündung angebracht. Der Abstand der Substrate von der Hohlkathodenmündung betrug 30 cm (ohne Titan-Unterschicht, ohne Substratkühlung) bzw. 42 cm (mit Titan-Unterschicht, Probenhalter wassergekühlt). In Tabelle 6.1 sind Parameter und Reihenfolge der Beschichtungsschritte aufgelistet. Hohlkathodenstrom und Spulenstrom betragen stets 100 A und 20 A, der interne Gasfluss lag bei 20 sccm (Plasmavorbehandlung) bzw. 15 sccm (PECVD). Während der Beschichtung wurden je nach Azetylenfluss Leistungen von 8–10 kW (ohne externes diffuses Argon, vgl. Elektrodenpotentiale in Abb. 5.10), 6–7 kW (externer Argonfluss 85 sccm, vgl. Elektrodenpotentiale für 15 sccm in Abb. 5.8) sowie 5 kW (externer Argonfluss 285 sccm) in die Hohlkathodenentladung eingespeist.

In den ersten Versuchen wurde ohne Titan-Unterschicht sowie ohne Substratkühlung gearbeitet. Die Substrattemperatur am Prozessende lag stets über 300°C . Die so abgeschiedenen Schichten wiesen hauptsächlich eine schwarz-graue Färbung und eine mangelnde Haftung auf den Edelstahlsubstraten auf, während sie auf Glas und Silizium gut hielten. Daraufhin wurde eine massive wassergekühlte Kupferplatte als Substrathalter verwendet sowie ein Sputtermagnetron eingesetzt, um eine haftvermittelnde Titan-Unterschicht aufzubringen. Aufgrund von dessen Schräglage bezüglich der Substrate (Abb. 3.1(b)) verringerte sich die Beschichtungsrate von unten (25 nm/min) nach oben (12 nm/min); um überall eine Unterschichtdicke von mindestens 100 nm zu gewährleisten, wurde eine Sputterdauer von acht Minuten festgelegt. Mit dieser Unterschicht konnte auf Edelstahl und auf Silizium eine wesentlich bessere Haftung der a-C:H-Schichten erreicht werden, während sie auf Glas

6.3 Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten

Schritt	Prozessparameter	Bemerkungen
1. Plasma- vorbehandlung (3 Minuten)	Hohlkathode: interner Gasfluss 20 sccm (Ar) Kammer: 80 sccm Argon diffus Kammerdruck: 0,3 Pa negatives Substratbias: 200 V	Entfernung von Oberflächen- verunreinigungen
2. Aufsputtern der Titan- unterschicht (8 Minuten)	Magnetron: 2 kW/420 V/5 A Pulsdauer: 15 μ s, Pulspause: 5 μ s Kammerdruck: 0,2 Pa negatives Substratbias: 50 V	nicht bei allen Proben; Schichtdicke: 100–200 nm (ohne Hohlkathode)
3. PECVD der a-C:H-Schicht (1 Minute)	Hohlkathode: interner Gasfluss 15 sccm (Ar) Argon diffus/Azetylenfluss/Kammerdruck: 0 sccm/100–1000 sccm/0,05–0,3 Pa 85 sccm/100–1000 sccm/0,3–0,7 Pa 285 sccm/200 sccm/0,9 Pa negatives Substratbias: 0–200 V	Prozesseigenschaften siehe Text

Tabelle 6.1: Parameter zur a-C:H-Beschichtung

nicht mehr hielten. Als Ursache für letzteres Verhalten wird eine ungünstige Kombination aus Zugspannung der Titanschicht auf Glas und Druckspannung der a-C:H-Schicht auf Titan vermutet. Die erzielten Schichten wiesen je nach Schichtdicke ausgeprägte Interferenzfarben und somit eine gewisse Transparenz auf, die nicht näher quantifiziert wurde. Da auf den isolierenden Glassubstraten auch die Biasspannung nicht wirksam war, werden im Folgenden nur die Eigenschaften der Schichten auf den Edelstahl- und Siliziumsubstraten vorgestellt.

6.3 Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten

6.3.1 Schichtdicke

Die erzielten Beschichtungsraten sind in Abb. 6.1 gezeigt; da die Beschichtungen genau eine Minute dauerten, entsprechen diese Beschichtungsraten in nm/min auch den Schichtdicken in nm, die mit dem Profilometer gemessen wurden. Der Unterschied zwischen den Raten in 30 cm und 42 cm Entfernung von der Hohlkathode skaliert mit $1/r^2$ (r : Abstand Hohlkathode-Substrat). Die Beschichtungsraten steigen darüber hinaus linear mit dem eingelassenen Azetylenfluss; dies zeigt, dass der Precursor bis zum hier höchstmöglichen Gasfluss von 1000 sccm effizient umgesetzt wird. Im Vergleich zu den in Kapitel 6.1 genannten

6 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD

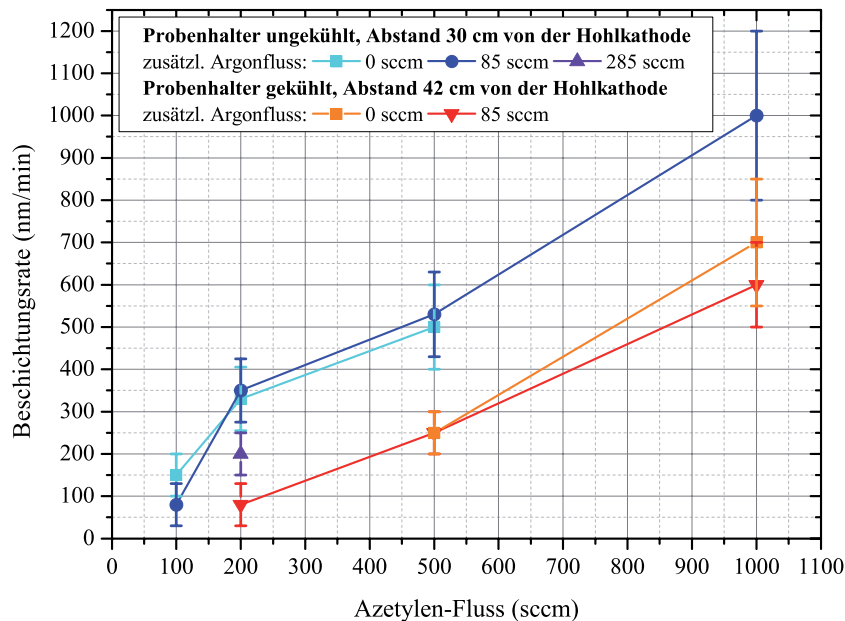


Abbildung 6.1: Beschichtungsrate in Abhängigkeit von den externen Gasflüssen (Entladungsstrom 100 A, Spulenstrom 20 A, interner Argonfluss stets 15 sccm, Biasspannung 50 V)

Beschichtungsmethoden wurden sehr hohe Raten von 100–1000 nm/min realisiert. Es wurden auch vereinzelte Beschichtungen längerer Dauer (4–10 Minuten) durchgeführt, wobei Schichtdicken zwischen 1 und 3,5 μm erzielt wurden. Die eingetragenen Fehlerbalken resultieren aus der Streuung der gemessenen Schichtdicken, die auf die Oberflächenrauheit (insbesondere auf Edelstahl), den Gradienten der Titan-Unterschicht, Schwankungen der a-C:H-Schichtdicke selbst sowie auf Messungenauigkeiten des Profilometers zurückgehen.

6.3.2 Härte

In Abb. 6.2 ist die Härte der a-C:H-Schichten gezeigt; der Elastizitätsmodul war stets um den Faktor 7–8 höher und wird hier nicht extra dargestellt. Die bei konstanter Biasspannung von 50 V ermittelte Härte zeigt keine klare Abhängigkeit vom Azetylenfluss, während das diffuse Einlassen zusätzlichen Argons die Härte tendenziell mindert. Der erhöhte Beschuss durch die schweren Argonionen wirkt sich hier nachteilig auf die Ausbildung diamantartiger Schichtstrukturen aus. Die höchste Härte wurde ohne Zusatzargon gemessen. Die Substratkühlung brachte eine deutliche Erhöhung der Härte; das Substratmaterial (Edelstahl, Silizium) wirkte sich nicht auf die Härte aus.

6.3 Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten

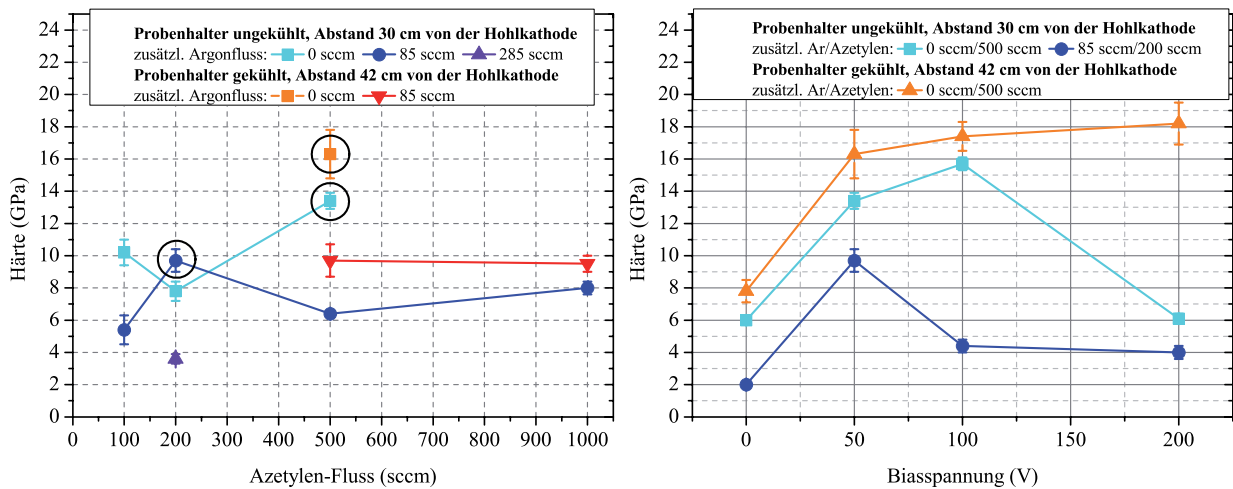


Abbildung 6.2: Abhängigkeit der Schichthärte vom Azetylenfluss (links; Biasspannung konstant 50 V) sowie von der Biasspannung (rechts); die Kreise im linken Graphen geben die Ausgangspunkte der rechts gezeigten Variation der Biasspannung an. Entladungsparameter wie in Abb. 6.1.

Bei ausgewählten Gaszusammensetzungen wurde die Biasspannung variiert (Abb. 6.2). Ohne Substratkühlung ergibt sich ein Härtemaximum, das bei 500 sccm Azetylen und ohne Zusatzargon bei 100 V liegt und sich bei kleinerem Azetylenfluss sowie bei Hinzunahme zusätzlichen Argons zu einer niedrigeren Biasspannung verlagert. Die Wirkung der Ionenenergie bei der Schichtbildung wird je nach Argonpartialdruck von einer biasabhängigen, durch Ionenstoß-Impulseintrag induzierten Substraterwärmung überlagert. Während die Substrattemperatur am Prozessende im Fall ohne Zusatzargon je nach Biasspannung zwischen 300°C und 500°C lag (annähernd linearer Zusammenhang zwischen Substrattemperatur und Biasspannung), ergaben sich bei Hinzunahme extern eingelassenen Argons jeweils um ca. 50°C höhere Werte. Bei Prozessendtemperaturen über 400°C, die mit Zusatzargon folglich schon bei kleinerer Biasspannung als im Fall ohne Zusatzargon erreicht wurden, wurden nur noch niedrige Schichthärten erzielt.

Bei Kühlung der Substrate ergibt sich ein anderer Härteverlauf (orange in Abb. 6.2): hier steigt die Härte kontinuierlich mit der Biasspannung an. Die zusätzlich dissipierte Biasleistung wird hier durch die Substratkühlung abtransportiert, außerdem wird durch den größeren Abstand von der Kathode weniger Wärme eingetragen. Als Prozessendtemperaturen wurden je nach Biasspannung lediglich 150°C (0 V) bis 290°C (200 V) gemessen. Die höchste Härte in dieser Versuchsreihe wurde beim Azetylenfluss von 500 sccm, ohne Zusatzargon und bei einer Biasspannung von 200 V erreicht und beträgt $(18,2 \pm 1,3)$ GPa.

6.3.3 Morphologie

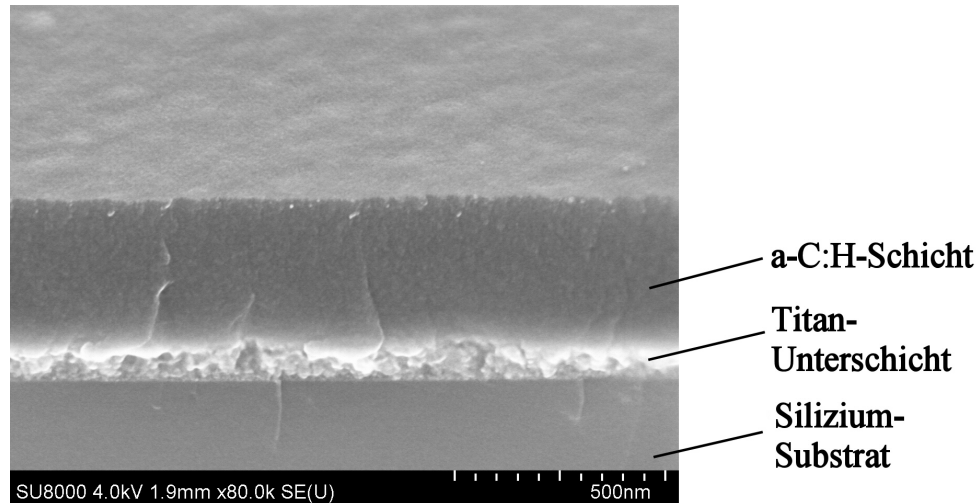


Abbildung 6.3: REM-Aufnahme der härtesten Schicht (kein Zusatzargon, Azetylenfluss 500 sccm, Biasspannung 200 V, mit Substratkühlung)

Die auf Silizium aufgebrachte a-C:H-Schicht höchster Härte wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abb. 6.3). Die Schicht weist eine sehr glatte Oberfläche und ein dichtes Gefüge auf. Die Titan-Unterschicht (ca. 150 nm) sowie die a-C:H-Deckschicht (ca. 250 nm) sind deutlich voneinander zu unterscheiden.

6.3.4 Schichtzusammensetzung

GDOES

Die Schichtzusammensetzung wurde am FEP mittels GDOES ermittelt. Neben der härtesten Probe wurde eine Probe untersucht, bei der bei sonst gleichen Bedingungen keine Biasspannung an das Substrat angelegt wurde (orange im rechten Graphen von Abb. 6.2: kein Zusatzargon, Azetylenfluss 500 sccm, Biasspannung 200 V bzw. 0 V). Dafür wurden die beschichteten Edelstahlsubstrate verwendet. Die Schichten wiesen eine ausreichende Leitfähigkeit für das Zünden der Glimmentladung auf, was auf einen signifikanten Anteil an sp^2 -Bindungen hinweist. Die aus der berechneten Sputtertiefe ermittelten Schichtdicken stimmen gut mit denen überein, die mit dem Profilometer ermittelt wurden (Kap. 6.3.1). Die Proben waren mit einer Unterschicht von ca. 150 nm Titan und einer Deckschicht von ca. 250 nm a-C:H beschichtet.

6.3 Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten

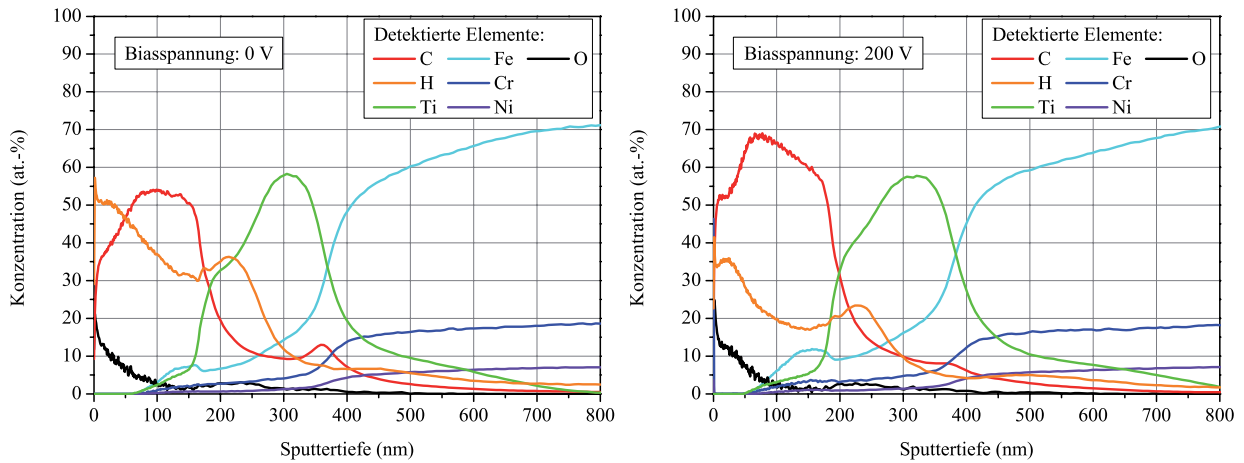


Abbildung 6.4: Tiefenaufgelöste Schichtzusammensetzung aus GDOES für die bei den Biasspannungen 0 V und 200 V gekühlt beschichteten Edelstahlsubstrate (kein Zusatzargon, Azetylenfluss 500 sccm)

In beiden Proben sind auf den oberen 50–100 nm Anteile von Sauerstoff zu detektieren und weisen auf Nachoxidation der Schicht an Luft hin. Das Wasserstoffsignal verläuft parallel dazu (Abb. 6.4), was auf eventuelle Wassereinlagerung an Luft zurückgeführt werden kann, aber nicht direkt aus dem Beschichtungsprozess stammen muss. Darunter wird die a-C:H-Schicht mit den jeweiligen Wasserstoff- und Kohlenstoffanteilen sowie mit etwa 10% Fremdelementen vor allem aus dem Substrat- und Unterschichtmaterial detektiert. Während die ohne Bias abgeschiedene Schicht eine Wasserstoffkonzentration von 35% aufweist (bezogen auf reines a-C:H 40%), verringert sich dieser Anteil bei Anwendung der Biasspannung auf 20% (25%).

An der Grenzfläche zwischen Unterschicht und a-C:H-Schicht finden sich Ansammlungen von Wasserstoff, was mit dem in Kap. 6.1 erläuterten Verhalten der Wasserstoffionen in Verbindung gebracht werden kann. Diese können während des PECVD-Schritts am weitesten in die vorhandene Schicht eindringen und beispielsweise, wie bereits erläutert, mit anderen gebundenen Wasserstoffatomen reagieren und anschließend als Wasserstoffmolekül die Schicht verlassen. Zu Beginn des PECVD-Prozesses finden die eindringenden Wasserstoffionen jedoch die wasserstofffreie Titanschicht vor und lagern sich ein.

An der Grenzfläche zwischen Substrat und Unterschicht zeigt sich eine Kohlenstoff-Ansammlung, und auch in der gesamten Unterschicht wird eine Kohlenstoffkonzentration von ca. 10% gemessen. Dies ist zum einen auf Kohlenstoffredeposition während der Plasma-vorbehandlung zurückzuführen: der bereits mit Kohlenstoff belegte Substrathalter wird

6 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD

ebenfalls dem Sputterätzen unterzogen, wobei sich ein Teil der entfernten Atome auf dem Substrat abscheidet. Zum anderen werden Kohlenstoffablagerungen auf dem Titan-Sputtertarget (trotz des vorangehenden Freisputterns des Targets) insbesondere zu Beginn des Sputterprozesses abgestäubt und schlagen sich auf dem Substrat nieder.

Die Konzentrationen der Edelmetalle steigen bereits in der Unterschicht langsam an und gehen im Substratbereich schnell Richtung 100% (in Summe). Die scheinbare Ansammlung von Eisen zwischen Unterschicht und Kohlenstoffschicht ist hingegen ein Artefakt aus der Quantifizierung der Konzentration aus dem optischen Signal aufgrund des großen Sputterratenunterschiedes zwischen Titan und a-C:H.

ERDA und RBS

Neben GDOES wurde die Schichtzusammensetzung mittels ERDA und RBS am HZDR untersucht. Im Gegensatz zu den bei GDOES verwendeten Edelstahlsubstraten kamen hier beschichtete Siliziumwaferstücke zum Einsatz. Neben den beiden mit GDOES charakterisierten Schichtsystemen wird hier zusätzlich die Zusammensetzung der Schicht, die ohne Substratkühlung mit hoher Biasspannung abgeschieden wurde und an der eine niedrige Schichthärte bestimmt wurde, vorgestellt (hellblau im rechten Graphen von Abb. 6.2, Biasspannung 200 V).

Während die Zusammensetzung der a-C:H-Schichten gut bestimmt werden konnte, gelang es nicht, eine einheitliche Energiekalibrierung für den großen Atommassenbereich von Wasserstoff über Kohlenstoff und Titan bis Tantal über die Gesamtschichtdicke hinweg zu finden, sodass keine verlässlichen Tiefenprofile der Zusammensetzung erstellt werden konnten. Das beste Tiefenprofil ist in Abb. 6.5 zu sehen. Die ERDA/RBS-Auswertung ergab die Zusammensetzung als Funktion der Atomflächendichte (at/cm^2), die mittels Dichte, Zusammensetzung und Atommassen in eine Tiefe (z. B. nm) umgerechnet werden konnte. Im vorliegenden Fall wurde für die a-C:H-Schicht eine Dichte von $1,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ [94] und die hier ermittelte Zusammensetzung aus Kohlenstoff und Wasserstoff angenommen. Für die Unterschicht wurde unter Vernachlässigung etwaiger Verunreinigungen die Dichte von Titan ($4,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ [31]) eingesetzt.

Die Dicken der einzelnen Schichten stimmten gut mit den vorherigen Messwerten überein. Der Titananteil im Bereich der Unterschicht ist vermutlich höher (Unsicherheiten bei der Auswertung der ERDA/RBS-Spektren), darüber hinaus sind kleine Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile durch entsprechende Belegung des zerstäubten Titantargets denkbar. Am Übergang von der Titanschicht ins Siliziumsubstrat weist ein kleiner Sauerstoffpeak von

6.3 Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten

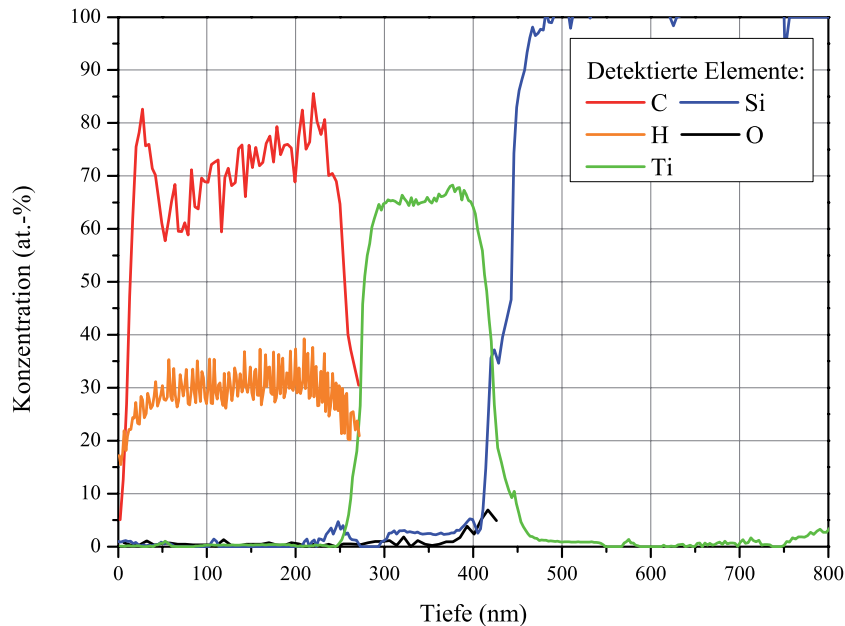


Abbildung 6.5: Aus ERDA/RBS-Analysen gewonnene tiefenaufgelöste Schichtzusammensetzung der härtesten Schicht (vgl. rechter Graph in Abb. 6.4). Der Verlauf des Kohlenstoff- sowie des Wasserstoffanteils konnte über den Übergang zur Titanschicht hinweg nicht dargestellt werden, da hier durch Unsicherheiten beim Anfitzen der Spektren Artefakte wie z. B. weit über Konzentrationen von 100% hinaus ragende Peaks entstanden. Aufgrund dessen erreicht die Summe der Konzentrationen in der Titanschicht nicht 100%.

ca. 7 at.-% auf beim Plasmaätzen nicht vollständig entfernte Reste der Oxidschicht auf dem Siliziumwafer hin.

Neben dem Sauerstoff tritt auch das Kathodenmaterial Tantal als kleine Verunreinigung in der a-C:H-Schicht auf. In allen untersuchten Schichten ist ca. 0,1 at.-% Tantal in homogener Verteilung enthalten, das von der heißen Kathode im Betrieb durch Abdampfen und Sputtern freigesetzt wird. Bei einer Dichte von $16,7 \text{ g/cm}^3$ [31] entspräche dies bei einer hypothetischen Abscheidung einer reinen Tantalschicht einer Beschichtungsrate von etwa $0,6 \text{ nm/min}$. Bei einer a-C:H-Schicht, die bei höherem Kammerdruck abgeschieden wurde (diffuser zusätzlicher Einlass von 85 sccm Argon, Kammerdruck 0,4 Pa) und ebenfalls einer ERDA/RBS-Untersuchung unterzogen wurde, liegt die Verunreinigung eine ganze Größenordnung niedriger (0,01%). Am Übergang zwischen der Titan-Unterschicht und der a-C:H-Schicht wurde wiederum bis zu 1% Tantal detektiert, das beim Zünden der Hohlkathoden-Bogenentladung durch den rotierenden lokalisierten Bogenspot (siehe Kap.

6 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD

3.2) von der Kathodeninnenfläche abgetragen wird. Während diese Kontamination beim Hohlkathoden-gestützten Plasmaätzen sofort wieder entfernt wird, wird sie im PECVD-Schritt in die Schicht eingebaut.

Probe/Bias/Kühlung	Wasserstoffgehalt (at.-%)	
	GDOES	ERDA/RBS
(a)/0 V/gekühlt	40 ± 5	42 ± 2
(b)/200 V/gekühlt	25 ± 5	31 ± 2
(c)/200 V/ungekühlt	nicht bestimmt	18 ± 2

Tabelle 6.2: Wasserstoffkonzentrationen der mittels ERDA/RBS untersuchten Proben

Die mittels GDOES und ERDA/RBS bestimmten Wasserstoffkonzentrationen (bzgl. reine a-C:H-Schicht ohne Verunreinigungen, Tab. 6.2) zeigen gute Übereinstimmung. Niedrigere Wasserstoffkonzentrationen speziell in der vorliegenden Kohlenstoffmatrix konnten mittels GDOES nicht quantifiziert werden: Das ohnehin sehr kleine Emissionssignal von Wasserstoff wurde durch das in diesem Sonderfall äußerst langsame Abtragen der Schicht während der GDOES-Analyse zusätzlich verringert, da die Sputterrate von Kohlenstoff besonders niedrig ist [59]. Daher fiel das (in der Auswertung abgezogene) Untergrundrauschen im Vergleich zum Signal zu hoch aus, zumal die verwendete Auswertemethode für Wasserstoffdetektion in Matrizen mit höherer Sputterrate entwickelt worden war.

6.3.5 Bindungsarten

Ausgewählte Proben wurden mittels Raman-Spektroskopie untersucht, wozu die auf Silizium abgeschiedenen Schichten herangezogen wurden. In Abb. 6.6 ist deutlich zu sehen, dass der Untergrund desto höher ist, je mehr Wasserstoff die a-C:H-Schichten enthalten. Nach Abzug des Untergrunds und Normierung des Signals sind die D- und G-Peaks sowie deren Ausprägung besser vergleichbar. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich bei zunehmendem sp^3 -Gehalt der G-Peak zu kleineren Wellenzahlen und das Verhältnis der beiden Peakflächen I_D/I_G zu kleineren Werten verschieben, bis der D-Peak bei überwiegendem sp^3 -Anteil nicht mehr auftritt [59, 61]. Daher kann aus Abb. 6.6 geschlossen werden, dass der sp^3 -Anteil bei der ungekühlten Probe am niedrigsten und bei der gekühlten Probe ohne Biasspannung am höchsten ist. Der Vergleich mit den Ergebnissen aus Kap. 6.3.4 zeigt, dass die Probe mit dem höchsten Wasserstoffgehalt auch die meisten sp^3 -Bindungen aufweist, da die Wasserstoffatome bevorzugt durch diese an Kohlenstoffatome gebunden

6.3 Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten

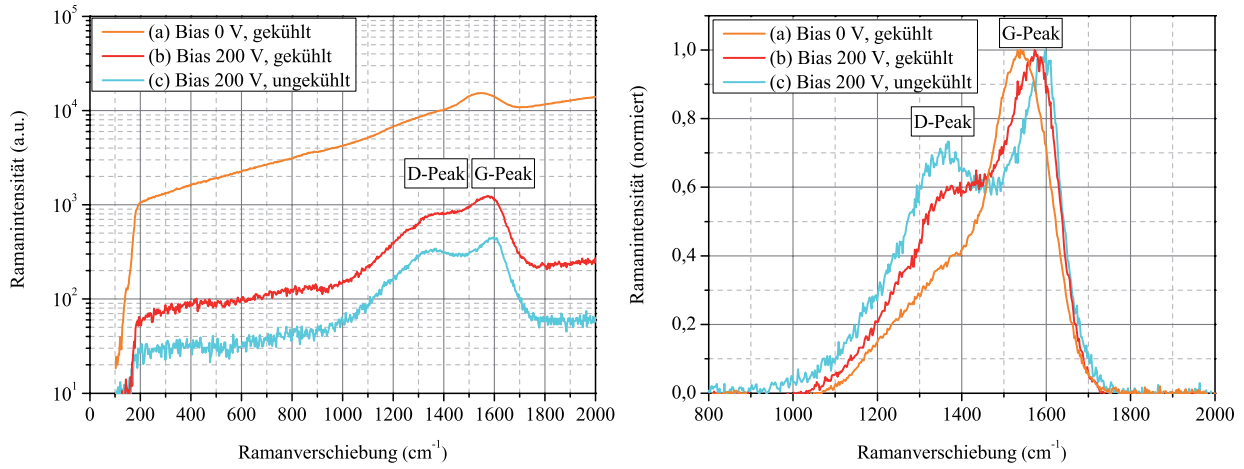


Abbildung 6.6: Gemessene sowie basislinienkorrigierte und normierte Raman-Spektren der drei Proben aus Tab. 6.2 (kein Zusatzargon, Azetylenfluss 500 sccm)

werden (Kap. 6.1). In der ungekühlten Probe haben sich hingegen vorwiegend sp^2 -Orbitale gebildet. In Tab. 6.3 werden die aus den Raman-Spektren extrahierten Parameter zusammengefasst und durch Vergleich mit der Literatur aus der G-Peak-Position sowie aus dem Peakflächenverhältnis abgeschätzte sp^3 -Anteile angegeben [59, 61].

Probe/Bias/ Kühlung	Peakpositionen		I_D/I_G	sp^3 -Gehalt (%)		
	D-Peak (cm ⁻¹)	G-Peak (cm ⁻¹)		aus dem G-Peak	aus I_D/I_G	approximativ
(a)/0 V/gekühlt	1371	1547	0,8	30–45	35–50	40 ± 10
(b)/200 V/gek.	1399	1578	2,1	20–30	20–30	25 ± 5
(c)/200 V/ungek.	1388	1593	3,4	<20–25	<20–25	20 ± 5

Tabelle 6.3: Parameter aus den Raman-Spektren, vgl. Abb. 6.6

6.3.6 Zusammenstellung und Einordnung

Tabelle 6.4 zeigt, dass in den Beschichtungsexperimenten die drei Typen von a-C:H-Schichten aus Kap. 6.1 (außer ta-C:H) abgeschieden sowie die dort beschriebenen Einflüsse von Substrattemperatur und Biasspannung reproduziert wurden: Während Probe (a) mit hohem Wasserstoff- und sp^3 -Anteil der ersten Gruppe der polymerartigen Schichten zuzuordnen ist (keine Biasspannung), gehört Probe (c) mit den jeweiligen niedrigen Anteilen zu den graphitartigen Schichten (zu hohe Substrattemperatur, hohe Biasspannung). Es

6 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten mittels Hohlkathoden-Bogen-PECVD

fällt auf, dass die Konzentrationen von Wasserstoff und die sp^3 -Anteile miteinander korrelieren: die sp^3 -Bindungen, die die Wasserstoffatome an Kohlenstoff binden, dominieren den sp^3 -Anteil in der Schicht. Probe (b), die in der Kombination von hoher Biasspannung und Substratkühlung abgeschieden wurde, entspricht mit mittleren Wasserstoff- und sp^3 -Gehalten sowie mit der höchsten hier erreichten Härte der für die meisten Anwendungen angestrebten Gruppe, die mitunter als die der diamantähnlichen Kohlenstoffschichten (DLC, diamond-like carbon) bezeichnet wird; da jedoch der DLC-Begriff für sehr verschiedene Schichten und in unterschiedlichen Zusammenhängen gebraucht wird, wird in dieser Arbeit korrekterweise der Begriff a-C:H-Schichten (in den jeweiligen Erscheinungsformen) verwendet. Neben den hier ausführlich charakterisierten Schichten der Dicke einiger 100 nm konnten auch Schichten im μm -Dickenbereich abgeschieden werden, deren Härten – vermutlich aufgrund höherer Substrattemperaturen wegen der längeren Prozessdauer – etwa 10% unter denen der entsprechenden hier präsentierten dünnen Schichten liegen.

	Kühlung	Bias (V)	PT (°C)	Schichtdicke (nm)	Härte (GPa)	H-Gehalt (at.-%)	sp^3-Gehalt (%)	Charakter
(a)	ja	0	150	150 (Ti) 250 (a-C:H)	7,8	42	40	polymerartig
(b)	ja	200	290	150 (Ti) 250 (a-C:H)	18,2	31	25	hart, „DLC“
(c)	nein	200	500	500 (a-C:H)	6,1	18	20	graphitartig

Tabelle 6.4: Zusammenfassung der Schichteigenschaften der analysierten Proben (PT: Prozessendtemperatur; Genauigkeit der Messwerte siehe Kap. 6.3.1 bis 6.3.5)

Ein für die Bogenhohlkathode spezifischer Nachteil ist die oben genannte Kontamination mit Tantal. In der vorliegenden Beschichtungsanordnung, in der die Substrate stationär in relativ geringem Abstand frontal vor der Hohlkathodenmündung positioniert waren (Abb. 3.1(b)), fällt diese Verunreinigung besonders hoch aus und beträgt hier je nach Prozessdruck zwischen 0,01 und 0,1 at.-%. Diese Werte stellen jedoch für die wenigsten Anwendungen ein Problem dar. Durch größere Hohlkathoden-Substrat-Abstände sowie durch die Positionierung der Substrate parallel zur Hohlkathodenachse, wie es in anderen (in dieser Arbeit nicht diskutierten) Beschichtungen praktiziert wurde, sollte sich dennoch die Tantal-Kontamination deutlich reduzieren lassen.

6.3 Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten

Besonders herausragend ist die hohe Beschichtungsrate einiger 100 nm/min, die oberhalb der weit verbreiteten RF-PECVD-Raten liegen. Diese Eigenschaft macht diesen Prozess für zukünftige technologische Anwendung interessant, auch wenn die erzielte Härte noch etwas unter den mittels RF-PECVD erreichbaren Werten liegt. Im Vergleich zu anderen im Labormaßstab entwickelten PECVD-Hochratemethoden wie den thermischen Kaskadenbogenplasmen ist das Potential homogener Schichtabscheidung auf größeren Flächen gegeben; die laterale Homogenität orientiert sich an den in Kap. 4.1.2 dargestellten lateralen Plasmadichteprofilen. In den Versuchen wurde die räumliche Homogenität noch nicht explizit untersucht; die konstante Interferenzfarbe auf den beschichteten Flächen von insgesamt ca. 20 cm Ausdehnung weist jedoch bereits auf einen gewissen Grad an Homogenität hin.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Forschungsarbeit befasst sich mit einer magnetfeldgestützten Hohlkathoden-Bogenentladung als Plasmaquelle für vakuumgestützte Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozesse. Als Hohlkathode dient ein Refraktärmetallröhrchen (hier Tantal), das vom Arbeitsgas (Argon) durchflossen wird. In diesem Röhrchen wird eine Entladung gezündet (internes Plasma), die am Ort der sog. aktiven Zone, wo der Gasdruck für die Entladung optimal ist, besondere Intensität aufweist. Plasmaionen werden in der Randschicht auf die Kathodenwand beschleunigt und heizen diese durch ihre kinetische Energie auf hohe Temperaturen, die eine thermionische Emission von Elektronen ermöglichen. Die emittierten Elektronen werden durch das Randschichtpotential ins interne Plasma beschleunigt und erhalten dieses durch Stoßionisation. Ein Teil der emittierten Elektronen sowie von im internen Plasma generierten Elektronen gelangen als Strahlelektronen durch die Kathodenmündung in die Vakuumkammer, wo sie das technologisch nutzbare externe Plasma generieren und erhalten. Energieverluste treten vor allem durch Wärmeabstrahlung und auch durch Wärmeleitung zur wassergekühlten Kathodenhalterung auf.

Ein besonderes Kennzeichen dieser Hohlkathode ist, dass der Arbeitsgasfluss durch das Kathodenröhrchen bei einer Stabilisierung der Entladung durch ein axiales Magnetfeld stark verringert werden kann. In dieser Arbeit gelang es, durch Berechnungen des Druckverlaufs sowie durch die Lösung der Strom- und Wärmebilanzen modellhaft die Wirkung dieser Gasflussreduktion zu erklären: Die aktive Zone verlagert sich innerhalb des Röhrchens nach hinten und wird insbesondere bei kleineren Gasflüssen kürzer. Während der Ionenstrom deutlich abnimmt, steigt die Kathodenfallspannung an, wodurch sich ein annähernd konstanter Wärmeeintrag durch Ionenbeschuss (wenn auch auf kleinerer Fläche) ergibt. Das Röhrchen wird innerhalb der aktiven Zone heißer und emittiert daher einen deutlich erhöhten Elektronenstrom. Die gleichzeitig auftretenden Phänomene der erhöhten Elektronenemission und der verstärkten Elektronenbeschleunigung durch die höhere Kathodenfallspannung, wobei sich die Elektronenenergie von 15 eV bis zu über 100 eV in Richtung Maximum des Ionisationsquerschnitts von Argon bewegt, führen zu einem wesentlich intensiveren Elek-

7 Zusammenfassung

tronenstrahl in das externe Plasma und dort zu stark erhöhter Ionisation.

Das externe Plasma wurde im Rahmen dieser Arbeit besonders eingehend mittels ortsaufgelöster Langmuir-Sondenmessung in Argon-Atmosphäre untersucht, die den kammerdruckabhängigen Anstieg von Elektronendichte und -temperatur (Elektronenenergien meist Maxwell-verteilt) sowie der Plasmareichweite bei Gasflussreduktion aufzeigte. Je höher der Kammerdruck gewählt wurde (0,1–3,4 Pa), desto höher war die Plasmadichte insbesondere in Kathodennähe (10^{10} – 10^{12} cm⁻³), desto niedriger zeigten sich aber die Plasmareichweite sowie die Elektronentemperatur (von 2–7 auf 1–2 eV). In großem Abstand von der Hohlkathode (> 1 m) sowie bei hohen Drücken wiesen die Plasmakenngrößen die beste laterale Homogenität auf. Als optimaler Entladungsstrom bei hier üblichen Magnetfeldspulenströmen von 10–30 A wurden ca. 100 A ermittelt; während bei kleinerem Strom (50 A) die erreichbaren Plasmadichten wesentlich niedriger lagen, konnten mit höheren Strömen (bis 200 A) trotz größerer eingespeister Leistungen kaum dichtere Plasmen erzeugt werden, da dann der Arbeitsgasfluss nicht mehr so stark reduziert werden konnte und die Strahlelektronen niedrigere kinetische Energien aufwiesen.

Neben Argon wurden auch molekulare Reaktivgase wie Stickstoff und Sauerstoff (z. B. in reaktiven PVD-Prozessen eingesetzt) sowie Azetylen (für PECVD amorpher Kohlenstoffschichten) im Hohlkathodenplasma untersucht, wobei als Arbeitsgasfluss im Kathodenröhrchen durchweg weiterhin Argon genutzt wurde. Die Resultate der Plasmadiagnostik wurden jeweils mit den Elektronenstoßquerschnitten für Prozesse wie Anregung, Ionisation und Dissoziation der Moleküle verglichen. Die optischen Emissionsspektren zeigten eine deutliche Anregung von Molekülschwingungen; diese wurden gerade von Elektronen im Bereich typischer Elektronentemperaturen von wenigen eV angeregt und stellten daher einen wichtigen Energieverlustmechanismus für die Plasmaelektronen dar. Langmuir-Sondenmessungen in Stickstoff und Sauerstoff zeigten entsprechend niedrigere Elektronentemperaturen und -dichten als in reinem Argon.

Die mit einem energieauflösenden Massenspektrometer gemessenen Ionenenergieverteilungen konnten bzgl. Signalstärken mit den Sondenmessungen und den genannten Stoßquerschnitten in Beziehung gesetzt werden; im Allgemeinen wurden bei Reduktion des Arbeitsgasflusses stark erhöhte Ionisierung und Dissoziation festgestellt. Darüber hinaus wurden in den Energieverteilungen Hochenergieanteile bei Ionen detektiert, die im Bereich des Plasmapotentialgradienten in Anodennähe generiert wurden und daher erhöhte kinetische Energie im Analysator aufwiesen. Im Spezialfall von Azetylen wurden zudem viele

Dissoziations- und Polymerisationsprodukte identifiziert, wobei Kohlenwasserstoffketten bis C_4H_x beobachtet wurden. Die Signale der einzelnen Ionenspezies waren allgemein vom Ort ihrer Entstehung und vom Gleichgewicht zwischen Dissoziation und Polymerisation abhängig.

Den Abschluss der Arbeit bildet die Abscheidung amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten (a-C:H) durch Hohlkathoden-Bogen-PECVD mit Azetylen, z. T. auf zuvor aufgesputterten Titan-Unterschichten zur Verbesserung der Schichthftung. Dieser Prozess wurde im Rahmen dieses Dissertationsvorhabens unter Verwendung der magnetfeldgestützten Bogenhohlkathode neu entwickelt. Die Schichten wurden mittels Nanoindentation, optischer Glimmentladungsspektroskopie, elastischer Rückstreuanalyse, Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie, Raman-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Es konnten sowohl weiche polymerartige als auch bis zu 18,2 GPa harte Schichten sowie graphitähnliche Schichten erzeugt werden. Dabei wurden besonders hohe Beschichtungsraten einiger 100 nm/min bis zu 1000 nm/min erzielt. Für eine Anwendung am interessantesten sind die sehr glatten Schichten mit einer Härte von etwa 18 GPa, sp^3 -Bindungsanteilen von ca. 25% und einem Wasserstoffgehalt von ca. 30%. Solche Schichten konkurrieren nicht mit diamantähnlichen Beschichtungen auf Schneidwerkzeugen, weisen aber durchaus ein Potential für Schutzschichten für beanspruchte Oberflächen auf und könnten aufgrund des simplen und zuverlässigen Aufbaus der Beschichtungsanordnung sowie durch die hohe Rate kostengünstig hergestellt werden. Eine weitere Entwicklung von a-C:H-Schichten durch Hohlkathoden-Bogen-PECVD inklusive weiterer Optimierung der Schichthftung für spezielle Substrate und Anwendungsgebiete erscheint daher vielversprechend.

Die Resultate dieser Arbeit ermöglichen das physikalische Verständnis des Hohlkathodenbetriebs im Magnetfeld und bei niedrigem Gasfluss. Es gelang, auf der Basis früherer Modelle von Hohlkathoden-Bogenentladungen aus der Literatur eine modellhafte Beschreibung der vorliegenden Entladung zu entwerfen, diese mit ausführlichen, sich ergänzenden plasmadiagnostischen Messungen in Beziehung zu setzen und die gewonnenen Erkenntnisse bei der Entwicklung des Hohlkathoden-Bogen-PECVD-Prozesses anzuwenden. Weiterhin konnte das Potential der magnetfeldgestützten Hohlkathode als leistungsfähige Plasmaquelle für Vakuumprozesse wie Substratheizung, Sputterätzen, Unterstützung reaktiver PVD-Verfahren sowie PECVD-Prozesse mit hoher Rate deutlich gemacht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] J. S. LUCE: *Intense gaseous discharges*, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, 305-314 (1958)
- [2] L. M. LIDSKY, S. D. ROTHLEDER, D. J. ROSE, S. YOSHIKAWA: *Highly ionized hollow cathode discharge*, J. Appl. Phys. 33 (8), 2490-2497 (1962)
- [3] J.-L. DELCROIX, A. R. TRINDADE: *Hollow cathode arcs*, Adv. Electronics and Electron Phys. 35, 87-190 (1974)
- [4] S. P. REŠENOV, A. LUNK: *Untersuchung der Prozesse in der aktiven Zone der Hohlkatodenbogenentladung*,
I: Die Energieverteilungsfunktion der Elektronen, die Anregungs- und Ionisationsgeschwindigkeit, Beitr. Plasmaphys. 18 (2), 101-111 (1978)
II: Die Bilanzgleichungen, Ergebnisse, Beitr. Plasmaphys. 18 (6), 381-392 (1978)
- [5] C. M. FERREIRA, J.-L. DELCROIX: *Theory of the hollow cathode arc*, J. Appl. Phys. 49 (4), 2380-2395 (1978)
- [6] R. V. KENNEDY: *Theory of the arc hollow cathode*, J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 787-793 (2001)
- [7] A. M. KROUCHININ, A. SAWICKI: *The model of internal column of hollow cathode vacuum discharge*, IEEE Transact. Plasma Sci. 29, 424-429 (2001)
- [8] K. MALIK, P. MONTARDE, M.G. HAINES: *Spectroscopic measurements on xenon plasma in a hollow cathode*, J. Phys. D Appl. Phys. 33, 2037-2047 (2000)
- [9] H. MEYER, S. KLOSE, E. PASCH, G. FUSSMANN: *Plasma rotation in a plasma generator*, Phys. Rev. E 61 (4), 4347-4356 (2000)
- [10] J. E. FOSTER, M. J. PATTERSON: *Plasma emission characteristics from a high current hollow cathode in an ion thruster discharge chamber*, 38th AIAA Joint Prop. Conf., 4102 (2002)
- [11] D. M. GOEBEL, K. K. JAMESON, I. KATZ, I. G. MIKELLIDES: *Potential fluctuations and energetic ion production in hollow cathodes*, Phys. Plasmas 14, 103508 (2007)

Literaturverzeichnis

- [12] V. M. NEROVNYI, A. D. KHAKHALEV: *Hollow cathode arc discharge as an effective energy source for welding processes in vacuum*, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 035201 (2008)
- [13] A. BUURON, J. BERCOVICI, V. HEMEL, F. KOCH, P. YAN, H. BOLT: *Diagnostic measurements on a dense hollow cathode arc deposition plasma*, Surf. Coat. Technol. 98, 1572-1577 (1998)
- [14] H. MORGNER, M. NEUMANN, S. STRAACH, M. KRUG: *The hollow cathode: a high-performance tool for plasma-activated deposition*, Surf. Coat. Technol. 108-109, 513-519 (1998)
- [15] M. TICHÝ, Z. HUBIČKA, M. ŠÍCHA, M. ČADA, J. OLEJNÍČEK, O. CHURPITA, L. JASTRABÍK, P. VIROSTKO, P. ADÁMEK, P. KUDRNA, S. LESHKOV, M. CHICHINA, Š. KMENT: *Langmuir probe diagnostics of a plasma jet system*, Plasma Sources Sci. Technol. 18, 014009 (2009)
- [16] G. LEONHARDT, R. WILBERG: *Anwendung der Hohlkatodenplasmaquelle in der Vakuumtechnik*, Vak. Forsch. Prax. 1, 17-27 (1995)
- [17] C. J. TIMMERMANS, A. LUNK, D. C. SCHRAM: *The rotation of ions and neutrals in a cylindrical magnetized hollow cathode argon arc*, Beitr. Plasmaphys. 21 (2), 178-126, 1981
- [18] A. LUNK: *Der Hohlkatodenbogen als Plasmaquelle in der Beschichtungstechnik*, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Dissertation (1985)
- [19] S. KLAGGE, A. LUNK: *Probe diagnostics of anisotropic plasma in a hollow cathode*, J. Appl. Phys. 70 (1), 99-105 (1991)
- [20] A. LUNK: *Plasma activated physical vapour deposition by hollow cathode arc*, Vacuum 41, 1965-1967 (1990)
- [21] F. FIETZKE, H. MORGNER, S. GÜNTHER: *Magnetically enhanced hollow cathode – a new plasma source for high-rate deposition processes*, Plasma Process. Polym. 6, S242-S246 (2009)
- [22] J. M. M. J. VOGELS, L. U. E. KONINGS, D. C. SCHRAM: *Source properties of a hollow cathode arc plasma*, Z. Naturforsch. 41a, 585-600 (1986)
- [23] V. M. RASHKOVAN, I. A. PONOMARYOVA: *Optical and probe measurements of the hollow cathode plasma*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 2817-2824 (2005)
- [24] M. KRISHNAN, R. G. JAHN, W. F. VON JASKOWSKY, K. E. CLARK: *Physical processes in hollow cathodes*, AIAA Journal 15 (9), 1217-1223 (1977)

- [25] M. BESSENRODT-WEBERPALS, A. BROCKHAUS, P. JAUERNIK, H. KEMPKENS, C. NIESWAND, J. UHLENBUSCH: *Diagnostics of a steady-state low-pressure hollow cathode arc in argon*, IEEE Transact. Plasma Sci. PS-14 (4), 492-497 (1986)
- [26] S. TANAKA, M. AKIBA, Y. ARAKAWA, H. HORIIKE, J. SAKURABA: *Reduction of gas flow into a hollow cathode ion source for a neutral beam injector*, Rev. Sci. Instrum. 53 (7), 1038-1048 (1982)
- [27] G. ROHRBACH, A. LUNK: *Characterization of plasma conditions in a hollow cathode arc evaporation device*, Surf. Coat. Technol. 123, 231-238 (2000)
- [28] D. SUREK, S. STEMPIN: *Angewandte Strömungsmechanik für Praxis und Studium*, 1. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden (2007)
- [29] J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS, R. B. BIRD: *Molecular theory of gases and liquids*, 1. Auflage, John Wiley and Sons, New York (1954)
- [30] D. R. LIDE: *CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton (1997)
- [31] Datenbank Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung auf <http://gestis.itrust.de>
- [32] A. YANGUAS-GIL, J. COTRINO, L. L. ALVES: *An update of argon inelastic cross sections for plasma discharges*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 1588-1598 (2005)
- [33] R. REJOUR, B. G. LINDSAY, R. F. STEBBINGS: *Determination of the absolute partial and total cross sections for electron-impact ionization of the rare gases*, Phys. Rev. A 65, 042713 (2002)
- [34] W. DEMTRÖDER: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2010)
- [35] R. D. ALLEN, L. F. GLASIER, P. L. JORDAN: *Spectral emissivity, total emissivity, and thermal conductivity of molybdenum, tantalum, and tungsten above 2300°K*, J. Appl. Phys. 31 (8), 1382-1387 (1960)
- [36] G. ROHRBACH: *Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion der Elektronen im Plasma des Hohlkatodenbogens*, Universität Stuttgart, Dissertation (1997)
- [37] S. GÜNTHER: *Der Prozess der plasmaunterstützten Aluminiumbedampfung und die Eigenschaften dadurch hergestellter Schichten*, TU Ilmenau, Dissertation (2007)
- [38] A. ANDERS: *A Formulary for Plasma Physics*, Akademie-Verlag, Berlin (1990)
- [39] G. G. RAJU: *Electron-atom collision cross sections in argon: an analysis and comments*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 11 (4), 649-673 (2004)

Literaturverzeichnis

- [40] Y. ITIKAWA: *Molecular Processes in Plasmas: Collisions of Charged Particles with Molecules*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2007)
- [41] M. A. LIEBERMAN, A. J. LICHTENBERG: *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley and Sons, New York (1994)
- [42] Datenbanken vom National Institute of Standards and Technology, USA, auf: <http://www.nist.gov/index.html>
- [43] BALZERS INSTRUMENTS: *Betriebsanleitung Plasma Prozess Monitor PPM 442*
- [44] HIDEN ANALYTICAL LIMITED: *ESPion user manual*
- [45] M. BÖKE: *Lithium-Atomstrahl-Spektroskopie als Diagnostik zur Bestimmung von Dichte und Temperatur der Elektronen in Niedertemperaturplasmen*, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation (2003)
- [46] B. LIPSCHULTZ, I. HUTCHINSON, B. LABOMBARD, A. WAN: *Electric probes in plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. A4 (3), 1810-1816 (1986)
- [47] V. A. GODYAK, R. B. PIEJAK, B. M. ALEXANDROVICH: *Probe diagnostics of non-Maxwellian plasmas*, J. Appl. Phys. 73 (8), 3657-3663 (1993)
- [48] F. F. CHEN: *Plasma diagnostic techniques*, R. H. Huddlestone (Hrsg.), Academic Press, New York (1965)
- [49] I. LANGMUIR, H. M. MOTT-SMITH: *The theory of collectors in gaseous discharges*, Phys. Rev. 28, 727-763 (1926)
- [50] M. J. DRUYVESTYEN: *Der Niedervoltbogen*, Z. Phys. 64, 781-798 (1930)
- [51] G. JANZEN: *Plasmatechnik*, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg (1992)
- [52] W. C. OLIVER, G. M. PHARR: *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, J. Mater. Res. 7 (6), 1564-1583 (1992)
- [53] A. BENGTSOEN: *Quantitative depth profile analysis by glow discharge*, Spectrochim. Acta 49B, 411-429 (1994)
- [54] W. ASSMANN, H. HUBER, C. STEINHAUSEN, M. DOBLER, H. GLÜCKLER, A. WEIDINGER: *Elastic recoil detection analysis with heavy ions*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 89, 131-139 (1994)
- [55] U. KREISSIG, S. GRIGULL, K. LANGE, P. NITZSCHE, B. SCHMIDT: *In situ ERDA studies of ion drift processes during anodic bonding of alkali-borosilicate glass to metal*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 136-138, 674-679 (1998)

- [56] A. E. T. KUIPER: *RBS and ERD analysis of semiconductor device materials*, Surf. Interf. Anal. 16, 29-35 (1990)
- [57] W. K. CHU, J. W. MAYER, M.-A. NICOLET, T. M. BUCK, G. AMSEL, F. EISEN: *Principles and applications of ion beam techniques for the analysis of solids and thin films*, Thin Solid Films 17, 1-41 (1973)
- [58] N. P. BARRADAS, C. JEYNES, R. P. WEBB: *Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data*, Appl. Phys. Lett. 71 (2), 291-293 (1997)
- [59] J. ROBERTSON: *Diamond-like amorphous carbon*, Mater. Sci. Eng. R 37, 129-281 (2002)
- [60] M. A. TAMOR, W. C. VASSEL: *Raman „fingerprint“ of amorphous carbon films*, J. Appl. Phys. 76, 3823-3830 (1994)
- [61] A. C. FERRARI, J. ROBERTSON: *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B 61 (20), 14095-14107 (2000)
- [62] S. NEUVILLE, A. MATTHEWS: *A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications*, Thin Solid Films 515, 6619-6653 (2007)
- [63] F. FIETZKE, H. MORGNER, S. GÜNTHER, F. HÄNDEL: *Untersuchung einer Hohlkathoden-Bogenentladung im axialen Magnetfeld und bei niedrigen Gasflüssen*, Vortrag auf der Tagung Plasmatechnologie PT13, Bochum (2007)
- [64] H. KLOSTERMANN, F. FIETZKE, R. LABITZKE, T. MODES, O. ZYWITZKI: *Zr-Nb-N hard coatings deposited by high power pulsed sputtering using different pulse modes*, Surf. Coat. Technol. 204, 1076-1080 (2009)
- [65] J. K. RATH: *Low temperature polycrystalline silicon: a review on deposition, physical properties and solar cell applications*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 76, 431-487 (2003)
- [66] P. KOIDL, C. WILD, B. DISCHLER, J. WAGNER, M. RAMSTEINER: *Plasma deposition, properties and structure of amorphous hydrogenated carbon films*, Mater. Sci. Forum 52-53, 41-40 (1990)
- [67] F. FIETZKE, B. ZIMMERMANN: *Plasma characterization and technological application of a hollow cathode plasma source with an axial magnetic field*, Surf. Coat. Technol. 205 (5), 1491-1496 (2010)
- [68] T. SHIRAI, T. TABATA, H. TAWARA, Y. ITIKAWA: *Analytic cross sections for electron collisions with hydrocarbons: CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈, and C₃H₆*, At. Data Nucl. Data Tables 80, 147-204 (2002)
- [69] J. BENEDIKT: *Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas*, J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 043001 (2010)

Literaturverzeichnis

- [70] M. THEUER, S. S. HARSHA, D. MOLTER, G. TOROSYAN, R. BEIGANG: *Terahertz time-domain spectroscopy of gases, liquids, and solids*, ChemPhysChem 12 (15), 2695-2705 (2011)
- [71] Y. ITIKAWA: *Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules*, J. Phys. Chem. Ref. Data 35 (1), 31-53 (2006)
- [72] Y. ITIKAWA: *Cross sections for electron collisions with oxygen molecules*, J. Phys. Chem. Ref. Data 38 (1), 1-20 (2009)
- [73] P. C. COSBY: *Electron-impact dissociation of oxygen*, J. Chem. Phys. 98 (12), 9560-9569 (1993)
- [74] R. K. ASUNDI, J. D. CRAGGS, M. V. KUREPA: *Electron attachment and ionization in oxygen, carbon monoxide and carbon dioxide*, Proc. Phys. Soc. 82, 967-978 (1963)
- [75] Y. NAKAMURA: *Electron swarm parameters in pure C₂H₂ and in C₂H₂-Ar mixtures and electron collision cross sections for the C₂H₂ molecule*, J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 365201 (2010)
- [76] R. W. B. PEARSE, A. G. GAYDON: *The identification of molecular spectra*, Chapman and Hall Ltd, London (1976)
- [77] A. BUURON, F. KOCH, M. NOTHE, H. BOLT: *Diagnostics and modeling of a hollow-cathode arc deposition plasma*, Surf. Coat. Techn. 116-119, 755-756 (1999)
- [78] J. SCHNAGL, K. STAHL: *Use of DLC coatings to reduce friction in the power-train of passenger cars*, 12th Internat. Conf. Plasma Surf. Eng. (PSE), Garmisch-Partenkirchen, Deutschland (2010)
- [79] K. BEWILOGUA, R. WITTORF, H. THOMSEN, M. WEBER: *DLC based coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering*, Thin Solid Films 447-448, 142-147 (2004)
- [80] W. GRIMM, V. WEIHNACHT: *Properties of super-hard carbon films deposited by pulsed arc process*, Vacuum 85, 506-509 (2010)
- [81] F. Z. CUI, D. J. LI: *A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films*, Surf. Coat. Technol. 131, 481-487 (2000)
- [82] A. GRILL: *Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials – an overview*, Diam. Rel. Mater. 12, 166-170 (2003)
- [83] R. HAUERT: *A review of modified DLC coatings for biological applications*, Diam. Rel. Mater. 12, 583-589 (2003)

- [84] M. H. OLIVEIRA JR., D. S. SILVA, A. D. S. CÔRTEZ, M. A. B. NAMANI, F. C. MARQUES: *Diamond like carbon used as antireflective coating on crystalline silicon solar cells*, *Diam. Rel. Mater.* 18, 1028-1030 (2009)
- [85] M. SMIETANA, J. SZMIDT, M. L. KORWIN-PAWLOWSKI, N. MILLER, A. A. ELMUSTAFA: *Influence of RF PACVD process parameters of diamond-like carbon films on optical properties and nano-hardness of the films*, *Diam. Rel. Mater.* 17, 1655-1659 (2008)
- [86] S. PETER, M. GÜNTHER, D. HAUSCHILD, D. GRAMBOLE, F. RICHTER: *Mid-frequency deposition of a-C:H films using five different precursors*, *Vacuum* 84, 958-961 (2010)
- [87] A. VON KEUDELL, W. MÖLLER, R. HYTRY: *Deposition of dense hydrocarbon films from a nonbiased microwave plasma*, *Appl. Phys. Lett.* 62 (9), 937-939 (1993)
- [88] M. WEILER, K. LANG, E. LI, J. ROBERTSON: *Deposition of tetrahedral hydrogenated amorphous carbon using a novel electron cyclotron wave resonance reactor*, *Appl. Phys. Lett.* 72 (11), 1314-1316 (1998)
- [89] M. LATTEMANN, B. ABENDROTH, A. MOAFI, D. G. MCCULLOCH, D. R. MCKENZIE: *Controlled glow to arc transition in sputtering for high rate deposition of carbon films*, *Diam. Rel. Mater.* 20, 68-74 (2011)
- [90] M. C. M. VAN DE SANDEN, R. J. SEVERENS, J. W. A. M. GIELEN, R. M. J. PAFFEN, D. C. SCHRAM: *Deposition of a-Si:H and a-C:H using an expanding thermal arc plasma*, *Plasma Sources Sci. Technol.* 5, 268-274 (1996)
- [91] H.-J. SCHEIBE, M. LEONHARDT, A. LESON, C.-F. MEYER, T. STUCKY, V. WEIH-NACHT: *Abscheidung superharter Kohlenstoffschichten mittels Laser-Arco® auf dem Weg vom Labor in die industrielle Serienfertigung*, *Vak. Forsch. Prax.* 20 (6), 26-31 (2008)
- [92] W. MÖLLER, B. M. U. SCHERZER: *Subsurface molecule formation of hydrogen-implanted graphite*, *Appl. Phys. Lett.* 50 (26), 1870-1872 (1987)
- [93] C. A. CHARITIDIS: *Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review*, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 28, 51-70 (2010)
- [94] N. FOX-LYON, G. S. OEHRLEIN, N. NING, D. B. GRAVES: *Hydrogenation and surface density changes in hydrocarbon films during erosion using Ar/H₂ plasmas*, *J. Appl. Phys.* 110, 104314 (2011)

Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen, die den Inhalt dieser Dissertation betreffen:

Begutachtete Publikationen:

- F. FIETZKE, B. ZIMMERMANN: *Plasma characterization and technological application of a hollow cathode plasma source with an axial magnetic field*, Surface and Coatings Technology 205 (5), 1491-1496 (2010)
- B. ZIMMERMANN, F. FIETZKE, W. MÖLLER: *Spatially resolved Langmuir probe measurements of a magnetically enhanced hollow cathode arc plasma*, Surface and Coatings Technology 205, S393-S396 (2011)
- B. ZIMMERMANN, F. FIETZKE, H. KLOSTERMANN, J. LEHMANN, F. MUNNIK, W. MÖLLER: *High rate deposition of amorphous hydrogenated carbon films by hollow cathode arc PECVD*, Surface and Coatings Technology 212, 67-71 (2012)

Konferenzbeiträge:

- F. FIETZKE, B. ZIMMERMANN: *Plasma characterization and technological application of a hollow cathode plasma source with an axial magnetic field*, 37th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), San Diego, USA (2010) (Vortrag)
- B. ZIMMERMANN, F. FIETZKE, W. MÖLLER: *Spatially resolved Langmuir probe measurements of a magnetically enhanced hollow cathode arc plasma*, 12th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen, Deutschland (2010) (Poster)
- B. ZIMMERMANN, F. FIETZKE, W. MÖLLER: *Hollow cathode plasma activation in reactive gas atmosphere*, 54th SVC (Society of Vacuum Coaters) Annual Technical Conference Proceedings, 337-342, Chicago, USA (2011) (Vortrag, Artikel)
- B. ZIMMERMANN, F. FIETZKE, H. KLOSTERMANN, J. LEHMANN, F. MUNNIK, W. MÖLLER: *High rate PECVD of a-C:H coatings in a hollow cathode arc plasma*, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen, Deutschland (2012) (Poster akzeptiert)

Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

- B. ZIMMERMANN, F. FIETZKE: *Kombinierte plasmadiagnostische Untersuchungen an einer Hohlkathoden-Bogenentladung für PECVD-Prozesse*, Workshop der Europäischen Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V. (EFDS) zum Thema „Nicht-konventionelle Plasma- und Randschichtdiagnostik zur Charakterisierung von Plasma-Oberflächen-Prozessen“, Dresden, Deutschland (2012) (Vortrag akzeptiert)

Beteiligung an wissenschaftlichen Veröffentlichungen außerhalb des Dissertationsthemas:

Begutachtete Publikationen:

- S. WINNERL, F. PETER, S. NITSCHKE, A. DREYHAUPT, B. ZIMMERMANN, M. WAGNER, H. SCHNEIDER, M. HELM, K. KÖHLER: *Generation and detection of THz radiation with scalable antennas based on GaAs substrates with different carrier lifetimes*, IEEE Journal of selected topics in quantum electronics 14 (2), 449-457 (2008)
- S. WINNERL, B. ZIMMERMANN, F. PETER, H. SCHNEIDER, M. HELM: *Terahertz Bessel-Gauss beams of radial and azimuthal polarization from microstructured photoconductive antennas*, Optics Express 17 (3), 1571-1576 (2009)

Konferenzbeiträge:

- B. ZIMMERMANN, O. KALLAUCH, S. WINNERL, F. PETER, O. DRACHENKO, H. SCHNEIDER, M. HELM: *Kompaktes Terahertz-Spektrometer für hohe gepulste Magnetfelder*, THz-Frischlinge-Meeting, Bern, Schweiz (2008) (Vortrag)
- S. WINNERL, B. ZIMMERMANN, F. PETER, H. SCHNEIDER, M. HELM: *Terahertz vector beams*, 33rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz) 1-2, 800-801, Pasadena, USA (2008) (Poster, Artikel)
- S. WINNERL, B. ZIMMERMANN, R. HUBRICH, F. PETER, H. SCHNEIDER, M. HELM: *Photoconductive emitters and detectors for radially and azimuthally polarized terahertz beams*, GDRE-Workshop „Semiconductor sources and detectors of THz radiation“, Montpellier, Frankreich (2009) (Vortrag)
- S. WINNERL, B. ZIMMERMANN, R. HUBRICH, F. PETER, H. SCHNEIDER, M. HELM: *Free-space propagation of radially and azimuthally polarized terahertz Bessel-Gauss beams*, 2009 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and 11th European Quantum Electronics Conference (CLEO/EQEC), München, Deutschland (2009) (Vortrag, Artikel)
- S. WINNERL, B. ZIMMERMANN, F. PETER, H. SCHNEIDER, M. HELM: *Terahertz emitters and detectors for radially and azimuthally polarized beams*, Proceedings of the SPIE (The International Society for Optical Engineering) 73661N, Dresden, Deutschland (2009) (Vortrag, Artikel)

Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Burkhard Zimmermann

geboren: am 04.12.1983 in Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz

Familienstand: verheiratet

Schulbildung

1990-1992 Polytechnische Oberschule Bertold Brecht, Chemnitz

1992-1994 Pablo-Neruda-Grundschule, Chemnitz

1994-2002 Georgius-Agricola-Gymnasium, Chemnitz

2002-2003 Freiwilliges Soziales Jahr in Spišská Nová Ves, Slowakei

Studium

2003-2008 Physikstudium an der Technischen Universität Dresden

2005-2007 Tätigkeiten als studentische Hilfskraft an der TU Dresden,
am Institut für Angewandte Photophysik (TU Dresden) sowie am
Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung
(Forschungszentrum, jetzt Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf)

2006 Praktikum am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme
Dresden: Charakterisierung von organischen Feldeffekttransistoren

2007-2008 Diplomarbeit am Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung,
Forschungszentrum Dresden-Rossendorf: Photoleitende Terahertz-Emitter
und -Detektoren für kompakte THz-Übertragungssysteme

Promotion

2009-2012 Doktorand am Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasma-
technik, Dresden

Auszeichnung

2009 Harry-Dember-Preis des Zentrums für Angewandte Photonik Dresden e.V.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die mir die Realisierung dieses Dissertationsvorhabens ermöglicht und mich dabei unterstützt haben.

Ich danke zunächst herzlich Herrn Prof. Möller für die Bereitschaft, diese Dissertation zu betreuen, für die zugleich wohlwollende und kritische Begleitung sowie für die stets im richtigen Moment ausgesprochenen richtungsweisenden Empfehlungen bezüglich Fokussierung und Ausgestaltung der Arbeit. Ihm, Herrn Dr. Munnik und Jan Lehmann an dieser Stelle auch vielen Dank für die Möglichkeit, einige der a-C:H-Proben mittels ERDA am HZDR zu untersuchen. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Lunk für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten – damit schließt sich der Kreis zu dem Besuch von FEP-Vertretern im Oktober 1991 bei ihm an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, um sich über die Hohlkathoden-Bogenentladung zu informieren und entsprechende Aktivitäten am FEP zu initiieren.

Weiterhin danke ich allen Kolleginnen und Kollegen am FEP für ihre großartige Unterstützung. Allen voran hat meine Abteilung Beschichtung Bauteile die ganze Zeit hindurch durch Rückendeckung, fachliche Hilfestellung und nicht zuletzt auch sehr freundschaftliche Atmosphäre nicht nur zum Gelingen der Arbeit wesentlich beigetragen, sondern mich sicher auch persönlich und fachlich nachhaltig geprägt. Ganz besonders danke ich Dr. Heidrun Klostermann, die mir viel Zeit und Freiräume für Recherche, Versuchsserien, Auswertung und Berichterstellung gegeben und mich in ihrer Eigenschaft als Abteilungsleiterin und erfahrene Plasmaphysikerin sowohl als Mitarbeiter als auch als Doktorand gefördert hat. Ich danke herzlich meinem Betreuer Dr. Fred Fietzke, der mich ausführlich in die für mich neue Thematik einarbeitete, die ganze Zeit hindurch eng begleitete und vieles durch unerschütterlichen Optimismus, kreative experimentelle Ideen und Engagement am FEP möglich machte. Vielen Dank auch Bernd-Georg Krätzschar, der durch seine kreative und tatkräftige Unterstützung bei der Realisierung der Versuchsaufbauten viel zum Gelingen der Experimente beitrug sowie immer für eine fruchtbare Arbeitsatmosphäre sorgte.

Über meine Abteilung hinaus waren auch weitere Kollegen an dieser Arbeit beteiligt, denen ich dafür herzlich danke. Die Herren Dr. Jens-Peter Heiß, Dr. Henry Morgner und Dr. Bert Scheffel aus der Abteilung Beschichtung Metall unterstützten mich als langjährige Erfahrungsträger und/oder aktuelle Bearbeiter von Hohlkathoden-Forschungsthemen durch viele Ordner Literatur und fruchtbare Diskussionen. Dr. Gösta Mattausch (Abteilung Elektronenstrahlprozesse) verdanke ich die Gelegenheit, bei der industriellen Verwertung dieses magnetfeldgestützten Hohlkathodentyps mitwirken zu können. Die Kollegen aus dem

Tabellarischer Lebenslauf

Musterbau unter Rainer Zeibe halfen immer wieder in den praktischen Dingen des Laborlebens mit Reparaturen, Neufertigungen und Ersatzteilen. Die Konstrukteure Henrik Flaske und Felix Ender waren stets zur Stelle, wenn neue Vorschläge zur Weiterentwicklung des Hohlkathodenaufbaus Anlass gaben. Rainer Labitzke trug durch Betreuung und Weiterentwicklung der Leistungselektronik für das Betreiben der Hohlkathodenentladung zum reibungslosen Experimentieren bei. Die Mitarbeiter der Abteilung Analytik Dr. Olaf Zywitzki, Dr. Thomas Modes und Richard Belau engagierten sich bei Auswahl, Bearbeitung und Verständnis der Analytik der a-C:H-Schichten. Außerdem danke ich auch dem Institutsleiter des FEP, Herrn Prof. Kirchhoff, der mir die Promotion in seinem Hause und – durch die Bewilligung des Sondereigenforschungsprojekts „Kombination von Magnetron und Hohlkatode zur Abscheidung Kohlenstoff-basierter Schichten“ 2011 – die abschließenden a-C:H-Beschichtungsversuche ermöglicht hat.

Abschließend möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bei meinen Eltern Martina und Andreas Zimmermann, die mich bis zum Physikstudium gefördert und mich auch darüber hinaus begleitet haben, und ganz besonders bei meiner lieben Frau Adriana für die tägliche Unterstützung und Rückendeckung sowie für das kritische Korrekturlesen bedanken.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die Arbeit wurde in den Jahren 2009-2012 am Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik, Dresden, unter der wissenschaftlichen Betreuung durch Prof. Dr. W. Möller, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf/Technische Universität Dresden, angefertigt. Ich habe vorher kein anderes Promotionsverfahren eröffnet. Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der aktuell gültigen Fassung an.

Burkhard Zimmermann