

# **Entwicklung einer neuartigen Plasmafilter- technik für die Abscheidung defektarmer superharter Kohlenstoffschichten**

der Fakultät Maschinenwesen der  
Technischen Universität Dresden  
genehmigte

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt

von                   Diplom-Ingenieur Gregor Englberger  
                          geb. am 22.07.1980 in Berlin

Gutachter           Prof. Dr.-Ing. habil. Eckhard Beyer  
                          Prof. Dr.-Ing. habil. Christoph Leyens

Eingereicht am 06.07.2017



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>1 Vorwort</b> .....	<b>6</b>
<b>2 Stand der Technik</b> .....	<b>9</b>
2.1 Kohlenstoff .....	9
2.1.1 Modifikationen.....	9
2.1.2 Schichten .....	10
2.2 Herstellung von ta-C-Schichten .....	13
2.2.1 Schichtwachstumsmodell von ta-C.....	13
2.2.2 Kathodische Lichtbogenverdampfung .....	18
2.2.3 Besonderheiten des Kohlenstoffvakuumbogens.....	21
2.2.4 Bestimmung der Erosions-, Volumen- und Abscheiderate .....	22
2.2.5 Abscheidetechnologie für den Kohlenstoffvakuumbogen .....	23
2.3 Makropartikel.....	26
2.3.1 Entstehung und Transport.....	26
2.3.2 Einfluss auf die Schichteigenschaften .....	28
2.4 Plasmafilterung.....	31
2.4.1 Plasmafilterkonzepte.....	32
2.4.2 Plasmafilterung der Laser-Arc-Technologie .....	35
2.5 Beschichtungsanlage und Komponenten.....	40
2.5.1 PVD-Grundanlage.....	40
2.5.2 Laser-Arc-Modul .....	41
2.6 Mess- und Analysetechnik.....	44
2.6.1 Schichtdickenmessung .....	44
2.6.2 Elastizitätsmodulbestimmung.....	45
2.6.3 Bestimmung der Schichthaftung mittels Ritztest.....	46
2.6.4 Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer.....	47
2.6.5 Bestimmung des Defektanteils.....	48
2.6.6 Eigenspannungsmessung .....	49

---

<b>3 Zielstellung der Arbeit .....</b>	<b>50</b>
<b>4 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>51</b>
4.1 Ausgangszustand des ungefilterten Laser-Arc-Moduls .....	51
4.2 Effektivitätssteigerung des Laser-Arc-Moduls .....	55
4.2.1 Steigerung der Plasmatransmission: Plasmafokussierung .....	55
4.2.2 Steigerung der Plasmatransmission: Reduzierung des Abstands zwischen Kathode und Anode .....	59
4.2.3 Beeinflussung der Plasmaverteilung .....	61
4.2.4 Einfluss der Abscheiderate auf den E-Modul .....	66
4.2.5 Einfluss des Kathodendurchmessers auf die Abscheiderate .....	68
4.3 Plasmafilter .....	70
4.3.1 Permanentmagnetsystem .....	71
4.3.2 Schichtdickenverteilung .....	74
4.3.3 Wechselbare Filtereinheit .....	76
4.3.4 Partikelverteilung über den Flanschquerschnitt .....	78
4.3.5 Einstellbare Filtertransparenz .....	79
4.3.6 Einfluss der Kathodenoberfläche auf die Schichten .....	81
4.4 Prozessentwicklung .....	84
4.4.1 Vorbehandlung .....	84
4.4.2 Defektarme Substratvorbehandlung für die gefilterte ta-C- Abscheidung .....	85
4.4.3 Abscheidung einer plasmagefilterten ta-C-Schicht .....	90
4.4.4 Haftungsoptimierung der ta-C-Schicht .....	92
4.5 Charakterisierung von plasmagefilterten ta-C-Schichten .....	97
4.5.1 Reibung- und Verschleiß .....	97
4.5.2 Einfluss der Bias-Parameter auf tribologisch relevante Schichteigenschaften .....	100
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>112</b>
<b>6 Nomenklatur .....</b>	<b>115</b>
<b>7 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>118</b>

---

<b>Danksagung .....</b>	<b>127</b>
<b>Selbstständigkeitserklärung .....</b>	<b>128</b>

# 1 Vorwort

Der weltweite Ausstoß des klimaschädlichen Treibhausgases Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) ist in den letzten Jahren weiter stark gestiegen. Diese für Mensch und Umwelt dramatische Entwicklung ist Anlass für die Europäische Union (EU), die Kernpunkte ihrer Klima- und Energiepolitik auf die Reduktion von klimaschädlichen Treibhausgasen zu konzentrieren. So sieht beispielsweise der „Energiefahrplan 2050“ vor, die Erderwärmung auf unter 2 °C zu begrenzen. Dazu soll die Treibhausgasemission der EU bis 2020 um 20 % und bis 2050 um 85 bis 90 % im Vergleich zum Jahr 1990 gesenkt werden [1]. Die dazu gewählten Ansätze basieren im Wesentlichen auf der Emissionsreduktion und Energieeffizienzsteigerung [2]. Etwa ein Fünftel des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes in der EU wird derzeit durch den Straßenverkehr erzeugt [3]. Dabei nahm der durch den PKW-Verkehr verursachte Anteil im Jahr 2004 ca. 60 % ein [4].

Mit der seit dem 1. Januar 2012 in Kraft getretenen Einführung von massenspezifischen Grenzwerten für Neufahrzeuge verfolgt die EU das Ziel, die Freisetzung klimaschädlicher Gase im Straßenverkehr zu senken. Dabei soll der CO<sub>2</sub>-Ausstoß für ein durchschnittliches Fahrzeuggewicht von 1372 kg von 136 g/km im Jahr 2012 auf 95 g/km bis 2020 reduziert werden [3]. Bei Nichteinhaltung der Grenzwerte drohen den Herstellern Strafzahlungen.

Dieser Umstand zwingt die Automobilindustrie eine Reihe an Maßnahmen, zur Kraftstoffeinsparung und damit zur Emissionsreduktion, einzuleiten. Im Hinblick auf den Verbrennungsmotor gehören hierzu beispielsweise die Erhöhung der Leistungsdichte, also Downsizing, die Reduktion innermotorischer Reibungsverluste und die Einführung einer Start-Stopp-Automatik. Der Beitrag der Reibreduzierung im Antriebsstrang (Motor, Getriebe, Endantrieb) am CO<sub>2</sub>-Ausstoß wird mit 2 bis 3 % abgeschätzt [2]. Der erzielte Verbrauchsvorteil durch die Start-Stopp-Automatik liegt typischerweise bei mindestens 5 % [5].

Mit Einführung der oben genannten kraftstoffeinsparenden Maßnahmen ergibt sich eine Vielzahl neuer Problemstellungen. So steigt beispielsweise mit der Ein-

---

führung einer Start-Stopp-Automatik die Anzahl der Startzyklen auf 250.000 bis 300.000 [5]. Komponenten im Antriebstrang durchlaufen das Gebiet der Mischreibung dadurch deutlich häufiger als bei konventionellen Systemen, wodurch die tribologische Beanspruchung steigt.

Um die geforderten Standzeiten trotz der gestiegenen Belastungen zu erreichen, ist eine Optimierung der tribologisch stark beanspruchten Wirkflächen notwendig. Mit dem Einsatz tribologischer Schichten können reib- und verschleißmindernde Eigenschaften erzielt werden, die weit über die des Grundmaterials hinaus reichen. Eine herausragende Rolle als tribologische Schutzschicht nehmen aufgrund ihrer Härte, Verschleißbeständigkeit und niedrigen Reibwerte wasserstofffreie tetraedrisch amorphe Kohlenstoffschichten (ta-C) ein.

Die für die ta-C-Herstellung nutzbaren Technologien werden durch die besonderen Eigenschaften des Kohlenstoffs, als auch durch die Anforderungen an die Abscheidebedingungen eingeschränkt. Um wasserstofffreie ta-C-Schichten abzuscheiden, können grundsätzlich nur Verfahren der physikalischen Dampfphasenabscheidung (PVD) zum Einsatz kommen. Eine weitere Einschränkung ergibt sich durch die Forderung nach hohen Ionisationsraten und Teilchenenergien, weshalb Verfahren wie das thermische Verdampfen und das Sputtern ungeeignet sind. Für die meisten industriellen Anwendungen, bei denen Schichtdicken im Mikrometerbereich gefordert werden, spielt die Abscheiderate ebenfalls eine entscheidende Rolle. Mit dem Ionen- und Laserstrahlverdampfen kann die Forderung nach hohen Abscheideraten nicht erfüllt werden. Mit seiner hohen Ionisations- und Erosionsrate erfüllt der Vakuumbogen derzeit die Anforderungen am besten. Die Abscheidung von Kohlenstoff mit dem Vakuumbogen ist jedoch nur mit Einschränkungen möglich. So stellten bisher die Bogenzündung, der ungleichmäßige Kathodenabtrag und die Bevorratung von ausreichend Kathodenmaterial Herausforderungen dar. Mit Einführung, der am Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (IWS) entwickelten Laser-Arc-Technologie, konnten diese Probleme gelöst werden. Die auf einem lasergesteuerten und gepulst betriebenen Vakuumbogen basierende Technologie ermöglicht die Herstellung von ta-C-Schichten im industriellen Maßstab. Gleichzeitig ist sie jedoch unweigerlich mit der Freisetzung von Kohlenstoffmakropartikeln verbunden. Der Einbau von

---

Makropartikeln in die aufwachsende ta-C-Schicht stellt Störstellen im Schichtaufbau dar. Für den Einsatz als tribologische Schutzschicht, führen die Störstellen zu einer unzulässig hohen Rauheit. Weiterhin reduzieren die Makropartikel die mechanische, thermische und chemische Beständigkeit der ta-C-Schichten.

Ein vielversprechender Ansatz, den Einbau von Makropartikeln in die Schichten zu senken, stellt der Einsatz eines Plasmafilters dar. Der zwischen Plasmaquelle und Substrat positionierte Filter besitzt die Aufgabe, die Makropartikel aus dem Beschichtungsplasma zu separieren. Etablierte Filterkonzepte ließen sich nicht auf die Anforderungen und geometrischen Gegebenheiten der Laser-Arc-Technologie adaptieren. Am Fraunhofer IWS wurde daher ein eigenes Filterkonzept, speziell für die Laser-Arc-Technologie, entwickelt und patentiert [6].

Bisher konnte der Funktionsnachweis für das Filterkonzept nur an einem provisorischen Versuchsaufbau erbracht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals, basierend auf dem Patent von Meyer und Scheibe, ein Prototyp des Plasmafilters für die industriell eingesetzte Laser-Arc-Technologie aufgebaut. Bis dato fehlten Aussagen zu der Plasmatransmission, der Schichtverteilung und der Schichtqualität. Der Einfluss des Plasmafilters auf charakteristische Eigenschaften sowie das tribologische Verhalten der damit abgeschiedenen ta-C-Schichten wurden ebenfalls noch nicht untersucht.

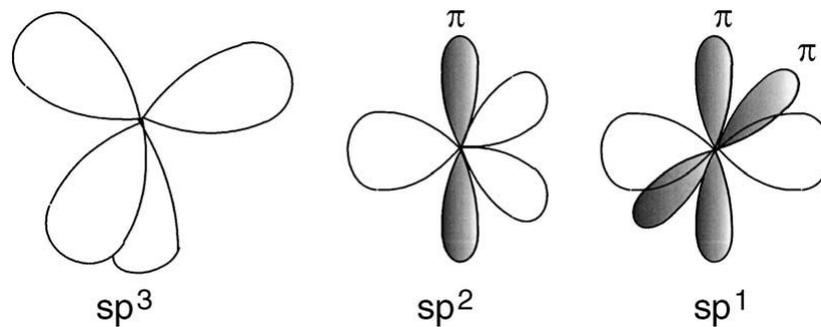
## 2 Stand der Technik

### 2.1 Kohlenstoff

#### 2.1.1 Modifikationen

Der Kohlenstoff steht als sechstes Element des Periodensystems in der zweiten Periode der vierten Hauptgruppe. Durch die mittlere Elektronegativität besitzt Kohlenstoff als eines der wenigen chemischen Elemente die Eigenschaft, mit sich und anderen Elementen kovalente Bindungen eingehen zu können. In reiner Form tritt Kohlenstoff in den Hauptmodifikationen Graphit, Diamant und als Fulleren auf. Graphit ist ein guter elektrischer Halbleiter mit tiefschwarzer Erscheinung und findet aufgrund seiner guten Gleiteigenschaften auch als Festkörperschmierstoff Einsatz. Im Gegensatz zum Graphit ist Diamant ein elektrischer Isolator. Er ist transparent, ein sehr guter Wärmeleiter und besitzt nach der Mohs-Skala die höchste Härteeinstufung.

Die diametralen Eigenschaften dieser beiden Kohlenstoffmodifikationen sind im unterschiedlichen Aufbau der Kristallstruktur begründet. Eine Erklärung findet sich bei der Betrachtung des Atommodells bzw. der Stellung im Periodensystem. Das mit 98,9 % am häufigsten vorkommende  $^{12}\text{C}$ -Isotop besitzt sechs Elektronen, sechs Neutronen und sechs Protonen. Im Grundzustand des ungebundenen Kohlenstoffs verteilen sich die Elektronen, entsprechend des Periodensystems, auf zwei Schalen. Dabei ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Orbital) der Elektronen nach dem Schalenmodell wie folgt: Die kernnahe K-Schale ist durch ein Elektronenpaar (1s-Orbital) gesättigt. Auf der zweiten, der sogenannten L-Schale, befinden sich die restlichen vier Elektronen (Valenzelektronen). Zwei der vier Valenzelektronen besetzen das kugelförmige  $2s^2$ -Orbital. Zwei der drei keulenförmigen  $2p^2$ -Orbitale werden durch die verbleibenden Elektronen besetzt. Aufgrund ähnlicher Energieniveaus sind Linearkombinationen aus beiden Orbitalen möglich. Durch diese Eigenschaft lassen sich Festkörper aus  $sp^1$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen aufbauen, die sich in ihren Strukturen und Eigenschaften stark unterscheiden [7]. Abhängig von der Anzahl der sich überlappenden Valenzelektronen, vier, drei oder zwei, bilden sich räumliche Netzwerke (Diamant), flächenhafte Strukturen (Graphit) oder Ketten (Polyethylen) (vgl. Abb. 2.1).



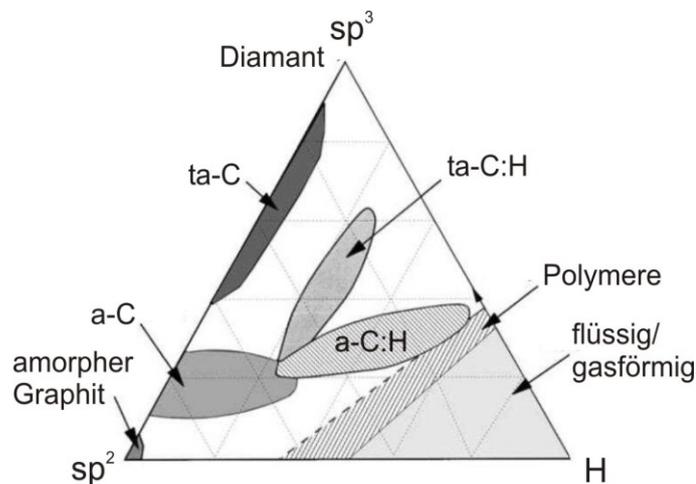
**Abb. 2.1:** Hybridisierungszustände des Kohlenstoffs [8]

### 2.1.2 Schichten

Durch die Beschichtung mit harten Kohlenstoffschichten können die Eigenschaften von Werkzeugen und Komponenten anwendungsorientiert optimiert werden. Für tribologische Anwendungen werden in der Regel hohe Härten und damit eine hohe Verschleißbeständigkeit bei möglichst geringen Reibwerten angestrebt. Diamantschichten werden diesen Anforderungen am besten gerecht. Allerdings sind für die Herstellung kristalliner Diamantschichten mittels chemischer Dampfphasenabscheidung (CVD) Substrattemperaturen von 700 °C bis 950 °C notwendig. Die als Substrat in Frage kommenden Materialien sind dadurch stark eingegrenzt. Bei reduzierten Substrattemperaturen ist die Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten (a-C) möglich [9].

Amorpher Kohlenstoff besitzt keine kristalline Fernordnung. In der Nahordnung findet sich eine Mischung aus  $sp^1$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Bindungen. Die Bindungswinkel und Bindungslängen können sich dabei gegenüber dem reinen Graphit- bzw. Diamantkristallgitter deutlich unterscheiden [10]. Bei amorphen Schichten wird das Abgleiten der Graphenebenen durch einen stark gestörten Aufbau mit kleinskaligen geordneten Bereichen und durch ungeordnete Krümmungen der Graphenflächen in turbostratischen Gefügen behindert. Dies ermöglicht eine gesteigerte mechanische Festigkeit der überwiegend graphitisch gebundenen Struktur [9]. Durch Kombination aus  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Bindungen kann in Form von amorphen Kohlenstoffschichten ein weites Spektrum an Eigenschaften generiert werden. Nahezu alle  $sp^2 / sp^3$ - Verhältnisse sind möglich. Mit steigendem  $sp^3$ -Gehalt ändern sich die Eigenschaften des Materials fließend in Richtung

des Diamanten [11]. Bei überwiegend tetragonalen  $sp^3$ -Bindungen wird von tetraedrisch gebundenem amorphem Kohlenstoff (ta-C) gesprochen [9]. Die Struktur von ta-C ist geprägt durch Bereiche mit ungeordneten tetrahedralen  $sp^3$ -Bindungen, die durch polymerartige Ketten von  $sp^2$ -Bindungen miteinander verbunden sind [12]. Schichten mit erhöhtem Wasserstoffgehalt ( $>3$  at.-%) werden in der Literatur als wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten (a-C:H) beschrieben. Bei sehr hohen Wasserstoffgehalten über 40 at.-% wird von Plasmapolymerschichten gesprochen.



**Abb. 2.2** H- $sp^2$ - $sp^3$ -ternäres Phasendiagramm von Jacob und Möller übernommen durch Robertson [8]

Durch eine teilweise Sättigung der Kohlenstoffbindungen mit Wasserstoff wird die Gitterstruktur geschwächt, wodurch sich die mechanische Festigkeit und die Temperaturbeständigkeit reduzieren. Im Gegenzug erhöht sich die Elastizität der Schichten. Die Variationsvielfalt amorpher Kohlenstoffschichten haben Möller und Robertson im ternären Phasendiagramm dargestellt, siehe Abb. 2.2. Neben Wasserstoff lassen sich die Schichten auch mit anderen Fremdatomen dotieren, wodurch die Schichteigenschaften beeinflusst werden. So können beispielsweise durch das Einbringen von karbidbildenden Metallen metallhaltige amorphe Kohlenstoffschichten (a-C:H:Me) mit guter elektrischer Leitfähigkeit hergestellt werden. Durch das Dotieren mit Nichtmetallen (a-C:H:X) lassen sich Schichten mit guten Antihafteigenschaften herstellen. Eine detaillierte Einteilung der diamantähnlichen Kohlenstoffschichten (DLC) wurde in der VDI-Richtlinie 2840 vorge-

nommen [13]. Tab. 1 fasst die charakteristischen Eigenschaften typischer Vertreter von Kohlenstoffschichten zusammen.

**Tab. 1:** Charakteristische Eigenschaften typischer Kohlenstoffschichtvarianten [9, 13, 14, 15]

Bezeichnung	a-C:H	ta-C	Diamant
Elastizitätsmodul / GPa	100-290	400-800	1000-1200
Härte / GPa	15-25	40-80	50-100
Dichte / g*cm <sup>-3</sup>	1,6-2,0	2,9-3,4	3,51
sp <sup>3</sup> -Gehalt / %	40-60	50-80	100
H-Gehalt / at.%	3-30	<3	0
Eigenspannung / GPa	2-5	2...>10	substratabhängig
Struktur	amorph	Amorph	kristallin
Temperaturbeständigkeit an Atmosphäre / °C	≈300	≈400	≈600
Beschichtungsverfahren	CVD	PVD	CVD
Abscheidetemperatur / °C	≈200	<150	700-900

Für wasserstofffreie Kohlenstoffschichten konnten Zusammenhänge vom sp<sup>3</sup>-Gehalt zu den mechanischen Eigenschaften aufgezeigt werden. So stehen der sp<sup>3</sup>-Gehalt und die Dichte  $\rho$  in folgender Beziehung zueinander (vgl. Gl. 2.1) [16].

$$\rho = 1,92 + 1,37(sp^3 - \text{Gehalt}) \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Empirisch wurde für die Dichte  $\rho$  ein Zusammenhang zum E-Modul  $E$  ermittelt (vgl. Gl. 2.2) [17].

$$\rho = 1,79 [g \text{ cm}^{-3}] (1 + E/780 [GPa] - (E/1620 [GPa])^2) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

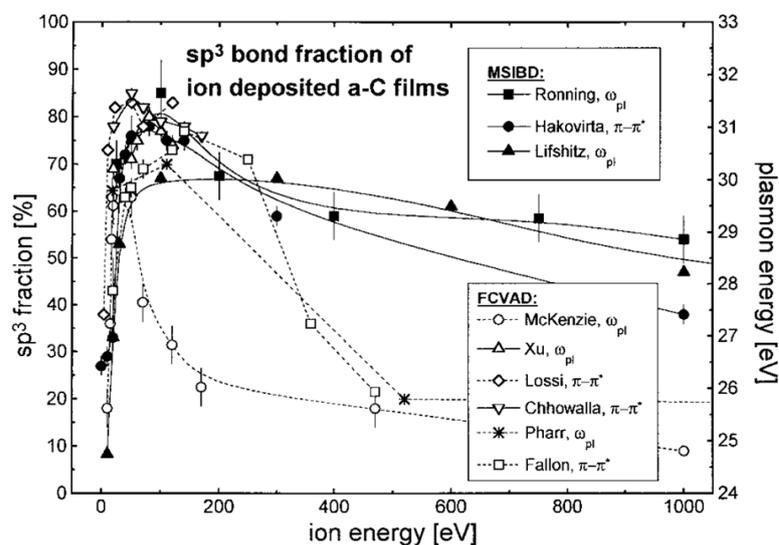
Weiterhin konnte experimentell gezeigt werden, dass sich die Martens-Härte  $H$  und der E-Modul  $E$  proportional zueinander verhalten (vgl. Gl. 2.3) [15].

$$H/E = 0,1 \quad (\text{Gl. 2.3})$$

## 2.2 Herstellung von ta-C-Schichten

### 2.2.1 Schichtwachstumsmodell von ta-C

Das Wachstum, mittels PVD-Verfahren hergestellter amorpher Kohlenstoffschichten, basiert auf dem Beschuss des Substrates bzw. der Schicht mit hochenergetischen Kohlenstoffteilchen. Durch in die Oberfläche eindringende Kohlenstoffteilchen findet eine Wechselwirkung von Verdichtungs- und Relaxationsprozessen statt. Diese bestimmen das  $sp^2 / sp^3$ -Verhältnis. Der  $sp^3$ -Bindungsanteil in den Schichten korreliert dabei stark mit der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen. Die Bildung der metastabilen  $sp^3$ -Bindungen im Vergleich zu den stabileren  $sp^2$ -Bindungen in amorphen Kohlenstoffschichten ist nur unter Einhaltung bestimmter Prozessparameter möglich [18, 19]. Die optimale Ionenenergie für einen hohen  $sp^3$ -Anteil liegt für den Vakuumbogen in einem Bereich von 50 bis 100 eV [21]. Hofsäss et al. bestätigen diese Aussage in der Gegenüberstellung verschiedener Versuche für den gefilterten Vakuumbogen (FCVAD), siehe Abb. 2.3 [20]. Ein deutlich breiterer Energiebereich für einen hohen  $sp^3$ -Anteil ergibt sich für mass-selected ion-beam-deposition (MSIBD) [15].



**Abb. 2.3:** Abhängigkeit des  $sp^3$ -Anteils von der Ionenenergie für FCVAD und MSIBD verschiedener Autoren [20]

Als Ursache für dieses Verhalten werden thermisch angeregte Relaxationsprozesse vermutet, die aufgrund der höheren Beschichtungsrate bei FCVAD im Ver-

gleich zu MSIBD stärker ausgeprägt sind. Um ein besseres Verständnis für den Einfluss der Ionenenergie auf den  $sp^3$ -Gehalt zu erlangen, wird im Folgenden näher auf den Wachstumsmechanismus wasserstofffreier amorpher Kohlenstoffschichten eingegangen.

### **Subplantationsmodell**

Lifshitz und Kollegen haben mit dem „Subplantationsmodell“ ein akzeptiertes Modell zum Wachstum amorpher Kohlenstoffschichten vorgeschlagen.

„Subplantation“ steht als eine Kurzform für oberflächennahe Implantation (sub-surface implantation) und beschreibt den Vorgang des Eindringens und Stoppens von hochenergetischen Teilchen in einer Oberfläche. Die Teilchenenergie muss dabei ausreichen, um die obersten Atomlagen zu durchdringen. Energieverluste, durch Wechselwirkung des eindringenden Ions mit den Gitteratomen, stoppen das Teilchen nahe unter der Oberfläche (Subplantationszone), wo es ein Zwischengitterplatz besetzt. Die erreichte Eindringtiefe des Ions hängt dabei maßgeblich von seiner Energie, dem Auftreffwinkel und dem Schicht- bzw. Substratmaterial ab. Dieser Vorgang führt zu einer lokalen Konzentrationserhöhung mit erhöhten Druckeigenstressungen. Die Besetzung der Zwischengitterplätze erfolgt zum einen direkt durch die implantierten Atome, als auch durch entlang der Stoßkaskade verschobene Atome. Im Fall von Kohlenstoff begünstigen die erhöhten Druckeigenstressungen in der amorphen Matrix die Bildung der metastabilen  $sp^3$ -Phase [22]. Dieser Vorgang ist verbunden mit einer zur Oberfläche gerichteten Ausbreitung der wachsenden Schicht (internal subsurface growth) [23]. Mit dem Erreichen einer maximalen Druckeigenstressung, die bei weiterer Erhöhung zu einer plastischen Verformung führt, wird der maximal zu erreichende  $sp^3$ -Bindungsanteil begrenzt [15]. Diesem Prozess wirken Diffusionsprozesse, ausgelöst durch sogenannte „thermal spikes“, entgegen. Als „thermal spike“ ist die Energiedissipation in Form von Phononen (Gitterschwingungen), die zu einer starken lokalen Erwärmung entlang der Stoßkaskade führen, zu verstehen. Bei zu starker Erwärmung können, die auf den Zwischengitterplätzen eingebauten Kohlenstoffatome zur Oberfläche diffundieren, wodurch es zum Abbau der Druckeigenstressungen kommt. Dieser Relaxationsprozess ermöglicht die Umhybridisierung von  $sp^3$ -Bindungen in die stabilere  $sp^2$ -Phase.

Lifshitz et al. unterteilen den Wachstumsprozess der für energiereiche Ionen oder Atome mit kinetischer Energie von 1 bis  $10^3$  eV gilt, in drei aufeinander folgende Phasen [23]:

- Kollisionsphase ( $\sim 10^{-13}$  s): Die Kollisionsphase umfasst den Zeitraum in der das Subplantationsatom durch Kollisionen mit anderen Atomen oberflächennah gestoppt wird. Durch Ionisation, durch Elektronenanregung und vor allem durch die Verschiebung von Atomen innerhalb einer Stoßkaskade, die mit Gitterschwingungen einhergeht, wird Energie abgegeben [22].
- Thermalisierungsphase ( $\sim 10^{-11}$  s): Die während der Kollisionsphase freigeordnete Wärmeenergie verteilt sich auf die umliegenden Atome entlang der Stoßkaskade.
- Relaxationsphase ( $\sim 10^{-10}$ -1 s): In dieser Phase bildet sich durch chemische Prozesse, durch Diffusionsvorgänge und durch Phasentransformation die eigentliche Bindungsstruktur aus. Dabei konkurrieren  $sp^3$  bildende Stabilisierungsvorgänge mit der Relaxation zu  $sp^2$  durch Diffusionsvorgänge in Richtung der Oberfläche [15, 22].

Der von Lifshitz beschriebene Wachstumsprozess wird nur durch die einzigartige Kombination des Kohlenstoffs aus hoher Bindungsenergie und geringer Atommasse möglich. Dies ermöglicht vergleichsweise große Eindringtiefen ohne, dass die Selbstsputterrate das Schichtwachstum übertrifft [22].

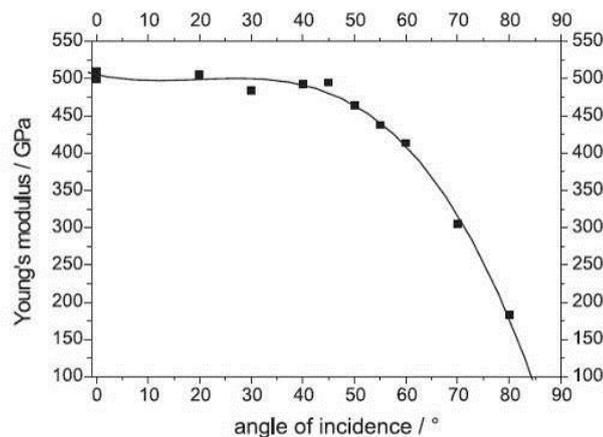
Robertson konkretisiert das „Subplantationsmodell“ in dem er die notwendige Energie für das Eindringen eines Ions in die Oberfläche näher beschreibt [8]. Die benötigte kinetische Energie, um in die Oberfläche eindringen zu können, definiert er als Eindringsschwellwert  $E_p$ . Dieser Wert ergibt sich aus der Differenz der Versetzungsenergie  $E_d$  und der Bindungsenergie  $E_b$  (vgl. Gl.2.4).

$$E_p = E_d - E_b \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Konkret berechnet sich die kritische Teilchenenergie für die Subplantation wie folgt (vgl. Gl. 2.5):

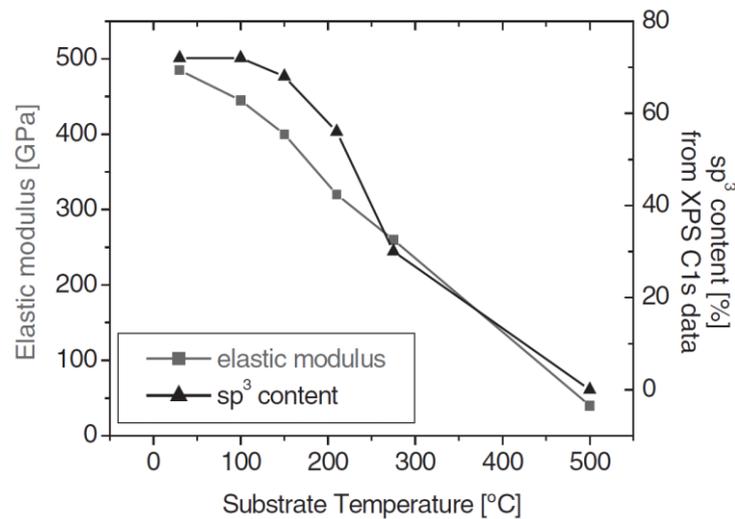
$$E_p = \left( \frac{d / \text{nm}}{0,024 \cdot V_{\text{mol}} / \text{cm}^3} \right)^{3/2} \cdot Z^{4/3} \text{ eV} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Dabei entspricht  $d$  der Dicke einer Monolage bzw. dem Atomdurchmesser,  $Z$  der Ordnungszahl und  $V_{\text{mol}}$  dem Mol-Volumen. Für Kohlenstoff ergibt sich aufgrund der niedrigen Ordnungszahl eine niedrige Energieschwelle von  $E_p = 22 \text{ eV}$ . Ein Kohlenstoffteilchen mit einer Energie  $< 22 \text{ eV}$  kann demnach nicht in die Oberfläche eindringen. Stattdessen lagert es sich an der Oberfläche an und verbleibt dort in der  $\text{sp}^2$ -Phase. Erst wenn die kinetische Energie des Teilchens größer als  $E_p$  wird, besteht die Möglichkeit in die Oberfläche einzudringen. Neben der Teilchenenergie wird der  $\text{sp}^3$ -Anteil der aufwachsenden Schicht durch den Auftreffwinkel des Plasmas zur Substratoberfläche beeinflusst.



**Abb. 2.4:** Einfluss des Ionen-Auftreffwinkels auf den E-Modul [24]

Mit größer werdendem Auftreffwinkel der Ionen zur Oberflächennormale sinkt die Eindringtiefe. Für die von Schulz et al. untersuchte Laser Arc Technologie konnte ab einem Einfallswinkel von circa  $60^\circ$  ein drastischer Abfall des  $\text{sp}^3$ -Anteils nachgewiesen werden. Dies spiegelt sich wiederum in einem Abfall des E-Moduls wider, siehe Abb. 2.4 [24]. Durch das Anlegen einer negativen Vorspannung am Substrat (Bias) kann dieser Effekt zum Teil kompensiert werden. Die Ionen werden dabei entlang der senkrecht zur Substratoberfläche austretenden Feldlinien beschleunigt.



**Abb. 2.5:** Korrelation des mit LAwave gemessenen E-Moduls und dem aus Photoelektronenspektroskopie (XPS) ermittelten  $sp^3$ -Gehalt amorpher Kohlenstoffschichten, in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur [25]

Ebenfalls wurde durch Schulz et al. der Einfluss der Substrattemperatur auf den  $sp^3$ -Anteil und den E-Modul untersucht. Bei dieser Untersuchung konnte das Substrat während des Beschichtungsprozesses auf Temperaturen von bis zu 500 °C erhitzt werden. Ab einer Substrattemperatur von ca. 100 °C ist mit einem sukzessiven Abfall des E-Moduls, respektive des  $sp^3$ -Gehalts zu rechnen, siehe Abb. 2.5. Dieses Verhalten erklärt sich durch Relaxationsprozesse, in der  $sp^3$ -Bindungen in die stabilere  $sp^2$ -Konfiguration umgewandelt werden. In einem Modell von Schultrich werden die Einflüsse der Beschichtungsbedingungen auf den  $sp^3$ -Gehalt in der Endstruktur zusammengefasst (vgl. Gl. 2.6) [22]. Die Besonderheit dieses Modells besteht darin, dass auch Vorgänge der Langzeitrelaxation mitbetrachtet werden. Dabei drückt  $\varepsilon_0$  die Teilchenenergie,  $\Delta\varepsilon$  die Breite der Energieverteilung,  $T$  die Substrattemperatur und  $\nu$  den Auftreffwinkel gegenüber der Oberflächennormale aus.

$$s(\varepsilon_0, \Delta\varepsilon, T, \nu) = s_0 e^{-\left( \frac{20 + 18000 e^{-2200K/T}}{\cos^2 \nu \varepsilon_0 / eV} \right)^{\varepsilon_0 / \Delta\varepsilon}} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Schichtwachstumsprozess von ta-C-Schichten ein komplexes Zusammenspiel von Verdichtungs- und

Relaxationsprozessen ist, welches nur in einem kleinen Prozessfenster zu einem hohem  $sp^3$ -Anteil führt und in Abhängigkeit von der verwendeten Abscheidetechnologie variieren kann.

### 2.2.2 Kathodische Lichtbogenverdampfung

Die Abscheidung wasserstofffreier tetraedrisch amorpher Kohlenstoffschichten kann ausschließlich durch Verfahren der physikalischen Dampfphasenabscheidung (physical vapour deposition, PVD) erfolgen. Nur mit PVD-Verfahren ist eine Schichtabscheidung bei Temperaturen kleiner  $150\text{ °C}$  und ohne einen nennenswerten Einbau von Wasserstoff ( $<3\text{ at.-%}$ ) möglich. Für die industrielle Herstellung von  $ta\text{-C}$ -Schichten sind nicht alle verfügbaren PVD-Verfahren ideal. So ist das Verdampfen und Sputtern aufgrund geringer Ionisationsraten ( $< 1\%$ ) [26] und niedrigen Teilchenenergien nur bedingt für die Abscheidung von  $ta\text{-C}$ -Schichten geeignet. Mit der Ionenstrahlverdampfung und der Laserstrahlverdampfung (pulsed laser deposition, PLD) können hohe Ionisationsraten erzielt werden, allerdings sind die Abscheideraten für eine Großserienfertigung unzureichend [27]. Auch mit dem Hochleistungsimpulsmagnetronsputtern (HIPIMS) sind die erreichten Abscheideraten, aufgrund der geringen Selbstsputterrate von Kohlenstoff, für die meisten industriellen Anwendungen derzeit unzureichend. Eine Steigerung der Abscheiderate durch den Parallelbetrieb mehrerer Quellen ist aufgrund des damit gekoppelten Energieeintrags mit einer unzulässigen Substrataufheizung verbunden. Der kathodische Lichtbogen hingegen hat sich, aufgrund seiner hohen Ionisations- und Abscheideraten, als das derzeit effektivste Verfahren zur industriellen Abscheidung von  $ta\text{-C}$ -Schichten etabliert [28]. Heutzutage wird der kathodische Lichtbogen schwerpunktmäßig für die Abscheidung harter, verschleißfester, korrosionsbeständiger und reibungsmindernder Schichten sowie für dekorative Anwendungen eingesetzt. Obwohl der kathodische Lichtbogen in die Familie der Verfahren der PVD-Verfahren eingeordnet wird, unterscheidet er sich wesentlich zu anderen Beschichtungsverfahren aus dieser Gruppe. Die große Bedeutung der kathodischen Bogenverdampfung erklärt sich aus der produktiven und effizienten Erzeugung von hochionisiertem Plasma und dem einfachen Aufbau der Quellen [29]. Andere industrierelevante Eigenschaften wie eine hohe Abscheiderate, Materialvielfalt, gute Haftfestigkeit, relativ gute Be-

herrscharkeit des Prozesses sowie die Abscheidemöglichkeit von harten und dichten Schichten unter Vakuum als auch in reaktiver Atmosphäre zu arbeiten sind Merkmale einer guten Eignung des Vakuumbogens als Werkzeug zur Schichtherstellung. Wie der Name ‚kathodische Bogenentladung‘ bereits andeutet, wird sie durch Prozesse an der Kathode und ihrer unmittelbaren Umgebung dominiert. Im DC-Betrieb findet die Bogenentladung typischerweise bei Bogenströmen um 100 A und im gepulsten Betrieb im Kiloampere-Bereich statt. Dabei stellt sich eine materialabhängige Bogenbrennspannung ein. Der Bogenstrom tritt in Form von circa 1 mm<sup>2</sup> großen Brennflecken aus der Kathodenoberfläche aus. Jeder Kathodenbrennfleck besteht dabei aus mehreren wenige Mikrometer großen Elementarspots, wobei diese wiederum nur eine kurze Lebensdauer besitzen. Danach bildet sich statistisch in seiner unmittelbaren Umgebung ein neuer Elementarspot. Dieser Prozess ist für die ungerichtete Bewegung des Brennflecks über die Kathodenoberfläche (random walk) verantwortlich. Die Stromtragfähigkeit eines Bogens ist begrenzt. Bei Überschreitung kommt es zur Teilung des Bogens, so dass sich zwei Brennflecken mit Strömen unterhalb der maximalen Stromtragfähigkeit ausbilden. Die durch den Bogenstrom generierten Magnetfelder führen dazu, dass sich die Brennflecken gegenseitig abstoßen und auseinanderlaufen. Exemplarisch ist in Abb. 2.6 die Brennfleckbewegung eines Hochstrombogens mit steigender Pulslänge dargestellt.

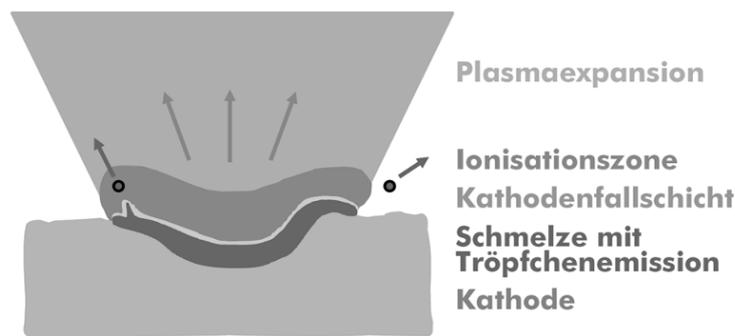


**Abb. 2.6:** Brennfleckbewegung eines Hochstrombogens auf einer Metallkathode bei steigender Pulslänge (im Bild von links nach rechts) [32]

Charakteristisch für den Brennfleck sind die hohen Strom- und Leistungsdichten und die daraus resultierende hohe Plasmadichte [30]. Die Stromdichte im Brennfleck liegt in der Größenordnung von  $10^8$  A/cm<sup>2</sup>. Bei einer typischen Kathoden-

fallspannung von 20 V ergeben sich damit Leistungsdichten von  $10^9$  W/cm<sup>2</sup>. Diese hohen Leistungsdichten ermöglichen eine Phasenumwandlung von fest in die Gasphase innerhalb von 10 bis 100 ns [31]. Aufgrund der rasant stattfindenden Phasentransformation wird auch von einer Explosion gesprochen [30].

Die explosive Phasentransformation ist charakteristisch für den kathodischen Lichtbogen und untypisch für andere Entladungsvorgänge. Der im Brennfleck gebildete Neutralteilchendampf kann dem kathodennahen elektrischen Feld (Dicke  $\leq 10$  nm), der sogenannten Kathodenfallzone, ungehindert entweichen. Erst in der darauf folgenden Ionisationszone (Dicke  $\leq 1$   $\mu$ m) kommt es zur Ionisation durch die Bogenelektronen und der Ausbildung des Plasmas mit der anschließenden Plasmaexpansion (vgl. Abb. 2.7) [33].



**Abb. 2.7:** Schema der Plasmaemission am Mikroskop (Durchmesser  $\approx 10$   $\mu$ m) [33]

Die hohen Leistungsdichten ermöglichen eine vollständige Ionisation des Plasmas. Abhängig vom Material werden auch mehrfach geladene Ionen generiert [34]. Das im Brennfleck erzeugte Plasma übersteigt den atmosphärischen Druck um Größenordnungen. Aus diesem Grund ist der Begriff des Vakuumbogens ungünstig gewählt, da dort, wo es ein Bogen gibt, kein Vakuum mehr ist und umgekehrt gibt es im Vakuum auch keinen Bogen [35]. Geschichtlich wird der Begriff „Vakuumbogen“ jedoch für Verfahren, bei denen vor der Entladung kein nennenswerter Gasdruck vorliegt verwendet. Der Begriff „kathodischer Lichtbogen“ steht allgemein für Vakuumbögen und Bögen in Gasatmosphäre [36]. Das Plasma expandiert durch den großen Druckgradienten zwischen Brennfleck und Vakuum bzw. Niederdruckgasatmosphäre sehr schnell. Die Ionen beschleunigen auf Geschwindigkeiten in der Größenordnung von  $10^4$  m/s [37, 38]. Die Ionen

folgen dabei den leichteren und schnelleren Elektronen. Die Elektronen bewegen sich mit einer mittleren Geschwindigkeit von  $10^5$  bis  $10^6$  m/s von der Kathode in Richtung der Anode [39]. Die Beschleunigung der Ionen ist so stark, dass sie sich entgegen des elektrischen Feldes in Richtung der Anode bewegen [31]. Zur Aufrechterhaltung des Bogens ist die Plasmaerzeugung im Brennfleck entscheidend. Das Plasma bildet die leitende Verbindung zwischen Kathode und Anode. Von der Kathode emittierte Elektronen bewegen sich in Richtung der Anode, um den elektrischen Kreis zu schließen. Der dabei fließende Bogenstrom wird in erster Linie durch die emittierten Elektronen getragen [31].

Den Zusammenhang des Kathodenmaterials mit den entsprechenden Plasmaeigenschaften fassen Anders und Kollegen mit der „Bindungsenergieregeln“ zusammen. Dabei hält er fest, dass die Bindungsenergie eine Materialkonstante ist, die nicht durch den Bogen beeinflusst wird. Vielmehr bestimmt die Bindungsenergie die Bogenbrennspannung. Unter der Bogenbrennspannung ist die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode zu verstehen. Es wurde gezeigt, dass mit Zunahme der Bindungsenergie des Kathodenmaterials, die Bogenbrennspannung, die Leistungsdichte, der mittlere Ladungszustand, die Elektronentemperatur und die kinetische Energie der Ionen steigen [40].

### 2.2.3 Besonderheiten des Kohlenstoffvakuum Bogens

Im Vergleich zu metallischen Kathodenmaterialien gibt es bei Kohlenstoff einige Besonderheiten. So bewegt sich der Brennfleck auf Graphitkathoden um zwei Größenordnungen langsamer. Die längere Verweilzeit des Bogens führt zu einem lokal konzentrierten Materialabtrag, wodurch es zur Bildung von Kratern und zur Aufrauung der Kathodenoberfläche kommt. Die aufgeraute Kathodenoberfläche erschwert die Bogenbewegung zusätzlich. Die langsame Bogenbewegung führt zu einer lokalen Aufheizung der Kathode, wodurch die Emission von Makropartikeln begünstigt wird [41]. Dieses Verhalten ist auf einen um Größenordnungen höheren elektrischen Widerstand des Kohlenstoffs ( $10^{-5} \Omega \text{ m}$ ) im Vergleich zu Metallen ( $<10^{-7} \Omega \text{ m}$ ) zurückzuführen, wodurch sich der Spotbereich stärker aufheizt. Zum anderen trägt der negative Temperaturwiderstand des Kohlenstoffs dazu bei, dass heißere Spotgebiete bevorzugt werden. Des Weiteren begünstigt

die heterogene Beschaffenheit und die Porosität der Graphitkathode, das Festbrennen des Bogens [42].

Eine weitere Besonderheit im Vergleich zu Metallkathoden ist, dass der Druck und die Temperatur im Brennfleck unterhalb des Triplepunktes vom Kohlenstoff liegen. Somit gibt es keine Aufschmelzungen im Spot, sondern der Kohlenstoff sublimiert. Feste Bestandteile werden daher nicht in Form von Schmelztröpfchen (Droplets) emittiert, sondern als sogenannte Makropartikel.

#### 2.2.4 Bestimmung der Erosions-, Volumen- und Abscheiderate

Die Bewertung der Leistungsfähigkeit einer Plasmaquelle erfolgt über die realisierbare Erosionsrate. Die Erosionsrate entspricht der Masse an Kathodenmaterial, welches aus der festen Phase in ionisiertes Plasma pro Ladungseinheit transformiert wird. Die Erosionsrate wird in Mikrogramm pro Coulomb angegeben. Die Erosionsrate  $\gamma_i$  berechnet sich nach dem Gesetz von Faraday und lässt sich durch Messung des Ionenstroms  $I_{Ion}$  und des Bogenstroms  $I_{Bogen}$  bestimmen (Gl. 2.7) [43].

$$\gamma_i = \frac{I_{Ion}}{I_{Bogen}} * \frac{m_c}{e \cdot Q} \quad (\text{Gl. 2.7})$$

$$I_{Ion} \approx 0,1 * I_{Bogen} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

- $e$  Elementarladung
- $Q$  Ladung des Teilchens
- $m_c$  Masse des C-Atoms  $2 \cdot 10^{-23}$  g

In der Literatur wird für Bogenströme in der Größenordnung von 100 A häufig von einem Ionenstromanteil von etwa 10 % berichtet [44]. Anders et al. haben jedoch gezeigt, dass der Ionenstromanteil vom Kathodenmaterial bzw. der Bindungsenergie abhängt. Für Kohlenstoff wurde ein Ionenanteil von bis zu 19 % ermittelt [45].

Abhängig von der Dichte  $\rho$  der abgeschiedenen Schicht ergibt sich eine Volumenrate. Die im Kohlenstoffvakuumbogen erzeugte Volumenrate errechnet sich für einfach geladene Teilchen entsprechend Gl. 2.9.

$$V/t = V_{mol} / Q_{mol} * I_{lon} * \alpha \quad (\text{Gl. 2.9})$$

$$V_{mol} = m_{mol} / \rho$$

$$Q_{mol} \approx 10^5 \text{ A} \cdot \text{s} \text{ (Faradaysche Zahl)}$$

Aufgrund anlagenspezifischer Einflussfaktoren wie Abstand Quelle zum Substrat und Kammergeometrie ergibt sich ein Verlustfaktor  $\alpha$  für die das Substrat erreichende Volumenrate. Für ungefilterte Systeme liegt dieser typischerweise bei  $\alpha \approx 0,25$  [42].

Für die tatsächliche Abscheiderate  $R$  auf dem Substrat müssen Einflussgrößen wie die Kammergröße, die Substratrotation, der Befüllungsgrad der Anlage und die Dichte der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht mit betrachtet werden. Über die Messung des am Substrat ankommenden Ionenstroms  $I_{lon}$  lässt sich die tatsächliche Abscheiderate pro Zeit ermitteln. Die Abscheiderate  $R$  einer reinen Kohlenstoffschicht berechnet sich wie folgt [46] (vgl. Gl. 2.10):

$$R = \frac{m_c}{\rho} * \frac{j}{e} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Die Berechnungen basieren darauf, dass die Abscheiderate mit dem am Substrat ankommenden Ionenstrom korreliert [47]. In der Praxis liegt der Masseanteil an Makropartikeln der die Kathode verlässt jedoch in der gleichen Größenordnung oder teilweise sogar höher als das, was in Form von ionisiertem Plasma emittiert wird [45]. Somit ist davon auszugehen, dass die Makropartikel bei ungefilterten Systemen erheblich zum Schichtwachstum beitragen.

### 2.2.5 Abscheidetechnologie für den Kohlenstoffvakuumbogen

Die in Kapitel 2.2.3 genannten Besonderheiten des Kohlenstoffvakuumbogens machen Anpassungen in der Verdampfertechnik notwendig. Die vergleichsweise geringe Brennfleckbeweglichkeit des Kohlenstoffvakuumbogens und die heterogene Beschaffenheit der Graphitkathode im Vergleich zu Metallkathoden sind für einen ungleichmäßigen Kathodenabtrag verantwortlich. Eine ungünstige Kathodenausnutzung sowie eine verstärkte Emission von festen Bestandteilen des Kathodenmaterials, auch als Makropartikel bekannt, sind die Folge. Aus diesen

Gründen sind herkömmliche Gleichstrombogenverdampfer für Kohlenstoffkathoden ungeeignet. Um die Brennfleckdynamik auf der Kathode zu erhöhen und die Spotbewegung gezielt steuern zu können, wird bei dem sogenannten Gesteuerter-Bogen-Prozess ein zusätzliches Magnetfeld auf der Kathodenoberfläche induziert. Durch die gezielte Spotbewegung gelingen ein gleichmäßiger Abtrag und eine verbesserte Kathodenausnutzung. Gleichzeitig sinkt aufgrund der höheren Beweglichkeit des Bogens die Emission von Makropartikeln. Durch den Einsatz eines gepulsten Hochstrom-Vakuumbogens (HCA: high current arc) wird die Brennfleckbeweglichkeit verbessert. Die Pulsströme beim HCA-Verfahren liegen im Kiloampere-Bereich, wodurch die verringerte Erosionsrate durch den Pulsbetrieb überkompensiert werden kann [24]. Die begrenzte Stromtragfähigkeit eines Bogens von ca. 100 A sorgt bei Spitzenströmen oberhalb von 500 bis 1000 A dafür, dass sich der Brennfleck in mehrere Spots aufteilt. Voraussetzung für die permanente Spotaufspaltung ist ein gewisser Stromanstieg, der nur über einen gepulsten Betrieb realisiert werden kann [33]. Der Pulsbetrieb im Kiloampere-Bereich ermöglicht eine stärkere Anregung des Bogenplasmas. Dadurch steigt sowohl der Ionisationsgrad, als auch die kinetische Energie, von circa 20 auf bis zu 45 eV, der Kohlenstoffionen [24, 48, 49]. Weiterhin wurde beim Pulsbetrieb im Kiloampere-Bereich ein überproportionaler Anstieg des Ionenstroms beobachtet, der mit einem Anstieg der Abscheiderate gleichzusetzen ist. Durch den gepulsten Hochstrombogen reduzieren sich die Partikel um eine Größenordnung [33]. Beim HCA-Verfahren wird der Bogen nach einer definierten Pulsdauer von typischerweise 100 ns bis 5 ms abgeschaltet, weshalb auf eine magnetische Steuerung verzichtet werden kann [49]. Die erneute Zündung des Bogens erfolgt im Zentrum der Kathode durch eine Gleitfunkenladung. Eine Herausforderung des Pulsbetriebes besteht in der langzeitstabilen Zündung des Bogens bei hohen Frequenzen und Wiederholraten. Um das häufige Zünden des Bogens zu vermeiden, wird bei der spARC-Technologie (spARC: super pulsed arc) ein permanent brennender Gleichstrombogen mit Hochstrompulsen überlagert. Dadurch kann auf eine aufwändige Zündvorrichtung verzichtet und gleichzeitig die Vorzüge des Hochstrombogens genutzt werden [50].

---

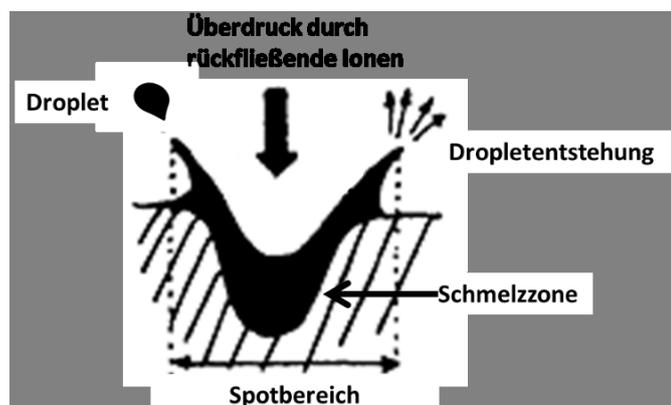
Allen vorgestellten Technologien ist gemein, dass nur ein geringes Kathodenvolumen bereitgestellt wird, wodurch die erreichbaren Schichtdicken stark limitiert sind. Ein Aufskalieren der Beschichtungshöhe kann nur durch zusätzliche Verdampfer ermöglicht werden. Dabei besteht die Herausforderung, eine gute Schichthomogenität über die Beschichtungshöhe zu realisieren und zudem steigt der Aufwand für die regelmäßig notwendigen Kathodenwechsel.

Am Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS wurde eine Abscheidetechnologie speziell für die Herstellung von wasserstofffreien Kohlenstoffschichten entwickelt. Die sogenannte Laser-Arc-Technologie basiert auf einem gepulst betriebenen Vakuumbogen, der durch einen fokussierten Laserpuls gezündet wird. Sie vereint die gute Prozesskontrolle des PLD-Verfahrens mit der hohen Effektivität des Vakuumbogens [51]. Das Kathodenmaterial wird in Form von zylindrischen Kohlenstoffwalzen bereitgestellt. Ein Scannersystem realisiert die lineare Verschiebung des Laserstrahls über die gesamte Höhe der Kohlenstoffwalzen. Die Scanbewegung wird mit der Rotation der Kohlenstoffwalzen überlagert, wodurch ein homogener Materialabtrag der gesamten Kohlenstoffwalze realisiert wird. Die Höhe der Kohlenstoffwalzen entspricht dabei der realisierbaren Beschichtungshöhe. Das zur Verfügung stehende Kathodenmaterial ermöglicht die Abscheidung einer Vielzahl nahezu beliebig dicker Kohlenstoffschichten. Mit der Laser-Arc-Technologie wurde ein Verfahren für die ta-C-Abscheidung entwickelt, welches im Vergleich zu bestehenden Technologien durch eine hohe Produktivität, gute Aufskalierbarkeit, hohe Langzeitstabilität und ausgezeichnete Prozesskontrolle gekennzeichnet ist. Die Laser-Arc-Technologie bildet ein Kernthema dieser Arbeit und wird daher in Kapitel 2.5.2 näher erläutert.

## 2.3 Makropartikel

### 2.3.1 Entstehung und Transport

Die hohen Leistungsdichten im Brennfleck begründen die effektive Plasmaproduktion des Vakuumbogens. Gleichzeitig sind die hohen Leistungsdichten für die Emission von unerwünschten Nebenprodukten, in Form von Makropartikeln, verantwortlich. Der Begriff „Makro“-Partikel erklärt sich aus der vergleichsweise großen Masse der Partikel gegenüber den Ionen, Elektronen und Atomen, welche in der Wechselwirkungszone der Kathodenoberfläche mit dem Brennfleck, bei der Vakuumverdampfung freigesetzt werden. Bei metallischen Kathoden handelt es sich bei den Makropartikeln vorwiegend um aufgeschmolzenes Kathodenmaterial, sogenannte Schmelztröpfchen bzw. Droplets. Im Gegensatz dazu werden bei Kohlenstoffkathoden die Partikel nicht aufgeschmolzen, sondern verlassen die Kathode in fester Form, sogenannte Makropartikel. Droplets und Makropartikel sind für die Ausbildung von Störstellen in der Schicht verantwortlich und sind daher für tribologische und optische Schichten unerwünscht. Jüttner erklärt in seinem Modell zum kathodischen Brennfleck die Entstehung von Makropartikeln mit dem auf die Schmelzzone wirkenden Überdruck des Plasmas, siehe Abb. 2.8 [52]. Die Freisetzung der Droplets erfolgt überwiegend mit flachem Winkel gegenüber der Kathodenoberfläche. Nach Jüttners Modell ist demnach die Plasma-Produktion im Vakuumbogen unweigerlich mit der Freisetzung von Makropartikeln verbunden.



**Abb. 2.8:** Partikelentstehung nach Jüttner [52]

Beim Kohlenstoffvakuumbogen hingegen sind Druck und Temperatur im Brennfleck unterhalb des Tripelpunktes, sodass der Kohlenstoff sublimiert. Im Gegensatz zu metallischen Kathoden bildet sich auf der Graphitkathode aufgrund der Schmelztemperatur von Kohlenstoff oberhalb von 4000 K im Brennfleck keine Schmelzzone aus [33]. Dennoch kommt es im Brennfleck der Graphitkathode ebenfalls zur Emission von Partikeln. Der Entstehungsprozess von Makropartikeln auf einer Kohlenstoffkathode ist derzeit nicht vollständig geklärt. Als eine Ursache wird der starke Temperaturgradient zwischen Brennfleck und benachbartem Kathodenmaterial gesehen, der zu hohen Spannungen im Kathodenmaterial führt. Ausgelöst durch diese thermisch verursachten Spannungen kann es zu einer schockartigen Freisetzung von Partikeln im Bereich des Brennflecks kommen [33, 53]. Ein Modell von Beilis hingegen sieht die Ursache in kleinen Rauheitsspitzen auf der Kathodenoberfläche. Die hohen Ströme im Brennfleck fließen vermehrt über diese Rauheitsspitzen, wodurch sich diese schlagartig aufheizen und explodieren können [54].

Nachdem die Partikel von der Kathodenoberfläche freigesetzt werden, kommt es in der Ionisationszone zu einer starken Wechselwirkung zwischen Partikeln und Ionen. Aufgrund des intensiven Ionenbeschusses werden die Partikel weiter beschleunigt und unter Umständen von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt. Im weiteren Verlauf sind die thermisch isolierten Partikel einer starken Interaktion mit Elektronen und Ionen ausgesetzt. Dies führt zur Aufheizung der Partikel bis hin zur teilweisen Verdampfung [55]. Die höhere Beweglichkeit der Elektronen gegenüber den Ionen führt zudem zu einer negativen Aufladung der Partikel [54]. Die Größe der emittierten Kohlenstoffpartikel liegt zwischen kleiner 100 nm bis zu 100  $\mu\text{m}$  [49, 56]. Schuelke und Anders haben mit Hilfe eines optischen Messverfahrens die Geschwindigkeit der emittierten Kohlenstoffpartikel auf 10 bis 370 m/s bestimmt. Durch Kollision an der Kammerwand reduziert sich die kinetische Energie der Partikel durchschnittlich um circa ein Drittel [37].

In der Vergangenheit haben sich eine Vielzahl an Untersuchungen mit dem Entstehungsprozess und der Reduktion von Makropartikeln beschäftigt [52, 54]. In der Arbeit von Daalder wurden einige grundsätzliche Aussagen zur Partikelentstehung getroffen [57].

Boxman fasst diese Aussagen wie folgt zusammen [54]:

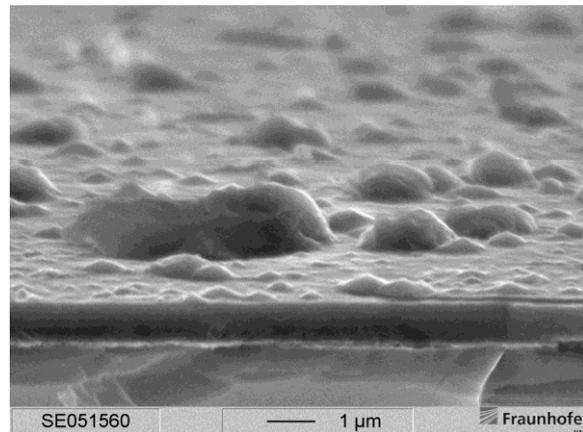
- 1.) Das durch den Vakuumbogen verdampfte Material besteht zum größten Teil aus Plasma und Makropartikeln und nur zu einem vernachlässigbaren Anteil aus neutralen Teilchen.
- 2.) Die Partikelgröße nimmt exponentiell ab, d. h. es gibt mehr kleine als große Partikel.
- 3.) Die Anzahl der Droplets sinkt mit steigender Schmelztemperatur des Kathodenmaterials.
- 4.) Ein überwiegender Teil der Partikel wird in einem flachen Winkel zwischen 10 bis 30° von der Kathodenoberfläche emittiert, wobei das Plasma nahezu im rechten Winkel von der Kathodenoberfläche austritt.

Im Gegensatz zu metallischen Kathoden, bei denen die Droplets in einem flachen Winkel zur Kathodenoberfläche emittiert werden, bewegen sich Kohlenstoffmakropartikel vorwiegend entlang der Plasmaausbreitung [37].

Trotz vielfältiger Ansätze zur Partikelvermeidung und dem Einsatz aufwändiger Filtertechnologien ist es bisher nicht gelungen, den Partikeltransport auf das Substrat gänzlich zu unterbinden. Die Ursache sieht Boxman in den komplexen Vorgängen des Partikeltransportes, der sich aus der Mitführung mit dem Plasmastrom, elektrostatischer Reflektion geladener Partikel an den Kammerwänden sowie Reflektionen, Zerteilen oder Anhaften von Partikeln an Kammerwänden und -einbauten zusammensetzt [56, 58].

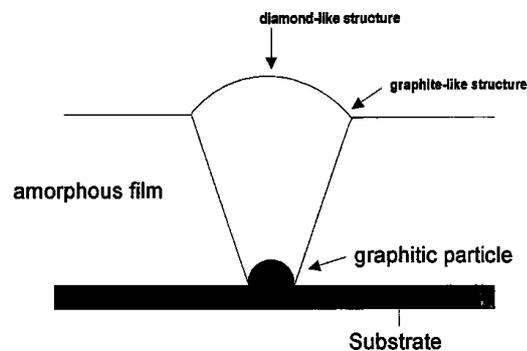
### **2.3.2 Einfluss auf die Schichteigenschaften**

Wachstumsdefekte in den Kohlenstoffschichten werden durch Störstellen, häufig in Form von Makropartikeln bzw. Droplets, Verunreinigungen und der Substratrauhheit, ausgelöst. Häufig ist von diesen Störstellen ausgehend das Aufwachsen einer blumenkohlartigen Struktur, die bis an die Oberfläche der Schicht reicht, zu beobachten (vgl. Abb. 2.9).



**Abb. 2.9:** REM-Aufnahme eines Bruchbildes einer circa 1,0 µm dicken ungefilterten ta-C-Schicht

Drescher et al. haben mit Hilfe von REM- und Raman-Untersuchungen den Aufbau dieser konisch aufwachsenden Graphitknötchen, initiiert durch ein Kohlenstoffmakropartikel, untersucht. Sie konnten zeigen, dass die auf dem Graphitpartikel abgeschiedene Schicht aufgrund der gekrümmten Oberfläche im Zentrum den höchsten  $sp^3$ -Gehalt aufweist und zum Rand hin abfällt, siehe Abb. 2.10 [59].



**Abb. 2.10:** Schematischer Aufbau eines konischen Wachstumsdefektes, initiiert durch ein Makropartikel [59]

Mit Kenntnis über den Aufbau der Wachstumsdefekte wird die Problematik für den tribologischen Kontakt deutlich. Die sehr harten Rauheitsspitzen führen im Kontakt mit einem Gegenkörper zu hohen lokalen Flächenpressungen, wodurch die Reibwiderstände und der abrasive Verschleiß steigen. Zudem stellen die konischen Wachstumsdefekte Störstellen im Schichtaufbau dar, die bei mechanischer Belastung bevorzugt versagen. Reicht der Wachstumsdefekt bis auf das

Substrat, so ist dieser Bereich verstärkt korrosionsgefährdet. Die Rauheit der abgeschiedenen Schichten liegt in der Größenordnung der Partikelgröße [54]. Schichtdefekte werden nicht nur durch den Einbau von Makropartikeln in die Schicht erzeugt, sondern können auch durch den Einschlag eines auf die Schicht auftreffenden Partikels hervorgerufen werden [60].

Makropartikel sind nicht per se unerwünscht. Zum einen haben sie einen hohen Volumenanteil des verdampften Kathodenmaterials und tragen daher erheblich zur Abscheiderate bei und zum anderen gibt es Anwendungen bei denen gezielt eine hohe Rauheit gefordert wird, wie im Fall von reibschlüssigen Verbindungen.

## 2.4 Plasmafilterung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde erläutert, dass der kathodische Brennfleck unweigerlich mit der Freisetzung von Partikeln verbunden ist. Dennoch gab es bei der Verdampfertechnik Entwicklungen, durch die die Emission von Partikeln reduziert werden konnte. So konnte mit Hilfe von magnetisch gesteuerten Kathoden, sogenannten „steered arcs“, die Brennfleckgeschwindigkeit erhöht werden, wodurch die Interaktionszeit mit dem Kathodenmaterial und gleichzeitig die Anzahl und Größe der emittierten Partikel sinkt [61]. Ein weiterer Ansatz die Partikelemission zu reduzieren, sind gepulste Hochstrombögen. Die gleichzeitige Ausbildung mehrerer Spots führt zu einer schnelleren Brennfleckbewegung und damit wiederum zu einer geringeren Partikelemission [55, 62]. Um bereits emittierte Partikel aus dem Plasma zu separieren, ist die Beobachtung von Jüttner hilfreich, dass ein überwiegender Teil der Partikel in einem flachen Winkel von der Kathodenoberfläche emittiert werden. Unter Berücksichtigung dieser Beobachtung kann durch seitlich vom Verdampfer angebrachte Bleche ein Teil der emittierten Partikel zurückgehalten werden. Steigende Anforderungen an tribologische, optische und dekorative Schichten bedingen jedoch weitere Maßnahmen zur Partikelreduktion. Eine signifikante Defektreduktion kann durch den Einsatz von Plasmafiltern erreicht werden [63].

Der Plasmafilter hat die Aufgabe, das im Brennfleck generierte Plasma während seiner Ausbreitung zum Substrat von Makropartikeln zu befreien. Das Wirkprinzip der am häufigsten eingesetzten Filterkonzepte nutzt den Umstand des unterschiedlichen Masse-Ladungsverhältnisses von Makropartikeln und Plasma für die Plasmafilterung. Dabei ist es mit Hilfe von elektromagnetischen Feldern möglich, die Flugbahn des Plasmas zu beeinflussen. Im Gegensatz dazu werden die Makropartikel nicht signifikant beeinflusst. Durch einen geeigneten Aufbau des Filters, der verhindert, dass Partikel von der Kathodenoberfläche auf direktem Weg zum Substrat gelangen und elektromagnetischen Feldern die das Plasma in Richtung des Substrats lenken, gelingt die Plasmafilterung. Die detaillierte Konzeption der Plasmafilter hängt von den konstruktiven Gegebenheiten wie der Kathodengeometrie, den Platzverhältnissen in der Vakuumkammer, dem Kathodenmaterial, den Anforderungen an die Defektdichte und der Abscheiderate ab.

Das Wirkprinzip der am häufigsten umgesetzten Filterkonzepte nutzt den hohen Ionisationsgrad des im Vakuumbogen erzeugten Plasmas. Dadurch wird eine effektive Manipulation des Plasmas durch elektrische und magnetische Felder ermöglicht. Die Tatsache, dass die Plasmafilterung mit Verlusten und damit mit einer Reduktion der Abscheiderate verbunden ist, ist allen Filterkonzepten gemein. Insbesondere für den industriellen Erfolg spielt die Transmission des Plasmafilters, also das Verhältnis zwischen dem in den Filter ein- und austretenden Ionenstrom, eine entscheidende Rolle. Für die Effizienzbeurteilung des Gesamtsystems von Plasmafilter und -quelle dient der Systemkoeffizient  $\kappa$ . Dieser setzt sich aus dem Verhältnis des Ionenstroms, gemessen am Filterausgang  $I_{Filter}$  und dem Bogenstrom  $I_{Bogen}$  zusammen, siehe Gl. 2.11.

$$\kappa_{Filter} = \frac{I_{Filter}}{I_{Bogen}} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

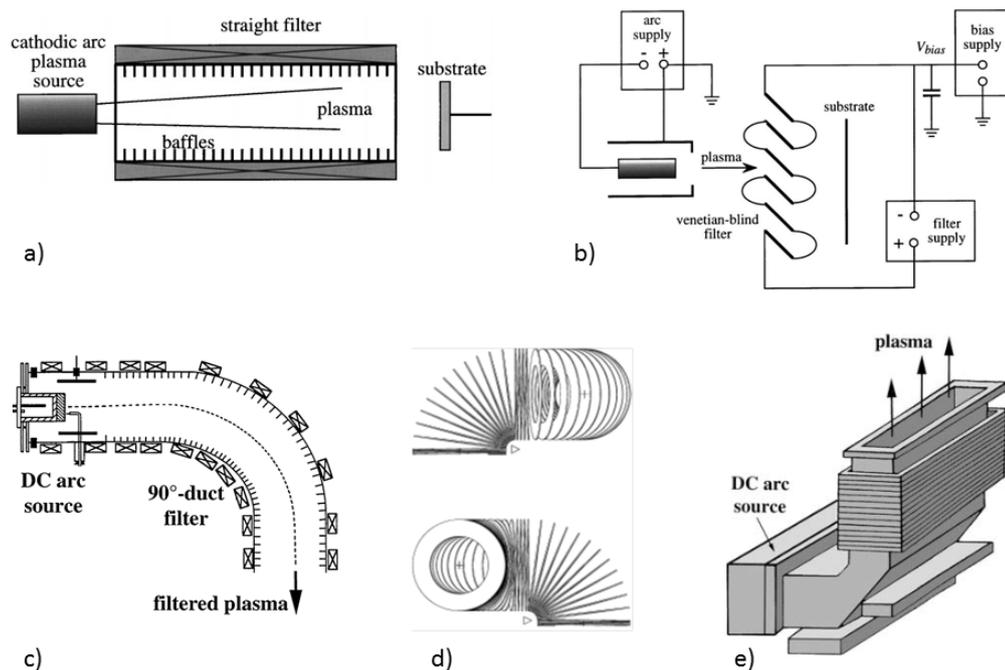
$\kappa_{Filter}$	Systemkoeffizient von Plasmaquelle und -filter
$I_{Filter}$	Am Ausgang des Filters gemessene Ionenstrom
$I_{Bogen}$	Bogenstrom

Da der Bogenstrom größtenteils von Elektronen getragen wird, liegt der Ionenanteil bei typischerweise 10 %. Unter der theoretischen Annahme einer Plasma-transporteffizienz von 100 % könnte  $\kappa_{Filter}$  Werte von maximal 0,1 erreichen [55]. Filtersysteme mit  $\kappa_{Filter} = 0,01$  werden in der Regel als gut bezeichnet [64]. Für gepulste Systeme, mit Spitzenströmen von 5 kA, wurde ein Systemkoeffizient von bis zu 0,07 berichtet [65].

### 2.4.1 Plasmafilterkonzepte

Typischerweise beruht das Funktionsprinzip von Plasmafiltern auf einer Separation von Partikeln und Plasma während ihrer Ausbreitung von der Kathode zum Substrat. Die Umsetzung der Filterkonzepte ist äußerst facettenreich und wird daher nachfolgend nur auszugsweise behandelt. Um sich mit vorhandenen Filtervarianten tiefer vertraut zu machen, empfiehlt sich [46, 55, 58, 66].

Ein vergleichsweise einfacher Aufbau wird mit sogenannten geraden Filtern realisiert. Hier stehen die Kathoden- und Substratoberfläche, verbunden durch einen mit Lamellen ausgekleideten Filterschacht, in direktem Sichtkontakt, siehe Abb. 2.11 a. Da die Partikel überwiegend in einem flachen Winkel zur Kathodenoberfläche emittiert werden, kann ein Großteil der Partikel von den Lamellenblechen im Filterschacht zurückgehalten werden. Die das Substrat erreichende Partikelanzahl ist aufgrund des direkten Sichtkontaktes dennoch hoch. Mit steigender Länge des Filterschachtes steigt die Filterwirkung, gleichzeitig sinkt jedoch die Plasmatransmission exponentiell [55, 67]. Für eine verbesserte Filterwirkung wird bei der „out-off-axis“ Anordnung der direkte Sichtkontakt, zwischen der Kathodenoberfläche und dem Substrat durch Hindernisse, blockiert. Mit Hilfe von magnetischen Feldern wird das hochionisierte Plasma an dem Hindernis vorbeigeführt, siehe Abb. 2.11 c. Aufgrund des stark unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnisses der Ionen im Vergleich zu den festen Bestandteilen kommt es zu einer Separation.



**Abb. 2.11:** Übersicht umgesetzter Filterkonzepte: a) gerader Filter [55], b) Jalousienfilter [55], c) 90°-Aksenov Filter [66], d) Twisted-Filter mit offener Struktur [64], e) Rechteckfilter mit 90° geschlossenem Filterschacht [66]

Durch Beaufschlagung des Filterschachtes mit einer positiven Bias-Spannung lässt sich der Plasmadurchsatz weiter steigern [56]. Die erste Umsetzung des out-off-axis-Filterkonzeptes wurde 1976 durch Aksenov in Form eines Viertel-Torus sowie eines S- und  $\Omega$ -Plasmaschachtes realisiert [55].

Ein Manko des Aksenov-Filters ist die geschlossene Struktur. Die Kohlenstoffpartikel können an den Wänden reflektiert werden und so das Substrat erreichen [64]. Zudem lagern sich die Partikel an den Wänden und Einbauten des Filters ab, wodurch die Filterwirkung mit der Zeit abnimmt. Alternativ werden Filter mit einer offenen Geometrie eingesetzt. Das für die Umlenkung des Plasmas notwendige Magnetfeld wird dabei durch eine lose gewickelte Spule erzeugt. Die Zwischenräume der Wicklung ermöglichen den Partikeln, die der Krümmung der Spule nicht folgen können, aus dem Filter auszutreten, siehe Abb. 2.11 d. Ein Teil der verbleibenden Partikel verfängt sich in der Wicklung oder kann durch Reflexionen an einer anderen offenen Stelle des Filters austreten. Auch bei diesem Filter ist nicht auszuschließen, dass ein geringer Anteil der Partikel auf das Substrat gelangt [55]. Bilek und Anders gelang es mit einem  $90^\circ$  gekrümmten offenen Filter und einer korrigierten Plasmabahn einen Durchsatz in der Spitze von  $K_{Filter} = 0,063$  zu erreichen [68]. Durch Vergrößerung des Krümmungswinkel des Filterschachtes auf Winkel größer  $90^\circ$  kann die Partikelanzahl weiter gesenkt werden. Gleichzeitig sinkt damit die Plasmatransmission des Filters so stark, dass diese Filtersysteme für praktische Anwendungen uninteressant werden [66]. Die hohen Verluste werden dadurch verursacht, dass das Plasma nicht exakt entlang der Filterachse umgelenkt wird. Mit zunehmender Krümmung führt dies dazu, dass große Teile des Plasmas an den Filterwänden verloren gehen. In sogenannten S- bzw. gedrehten Filtern wird dem Drift des Plasmas, durch eine Richtungsänderung des Filters, entgegengewirkt. Für einen S-geformten Filter lag der Systemkoeffizient bei  $K_{Filter} = 0,006$  und die Partikelgröße bewegte sich um die Auflösungsgrenze des Mikroskops [55].

Die bisher vorgestellten Filtersysteme sind in erster Linie auf vergleichsweise kleine Rundkathoden optimiert. Für industrielle Großserienanwendungen werden zunehmend größere Plasmaquellen eingesetzt. Der Jalousiefilter ist ein Filterkonzept, welches sich auch für großformatige Plasmaquellen einsetzen lässt.

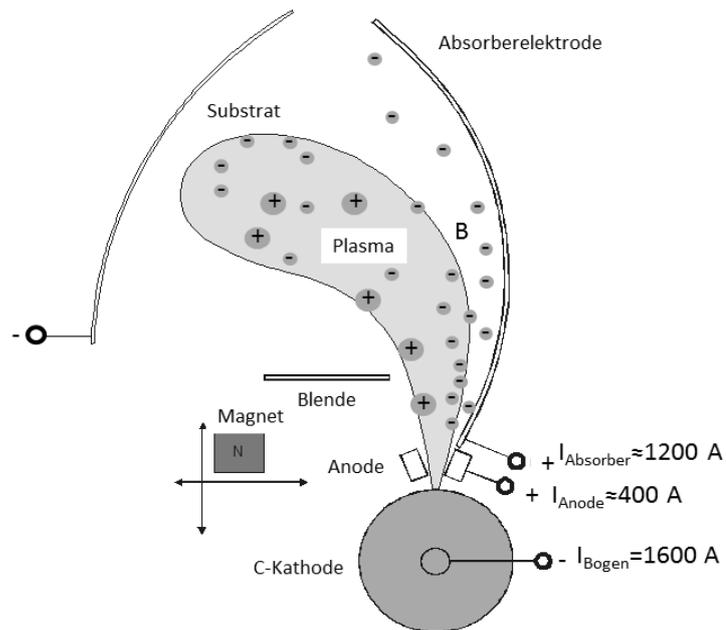
Beim Jalousiefilter verhindern in einem Winkel angeordnete Lamellen den direkten Sichtkontakt zwischen Kathode und Substrat, siehe Abb. 2.11 b. Die Filtertransmission liegt zu diesem Zeitpunkt bei nahezu null. Erst wenn die Lamellen von einem Strom durchflossen werden, baut sich, entsprechend der Durchflussrichtung und Stärke des Stromes, ein Magnetfeld parallel zur Lamellenoberfläche auf und das Plasma kann vorbeigeführt werden [69]. Die Makropartikel werden dagegen durch die Lamellen zurückgehalten. Für diese Filteranordnung wurde ein Systemkoeffizient  $K_{Filter} = 0,02$  berichtet [70].

Der von Welty patentierte rechteckige geschlossene Filterschacht mit einem  $90^\circ$  Winkel ist speziell für Rechteckkathoden konzipiert, siehe Abb. 2.11 e [71]. Abhängig von der Kathodenlänge lässt sich der Filter beliebig verlängern und erlaubt somit die großflächige Beschichtung von Substraten

Die bis dato etablierten Filterkonzepte können die Anforderungen hinsichtlich Abscheiderate, Langzeitstabilität sowie die Filterung einer Linienquelle nicht erfüllen. Aus diesem Hintergrund musste ein eigenes Filterkonzept für die Laser-Arc-Technologie entwickelt werden, welches zukünftigen industriellen Anforderungen genügt.

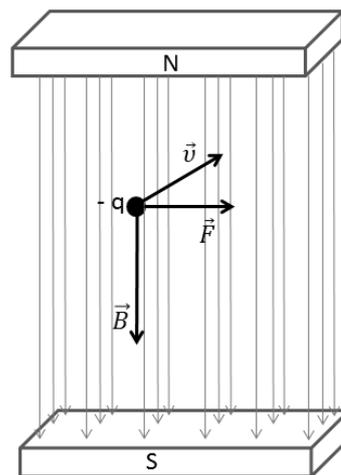
#### **2.4.2 Plasmafilterung der Laser-Arc-Technologie**

Eine Besonderheit der am Fraunhofer IWS entwickelten Lösung zur Plasmafilterung besteht in dem Umlenkprinzip des Plasmas. Dieses basiert auf dem 1998 erteilten Patent zur Filterung von Vakuumbögen [72]. Darin ist beschrieben, dass eine gegenüber dem Plasmapotential auf elektrisch positivem Potential liegende Elektrode nahe dem Plasma positioniert wird. Die Elektrode besitzt die Aufgabe, Elektronen aus dem Randbereich des Plasmas abziehen und wird daher als Absorberelektrode bezeichnet. Der über die Absorberelektrode abfließende Elektronenstrom  $I_{Absorber}$  führt zur Ausbildung eines Magnetfeldes, welches genutzt wird um das Plasma in Richtung des Substrates umzulenken, siehe Abb. 2.12.



**Abb. 2.12:** Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Plasmaumlenkung [72]

Im Gegensatz zum Wirkprinzip des Aksenov-Filters, bei dem Spulen ein zur Plasmaflugbahn longitudinales Magnetfeld erzeugen, steht das Magnetfeld  $B$  bei dem Filter für das Laser-Arc-Modul senkrecht zur Geschwindigkeit  $v$  des Plasmas. Das Plasma wird somit nicht entlang magnetischer Feldlinien geführt, sondern durch senkrecht auf die Bewegungsrichtung des Plasmas treffende magnetische Feldlinien, entsprechend der Lorentz-Kraft, umgelenkt (vgl. Abb. 2.13).



**Abb. 2.13:** Darstellung des Funktionsprinzips der Umlenkung im Plasmafilter

Dieser Ansatz ermöglicht die Filterung einer Linienquelle und bietet gleichzeitig die Möglichkeit der Aufskalierung. Die durch den Elektronenstrom  $I_{Absorber}$  erzeugte magnetische Flussdichte  $B$  berechnet sich wie folgt (vgl. Gl. 2.12):

$$B = \mu_0 \cdot \frac{1}{2\pi r_{Abs}} \cdot I_{Absorber} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

$B$  magnetische Induktion des Feldes

$r_{Abs}$  Abstand zur Absorberelektrode

$I_{Absorber}$  der maximal über die Absorberelektrode fließende Strom

$\mu_0$  magnetische Feldkonstante  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{H}{m}$ .

Mit Abstand  $r = 5$  cm zur Absorberelektrode, ergeben sich magnetische Flussdichten von bis zu 5 mT. Auf die bewegten Ladungen wirkt in diesem Magnetfeld eine Lorentz-Kraft  $F_L$ . Die Ladungsträger erfahren eine Ablenkung die senkrecht zu ihrer Geschwindigkeit und senkrecht zum Magnetfeld ist. Die Geschwindigkeit und das Magnetfeld stehen ebenfalls senkrecht aufeinander, so dass sich die Ladungsträger auf einer Kreisbahn bewegen (vgl. Gl. 2.13).

$$\vec{F}_L = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

$F_L$  Lorentz-Kraft.

$e$  elektrische Elementarladung =  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C

$v$  Geschwindigkeit des Elektrons

Aufgrund der deutlich höheren Geschwindigkeit der Elektronen ( $V_{Elektron} = 10^5 - 10^6$  m/s), gegenüber der Geschwindigkeit der Ionen ( $V_{Ion} = 10^3 - 10^4$  m/s), wirkt auf sie eine größere Lorentz-Kraft.

Die resultierende Kreisbahn  $r$ , auf der sich das geladene Teilchen bewegt, entspricht dem Wert bei dem die auf das Teilchen wirkende Zentripetalkraft  $F_Z$  sich mit der Lorentz-Kraft  $F_L$  kompensieren (vgl. Gl. 2.14).

$$F_Z = m_e \frac{v^2}{r} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Durch Gleichsetzen der Lorentz-Kraft mit der Zentripetalkraft lässt sich die Kreisbahn des Elektrons bestimmen (vgl. Gl. 2.15).

$$r = \frac{m_e v}{eB} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

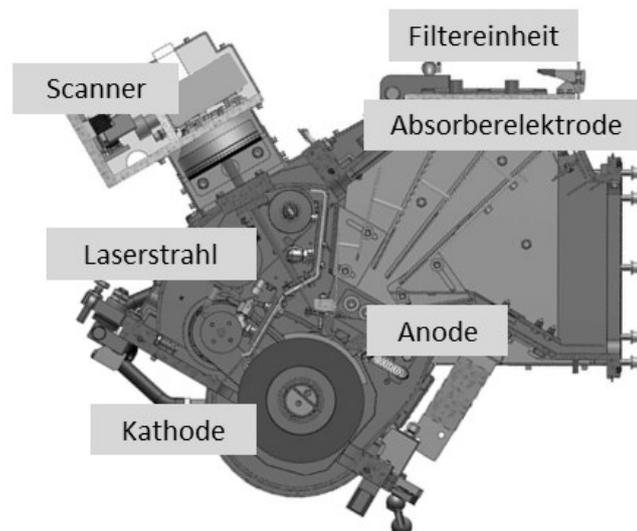
$F_Z$  Zentripetalkraft

$r$  Radius der Kreisbahn eines Elektrons

$m_e$  Masse des Elektrons =  $9,109 \cdot 10^{-31}$  kg

Die errechnete Kreisbahn beruht auf einer Idealvorstellung, die in der Praxis aufgrund der komplexen Anlagengeometrie und einer streuenden Elektronengeschwindigkeit abweicht. Die Umlenkung des Plasmas ist auf die Umlenkung der Elektronen und nicht der Ionen zurückzuführen, da auf sie eine größere Lorentz-Kraft wirkt. Dass die Ionen dennoch folgen, beruht auf der Quasineutralität des Plasmas. Die Elektronen können nur bis zu dem Moment verschoben werden bis die Anziehungskraft (Coulomb-Kraft) der Lorentz-Kraft gleicht. Ab diesem Punkt beginnen die Ionen über elektrostatische Wechselwirkungen den Elektronen zu folgen.

Der Plasmafilter für die Laser-Arc-Technologie beruht auf dem off-axis-Prinzip. Der direkte Sichtkontakt zwischen Kathode und Substrat wird durch einen  $60^\circ$  gewinkelten Filterflansch mit zusätzlichen Blenden im Inneren des Filterschachts verhindert, siehe Abb. 2.14.



**Abb. 2.14:** Schnittdarstellung durch ein Laser-Arc-Modul mit Plasmafilter

---

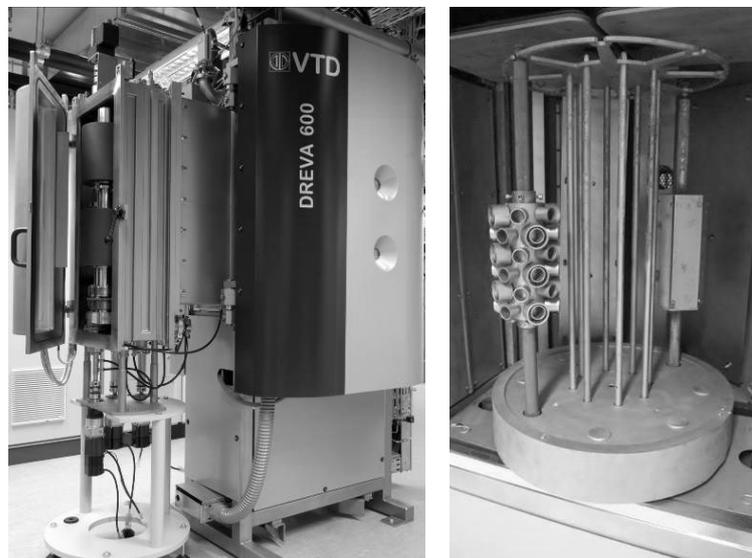
Eine weitere Besonderheit dieses Plasmafilters besteht darin, dass die zur Plasmaumlenkung notwendigen Magnetfelder durch den Bogenstrom selbst erzeugt werden. Hierzu wurde der bis zu 1600 A hohe Pulsbogenstrom aufgeteilt. Die speziell für die Laser-Arc-Technologie entwickelten Stromquellen besitzen jeweils zwei Schwingkreise. Der Gesamtstrom wird in einem Verhältnis 1:3 aufgeteilt, wobei bis zu 400 A über die Anode und bis zu 1200 A über die Absorberelektrode fließen. Die Absorberelektrode ist im Bereich der Anode auf Massepotential gelegt. Durch den definierten Masseanschluss bildet sich um die Absorberelektrode ein Magnetfeld aus, welches senkrecht zur Bewegungsrichtung des Plasmas steht und damit zur Plasmaumlenkung genutzt werden kann. Der über die Absorberelektrode fließende Strom  $I_{Absorber}$  beträgt am freien Ende der Elektrode 0 A und akkumuliert sich auf bis zu 1200 A am Masseanschluss.

Neben der Aufgabe Elektronen einzufangen und ein Magnetfeld für die Plasmaumlenkung zu erzeugen, soll die Absorberelektrode die Aufgabe besitzen Makropartikel zurückzuhalten. Aus diesem Grund wurde aus der ursprünglich geschlossenen Absorberelektrode eine fächerförmige Struktur abgeleitet. Durch die offene Gestaltung der Absorberelektrode wird ein großer Teil der Makropartikel zurückgehalten, anstatt dass diese durch Mehrfachreflexionen in Richtung Substrat gelangen. Für eine effektive Umlenkung ist das durch die Absorberelektrode erzeugte Magnetfeld zu schwach. Zudem hat der halbsinusförmige Pulsverlauf des Bogenstroms zur Folge, dass die Umlenkung des Plasmas zu Beginn und zum Ende eines jeden Bogenpulses nochmals schwächer ausfällt. Um den Gesamtplasmadurchsatz eines jeden Bogenpulses zu steigern, werden zusätzlich Permanentmagnete eingesetzt. Das Permanentmagnetfeld wird durch drei 1200 mm lange Stabmagnete, die außerhalb der Kammer im Bereich des Filterflansches positioniert sind, erzeugt.

## 2.5 Beschichtungsanlage und Komponenten

### 2.5.1 PVD-Grundanlage

Die Arbeiten wurden an einer Vakuumbeschichtungsanlage der Firma Vakuumtechnik Dresden GmbH (VTD) vom Typ DREVA 600 durchgeführt, siehe Abb. 2.15. Die 2-türige Batchanlage wird für kommerzielle PVD-Hartstoffbeschichtungen eingesetzt. Für die Evakuierung der Vakuumanlage steht ein mehrstufiger Pumpstand, mit dem ein Basisdruck im Bereich von  $10^{-7}$  mbar erreicht werden kann, zur Verfügung.



**Abb. 2.15:** Gesamtansicht (links) und Substratkorbaufbau (rechts) einer Hartstoffbeschichtungsanlage DREVA 600 mit angeflanschten Laser-Arc-Modul (LAM 500)

Für die Abscheidung einer metallischen Haftvermittlerschicht ist die Versuchsanlage mit einer Rechteck-Magnetron-Sputterquelle ausgerüstet. Die Substrate werden an dem zur Kammer elektrisch isolierten Drehtisch befestigt. Als Bias-Quelle für den Vorbehandlungsprozess wird eine gepulste Spannungsversorgung der Firma Magpuls GmbH mit einer einstellbaren Spannung von bis zu -1000 V verwendet. Seitlich vom Substratdrehtisch, im Kammerboden eingelassen, sind zwei Hohlkathodenplasmaquellen installiert. Die Hohlkathoden können zum Elektronenstoßheizen, oder wenn zusätzlich eine Bias-Spannung am Drehkorb angelegt wird, zum Ionenätzen der Substrate genutzt werden. Als Prozessgase

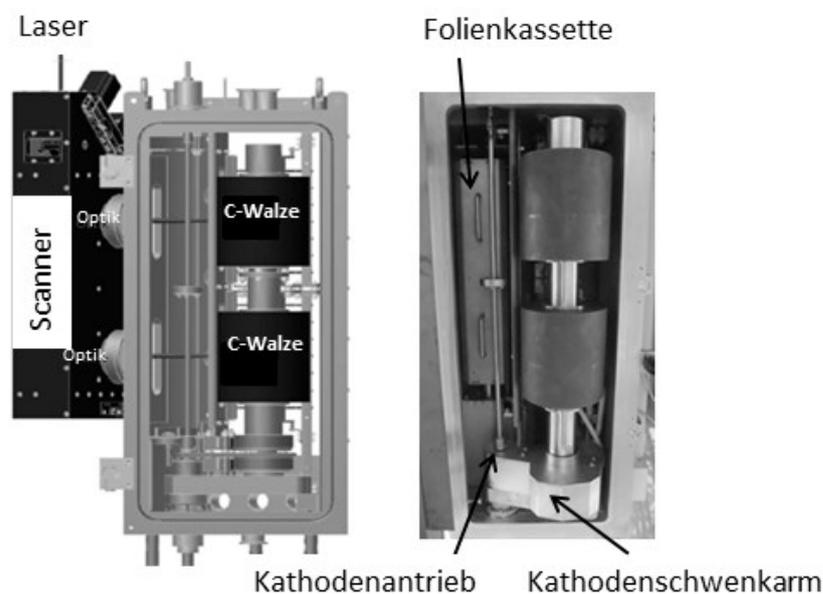
stehen Stickstoff und Argon zur Verfügung. Die Temperaturmessung erfolgt über ein im Türbereich installiertes Thermoelement. Alle Quellen und Komponenten sind steuerungstechnisch eingebunden und erlauben eine vollautomatische Prozesssteuerung. Seitlich an der Kammer ist die Kohlenstoffplasmaquelle, das sogenannte Laser-Arc-Modul montiert.

### 2.5.2 Laser-Arc-Modul

Die Laser-Arc-Technologie wurde auf die besonderen Anforderungen der Abscheidung wasserstofffreier Kohlenstoffschichten optimiert. Die auf einem gepulst betriebenen Vakuumbogen basierende Technologie ermöglicht die effektive Herstellung dieses Schichttyps und stellt damit eine industriell einsetzbare Lösung dar. Die Komponenten der Laser-Arc-Technologie sind in einer eigenen Plasmakammer, dem sogenannten Laser-Arc-Modul integriert. Dies gestattet die Nachrüstung des Laser-Arc-Moduls an bestehende industriell eingesetzte Vakuumanlagen.

Bei dem untersuchten Laser-Arc-Modul mit einer Beschichtungshöhe von 500 mm (LAM 500) erfolgt die Bogenzündung mit Hilfe eines gepulsten Nd:YAG-Lasers, mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1064$  nm. Die Impulsenergie beträgt circa 15 mJ, bei einer Pulslänge von circa 100 ns. Das vom Laser auf der Kathodenoberfläche erzeugte Zündplasma führt zur Entladung der Stromquelle. Der halbsinusförmige Bogen brennt für circa 350  $\mu$ s, mit einem maximalen Strom von 1600 A. Wenn das quasineutrale Plasma auf die Anode trifft, werden Elektronen abgezogen (400 bzw. 1600 A, je nach elektrischer Beschaltung der Stromquellen). Aufgrund der Vielzahl an Ladungsträger ist das entstehende Ungleichgewicht nicht merklich. Das mit der Laser-Arc-Technologie erzeugte Plasma ist zu 100 % ionisiert, und die Ionenenergie wurde für einen Bogenstrom von 1000 A mit 20 eV bestimmt [73]. Beim LAM 500 wird mit zwei zylindrischen Graphitwalzen eine Beschichtungshöhe von insgesamt 500 mm realisiert. Jede Graphitwalzen wird durch eine Stromquelle versorgt. Die Zündwiederholfrequenz liegt für beide Stromquellen bei 300 bis 600 Hz. Bei Frequenzen kleiner 300 Hz kann es aufgrund der dabei steigenden Laserimpulsenergien zu einer Schädigung der optischen Komponenten des Lasers führen. Frequenzen größer 600 Hz sind

durch die Leistungselektronik der Stromquellen begrenzt. Die rotierenden, 200 mm hohen Graphitwalzen werden linear durch den Laser abgescannt. Im Scanner wird der Laserstrahl, mit Hilfe einer rotierenden Spiegel-Loch-Scheibe und weiteren Umlenkspiegeln, auf die oszillierenden Galvanometer-Scannerspiegel gelenkt. Beiden Kohlenstoffkathoden ist jeweils ein Scannerspiegel zugeordnet. Fokussiert wird der Laserstrahl durch Feldobjektive die hinter den Scannerspiegeln angeordnet sind. Durch entspiegelte Fenster gelangt der Laserstrahl in die Vakuumkammer, wo er im Brennpunkt auf die Kathodenoberfläche auftrifft.



**Abb. 2.16:** Übersicht des Aufbaus der Plasmaquelle (LAM 500) mit wesentlichen Komponenten (links) und Foto (rechts)

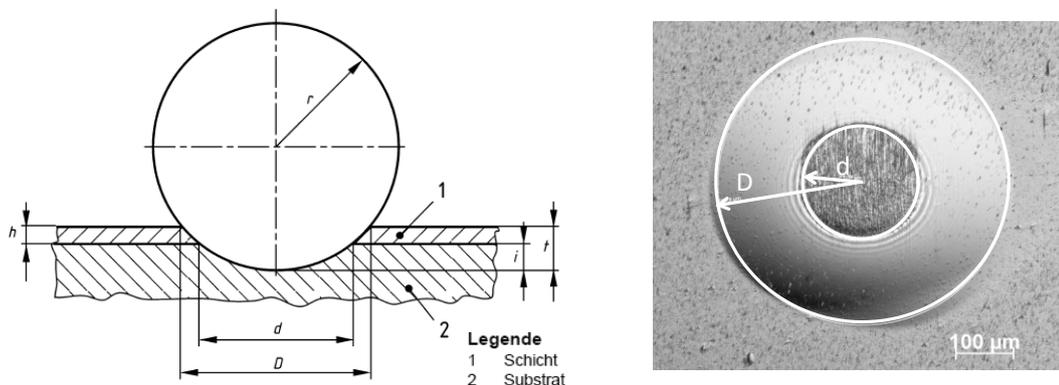
Die Fenster sind durch eine Folie geschützt, um vor Streubeschichtung zu schützen. Die in einer Kassette bevorratete Folie wird, gekoppelt an die Zünderate, automatisch weitergezogen. Durch den kontinuierlichen Materialabtrag der Graphitwalzen während des Beschichtungsprozesses wandert die Kathodenoberfläche allmählich aus der Fokusebene des Lasers. Um die Zündung des Lichtbogens weiter zu gewährleisten, werden die Kathoden über einen Schwenkarm nachgeführt. Die Homogenität der Schichtdicke über die Beschichtungshöhe von 500 mm ist mit  $\pm 12,5\%$  spezifiziert. Die Abscheiderate für das LAM 500 in Kombination mit einer DREVA 600 liegt bei circa  $2\ \mu\text{m/h}$  bei 2-facher

Rotation. Für die Abscheidung hafter harter Kohlenstoffschichten spielt die Ionenenergie eine entscheidende Rolle. Die gezielte Beeinflussung der Ionenenergie wird durch eine speziell für das LAM entwickelte gepulste Bias-Quelle ermöglicht. Die Bias-Quelle ist für Spannungen von bis zu -1000 V und für Substratströme von bis zu 240 A ausgelegt. Der zum Bogenpuls parallel anliegende Spannungspuls kann in der Länge zwischen 0 bis 350  $\mu\text{s}$  variiert werden.

## 2.6 Mess- und Analysetechnik

### 2.6.1 Schichtdickenmessung

Der Kalottenschliff ist ein einfaches Prüfverfahren für die Schichtdickenbestimmung auf Flachproben mit Schichtdicken  $h > 1 \mu\text{m}$ . Die Flachprobe wird mit einer Hartmetallkugel angeschliffen bis die entstehende Kalotte in das Substrat reicht. Mit einem Lichtmikroskop wird der Durchmesser des Substrat-Schicht-Übergangs  $d$  sowie der äußere Schichtdurchmesser  $D$  vermessen, siehe Abb. 2.17.



**Abb. 2.17:** Prinzipskizze eines Kalottenschliffs (links) [74] und eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Kalotte (rechts)

Mit den ermittelten Durchmessern und dem Kugeldurchmesser  $R_K$  lässt sich die Schichtdicke  $h$  wie folgt berechnen (vgl. Gl. 3.1):

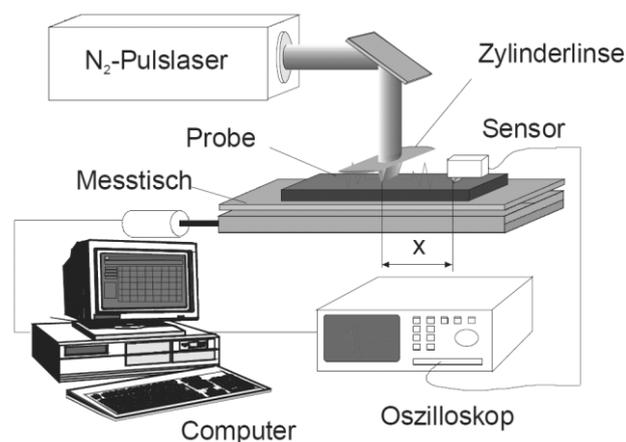
$$h = \sqrt{R_K^2 - \frac{d^2}{4}} - \sqrt{R_K^2 - \frac{D^2}{4}} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Zur Erhöhung der Schleifwirkung wird eine Diamantsuspension als Schleifmittel verwendet. Die Auswertung von Schichtdicken  $< 1 \mu\text{m}$  sind mit einem großen Messfehler versehen, da die Durchmesser  $D$  und  $d$  eng beieinander liegen [74]. Schichtdicken in der Größenordnung von 10 nm bis 250 nm wurden in dieser Arbeit mittels Röntgenreflektometrie (XRR) ermittelt.

## 2.6.2 Elastizitätsmodulbestimmung

Der Elastizitätsmodul, kurz E-Modul, ist ein Kennwert, der das elastische Verhalten eines Werkstoffs beschreibt. Der E-Modul ist umso höher, je fester die interatomaren Bindungen sind. Fehlstellen wie Mikrodefekte und Poren stellen fehlende Bindungen im Gefüge dar und reduzieren damit den E-Modul. Für amorphe Kohlenstoffschichten korreliert der E-Modul annähernd mit dem  $sp^3$ -Gehalt [25].

In dieser Arbeit wurden die E-Moduln mit einem am Fraunhofer IWS entwickelten Prüfgerät, dem sogenannten LAwave, ermittelt. Das Messprinzip des LAwave-Geräts beruht auf der Erfassung der Phasengeschwindigkeit von akustischen Oberflächenwellen. Dazu werden mittels kurzer Laserimpulse Schallwellen in einem großen Frequenzspektrum angeregt. Mit Hilfe eines piezoelektrischen Sensors werden die Oberflächenwellen nach definierten Laufstrecken detektiert. Bei bekannten Materialkennwerten des Substrats und Kenntnisse über die Schichtdicke lässt sich über eine Fitprozedur der E-Modul der Schichten bestimmen [75]. Wenn hingegen der E-Modul der Schicht bekannt ist, kann mit dem LAwave-Prüfgerät auch die Schichtdicke bestimmt werden. Der schematische Messaufbau des LAwave-Geräts ist in Abb. 2.18 dargestellt. Detaillierte Informationen zum Messaufbau und -prinzip finden sich in [76].



**Abb. 2.18:** Messaufbau des LAwave-Prüfgeräts zur zerstörungsfreien E-Modul-Bestimmung [17]

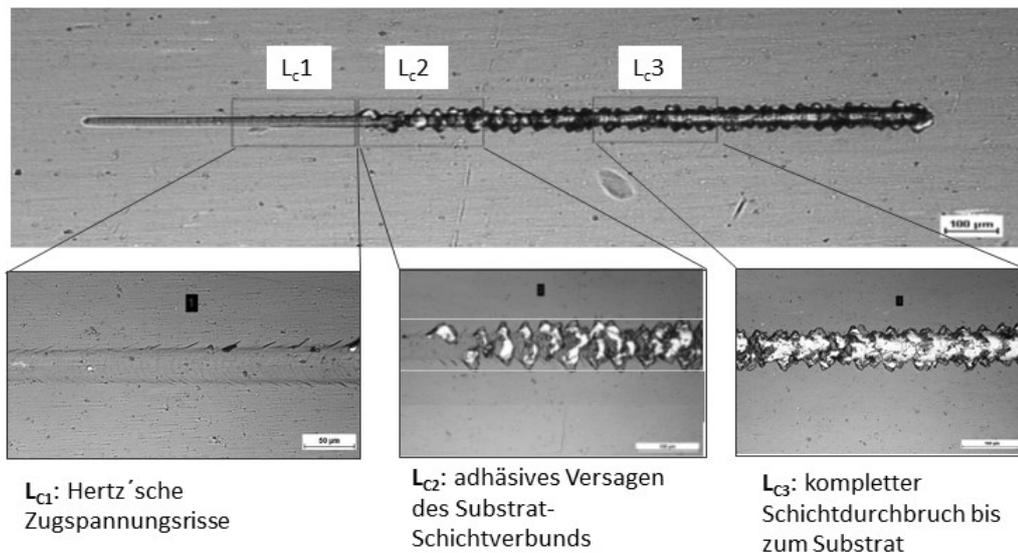
### 2.6.3 Bestimmung der Schichthaftung mittels Ritztest

Die Schichtadhäsion, der in dieser Arbeit abgeschiedenen ta-C-Schichten, wurde mit Hilfe des Ritztest beurteilt. Der Ritztest ist für keramische Schichten in DIN EN 1071-3 genormt. Das Prüfverfahren besteht aus einem Indenter, typischerweise ein Rockwell-C-Diamant, der mit steigender Normalkraft über die Probenoberfläche bewegt wird. Dabei wird die Last soweit erhöht, dass ein Versagen in Form einer Ritzspur provoziert wird. Die Auswertung der Ritzspur erfolgt unter einem Auflichtmikroskop. Dabei können definierte Versagensformen einer sogenannten kritischen Normalkraft ( $L_c$ ) zugeordnet werden. Nach DIN EN 1071-3 werden drei Versagensformen unterschieden [77]:

$L_{c1}$ : plastische Verformung, Rissbildung,

$L_{c2}$ : adhäsives Versagen (Abplatzen der Schicht),

$L_{c3}$ : Durchrieb der Schicht bis zum Grundwerkstoff in der Mitte der Spur.



**Abb. 2.19:** Auswertung einer Ritzspur auf einer ta-C-Schicht

Verantwortlich für das Versagen des Schicht- bzw. Grundwerkstoffs beim Ritztest sind die durch den Indenter hervorgerufenen elastischen und plastischen Spannungen, Reibungsspannungen und die Eigenspannungen der Schicht. Die Belastung wird über das Schichtsystem in das Substrat geleitet. Die Folge ist, dass es bei Überschreitung der elastischen Beanspruchung zu einer plastischen Verformung des Substrats im Bereich der Ritzspur kommt. Anhand des Schadensbild

des Schichtsystems und den dazugehörigen kritischen Lasten sind Aussagen über die Haftfestigkeit der Schicht möglich.

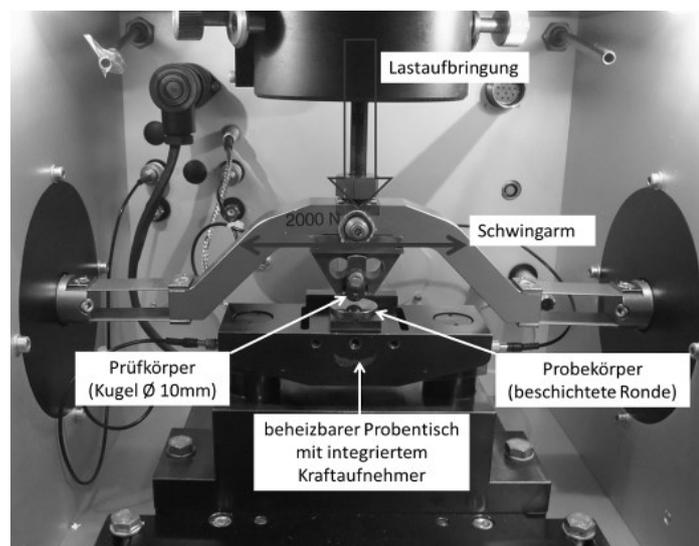
Das Ritzen von ta-C-Schichten ist aufgrund der hohen Härte mit einem außerordentlich hohen Verschleiß der Diamantspitze und damit verfälschten Ergebnissen verbunden. In [78] wurden deshalb Prüfparameter für das Ritzen von ta-C-Schichten untersucht, mit denen der Verschleiß der Diamantspitze reduziert werden kann (vgl. Tab. 2).

**Tab. 2:** Verwendete Ritzparameter

Anfangslast	Endlast	Lastrate	Ritzlänge	Ritzgeschwindigkeit	Spitzenradius (Indenter)
[N]	[N]	[N/mm]	[mm]	[mm/s]	[ $\mu\text{m}$ ]
3	28	50	2,5	5	200

#### 2.6.4 Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer

Für die Untersuchung des Reib- und Verschleißverhaltens wurde ein Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer (SRV4-Tribometer) der Firma Optimol Instruments Prüftechnik GmbH verwendet (vgl. Abb. 2.20). Für die Messung wurden spezielle Probekörper, sogenannte SRV-Ronden, welche eine eng tolerierte Oberflächenbeschaffenheit besitzen, beschichtet. Die Ronden werden auf einem beheizbaren Probentisch montiert.



**Abb. 2.20:** Messaufbau der oszillierenden Reib- und Verschleißmessung des SRV4-Tribometers

Der Prüfkörper-eine 10 mm Kugel aus 100Cr6- montiert an einem Schwingarm, drückt mit einer vorgegebenen Last auf den Probekörper. Die Versuche wurden mit einer Schwingweite von einem Millimeter und einer Oszillationsfrequenz von 50 Hz durchgeführt. Um einen Einlauf des tribologischen Kontaktes zu ermöglichen, fand die Lastaufbringung in zwei Stufen statt. Die Messungen wurden in der Einlaufphase mit einer Last von 50 N begonnen und nach 5 min wurde diese auf 150 N erhöht. Als Schmiermittel kam ein 0W30 Motorenöl zum Einsatz. Für die Auswertung des Verschleißverhaltens wurde der Gegenkörperverschleiß, also der Kugelabrieb, herangezogen. Dazu wurde die Abplattung der Kugel lichtmikroskopisch ausgewertet.

### **2.6.5 Bestimmung des Defektanteils**

Die Filterwirkung lässt sich anhand des Defektanteils der abgeschiedenen ta-C-Schichten beurteilen. Die Quantifizierung der Defekte erfolgt mit einem Lichtmikroskop. Möglich wird dies aufgrund des hohen Kontrastverhältnisses der Störstellen zur umliegenden Schicht. Für die Zählung der Defekte wurden die Schichten auf Silizium-Wafern abgeschieden. Wachstumsdefekte, initiiert durch die Ausgangsrauheit der Substrate, werden dadurch vermieden. Auf jeder Probe wurden drei Aufnahmen mit einer 200-fachen Vergrößerung gefertigt. Dies stellt einen guten Kompromiss aus Auflösungsgrenze und betrachtetem Bildbereich dar. Für die anschließende Partikelanalyse wurde das Open Source Bildbearbeitungsprogramm ImageJ verwendet. Im ersten Schritt wurde dazu die Aufnahme in ein binäres Bild gewandelt. Aufgrund der Vignettierung, also der Abschattung zum Bildrand hin, konnte kein globaler Grenzwert für den Grauwert festgelegt werden. Deshalb musste die Analyse mit einer lokalen Grauwertauswertung erfolgen. Die Auszählung der Defekte erfolgte mit Hilfe der Analysefunktion von ImageJ. Dabei wurden alle Partikel größer  $0,04 \mu\text{m}^2$  betrachtet. Abhängig von der Defektfläche erfolgte eine Einteilung in Größenklassen. Die Ergebnisse wurden in Form von Histogrammen dargestellt.

Trotz der vergleichsweise unkomplizierten Auswertemethodik sind einige Einschränkungen zu bedenken. So steigt mit zunehmender Schichtdicke die Wahrscheinlichkeit, dass bereits abgeschiedene Partikel im weiteren Verlauf des

Schichtwachstums überdeckt und damit nicht mehr erfasst werden können. Auf der anderen Seite können relativ kleine Partikel einen Wachstumsdefekt initiieren, der mit steigender Schichtdicke als größere Fehlstelle an der Oberfläche erscheint. Ferner muss bedacht werden, dass nicht alle Makropartikel, die das Substrat erreichen, erfasst werden, sondern ausschließlich die am Substrat anhaftenden bzw. durch den Aufprall ein Schichtdefekt verursachenden.

### 2.6.6 Eigenspannungsmessung

Für die Eigenspannungsbestimmung wurden dünne Schichten auf einkristallinen 2“-Silizium-Wafern abgeschieden und die Änderung des Krümmungsradius erfasst. Die Oberfläche der Wafer wurde dazu mit einem Laser vor und nach der Beschichtung abgetastet. Unter der Voraussetzung, dass die abgeschiedenen Schichten sehr viel dünner gegenüber der Substratdicke sind, kann die Stoney-Gleichung zur Berechnung der Eigenspannung  $\sigma_{ES}$  angewandt werden (vgl. Gl. 3.2) [79]:

$$\sigma_{ES} = \frac{E_S \cdot d_f^2}{6 \cdot (1 - \nu_S) \cdot d_S} \cdot \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (\text{Gl. 3.2})$$

$E_S$	Elastizitätsmodul des Substrats in GPa
$\nu_S$	Poissonzahl des Substrats
$d_S$	Dicke des Substratmaterials in mm
$d_f$	Dicke der Schicht in $\mu\text{m}$
$R_0, R_1$	Krümmungsradius vor und nach der Beschichtung in m

### **3 Zielstellung der Arbeit**

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein grundlegendes Verständnis zur plasmagefilterten Abscheidung von ta-C-Schichten mittels der Laser-Arc-Technologie und dem Einfluss auf charakteristische Schichteigenschaften erarbeitet werden. Hierzu soll erstmals ein neuartiges Filterkonzept, welches speziell für den Einsatz mit einem Laser-Arc-Modul konzipiert wurde, eingesetzt und erprobt werden.

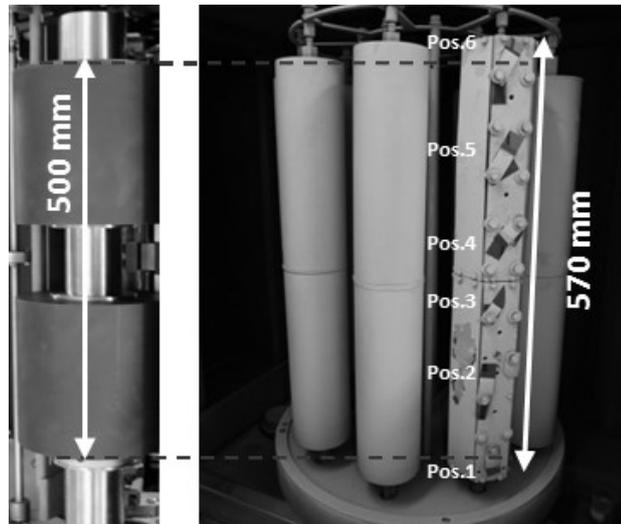
Um die mit dem Einsatz eines Plasmafilters einhergehenden Verluste der Abscheiderate kompensieren zu können, soll zu Beginn der experimentellen Arbeiten die Plasmaausbreitung in einem Laser-Arc-Modul untersucht und Möglichkeiten zur Steigerung der Abscheiderate erörtert werden. Die Entwicklung eines defektarmen Vorbehandlungsprozesses, für die haftfeste Abscheidung einer plasmagefilterten ta-C-Funktionsschicht, bildet dabei einen Kernbestandteil der experimentellen Arbeiten. Im Anschluss sollen die Eigenschaften des Plasmafilters untersucht und mögliche Optimierungsmaßnahmen am Aufbau des Plasmafilters diskutiert werden. In weiterführenden Untersuchungen sollen gefilterte ta-C-Schichten, mit variiertem Schichtdicke hinsichtlich ihrer tribologischen und mechanischen Eigenschaften evaluiert werden. Abschließend wird eine systematische Variation von Prozessparametern vorgenommen, um ein Verständnis für deren Einfluss auf charakteristische Schichteigenschaften wie Morphologie, E-Modul und Eigenspannung zu erarbeiten.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen als Voraussetzung dienen, die plasmagefilterte Laser-Arc-Technologie für die industrietaugliche Abscheidung qualitativ hochwertiger ta-C-Schichten einzusetzen und somit diesen Schichttyp für ein weites Anwendungsspektrum zugänglich zu machen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Ausgangszustand des ungefilterten Laser-Arc-Moduls

Zu Beginn der Untersuchungen wurde der Ausgangszustand des ungefilterten LAM festgehalten. Hierzu wurden der am Substrat ankommende Ionenstrom sowie die Abscheiderate und die Schichtdickenverteilung über die Höhe bestimmt. Dazu wurde ein Beschichtungsversuch bei voller Kammerbelegung durchgeführt. Zur Simulation einer vollen Kammerbeladung wurden alle neun Spindeln des Substratkorb mit zylindrischen Dummies besetzt. Für die Bestimmung der Schichtdicke wurden Silizium-Wafer gleichmäßig über die Beschichtungshöhe auf einem Probenhalter verteilt, siehe Abb. 4.1.



**Abb. 4.1:** Darstellung zeigt die Kathodenposition des LAMs gegenüber dem mit Silizium-Wafern bestückten Drehkorb

Die Proben rotierten 2-fach, wodurch die zu beschichtende Substratoberfläche circa 1,7 m<sup>2</sup> einnimmt. Die Messung des Substratstroms erfolgte mit Hilfe einer am Oszilloskop angeschlossenen Strommesszange, die am Ausgang der Stromdurchführung des Drehkorbs positioniert wurde. Abscheideparameter, die für diesen und alle weiteren Versuche im Rahmen der Effektivitätssteigerung des ungefilterten LAM genutzt wurden, sind in Tab. 3 zusammengefasst.

**Tab. 3:** Abscheideparameter für die Untersuchungen des ungefilterten Laser-Arc-Moduls

Gesamtpulszahl Pulse	Strom [A]	Pulsfrequenz [Hz]	Bias- Spannung [V]	Bias-Pulsüberdeckung [μs]
100.000	2 x 1550	2 x 260	- 60	350

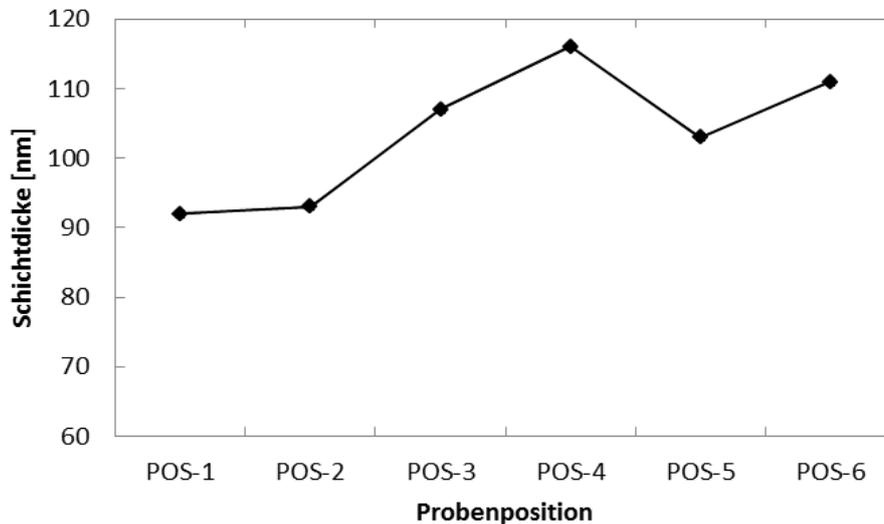
Für den Substratstrom wurden im Maximum Werte um 250 A gemessen, was der maximalen Strombelastung der Bias-Quelle entspricht. Mit einem Bogenstrom von 1550 A ergibt sich ein normalisierter Ionenstromanteil ( $I_{Ion}/I_{Bogen}$ ) am Substrat von mindestens 16 %. Entsprechend Gl. 2.4 liegt die Erosionsrate  $\gamma_i$  damit bei rund 20  $\mu\text{g}/\text{C}$ . Unter Annahme eines Verlustfaktors  $\alpha = 0,25$  ist von einer tatsächlichen Erosionsrate in der Größenordnung von 25  $\mu\text{g}/\text{C}$  auszugehen. Dieser Wert bestätigt die von Anders et al. ermittelte Erosionsrate von 23,8  $\mu\text{g}/\text{C}$  [45] für den Kohlenstoffvakuumbogen.

Unter der Annahme, dass die Substraterwärmung bei 100.000 Pulsen vernachlässigbar ist, erreichen die Schichten unter den genannten Abscheideparametern eine Dichte von rund 3  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Die Berechnung der Volumenrate erfolgt nach Gl. 2.6. Aufgrund des gepulsten halbsinusförmigen Bogens beim Laser-Arc-Verfahren ergibt sich für den Bogenstrom  $I_{Bogen}$  ein mittlerer Bogenstrom  $I_A$  (vgl. Gl. 4.1).

$$I_A = \tau \cdot f \cdot I_{Bogen} \cdot 0,637 \quad (\text{Gl. 4.1})$$

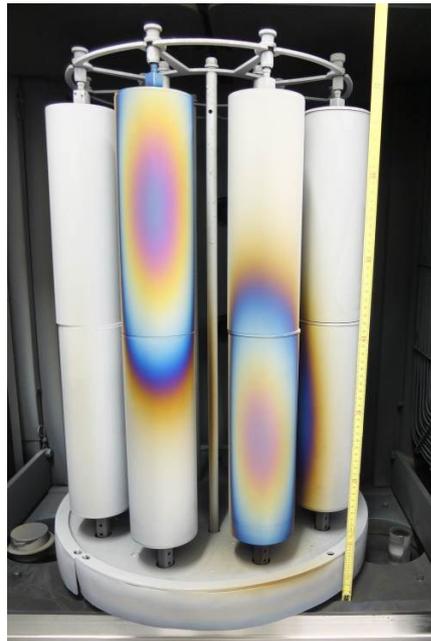
Mit der Bogenpulslänge  $\tau = 300 \mu\text{s}$ , der Wiederholfrequenz  $f = 520 \text{ Hz}$ , einem Bogenstrom  $I_{Bogen} = 1550 \text{ A}$  und einem Faktor für den Flächenanteil des Halbsinus  $\approx 0,637$  ergibt sich ein  $I_A \approx 150 \text{ A}$ . Die Volumenrate berechnet sich unter den genannten Vorgaben zu  $V/t \approx 3,5 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Bei einer zu beschichtenden Substratoberfläche von 1,7  $\text{m}^2$  entspricht dies einer mittleren Abscheiderate von 2,1  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Neben der berechneten Abscheiderate wurden auf den Si-Wafern die tatsächlich abgeschiedenen Schichtdicken mittels XRR gemessen, was Abb. 4.2 zeigt. Die Schichtdicke weist eine Schwankung von rund  $\pm 12,5 \%$ , über die ausgewertete Beschichtungshöhe aus. Daraus ergibt sich eine reale Abscheiderate

abhängig von der Probenposition von 1,7 bis 2,2  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Die maximale Schichtdicke wird auf Position 4, also etwa auf halber Beschichtungshöhe erreicht.



**Abb. 4.2:** Schichtdickenverlauf über eine Beschichtungshöhe von 540 mm eines ungefilterten LAM

Um ein besseres Verständnis über den Anteil der unteren und oberen Kathode an der Gesamtschichtverteilung zu gewinnen, wurden beide Kathoden einzeln betrieben. In Abb. 4.3 sind zwei beschichtete Zylinder dargestellt, die nacheinander beschichtet wurden und zwar jeweils nur mit einer Kohlenstoffwalze. Der Versuch wurde ohne Substratrotation durchgeführt und die Pulsanzahl auf jeweils 10.000 Pulse reduziert. Für die Abbildung wurden die Zylinder im Anschluss nebeneinander positioniert. Das Schichtmaximum, der lilafarbene Bereich im Zentrum, liegt wie zu erwarten in etwa auf halber Kathodenhöhe. Im Parallelbetrieb beider Kohlenstoffwalzen kommt es zu einer Überlagerung der beiden Verteilungen auf halber Beschichtungshöhe, was zu einer Ausbildung eines globalen Schichtmaximums führt. Ausgehend von dieser Beobachtung sollte zukünftig der Abstand der Kohlenstoffwalzen vergrößert werden. Dadurch könnte die nutzbare Beschichtungshöhe gesteigert werden und gleichzeitig ließe sich die Schichtdickenhomogenität über die Höhe verbessern.



**Abb. 4.3:** Schichtverteilung bei stehender Beschichtung bei jeweils nur einer aktiven Kohlenstoffkathode: Linker Zylinder entspricht der oberen Kathode und der rechte Zylinder der unteren Kathode.

## 4.2 Effektivitätssteigerung des Laser-Arc-Moduls

Die hohe Produktivität der Laser-Arc-Technologie prädestiniert sie für den industriellen Einsatz. Mit der Verwendung eines Plasmafilters ist von einer Reduktion der Plasmatransmission auszugehen. Um die zu erwartenden Verluste durch die Plasmafilterung teilweise zu kompensieren, besteht eine wesentliche Zielstellung dieser Arbeit darin, ein Verständnis zum Plasmatransport im Laser-Arc-Modul zu erarbeiten. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse sollen Maßnahmen zur Effektivitätssteigerung der Laser-Arc-Technologie abgeleitet werden. Dazu werden die Untersuchungen an einem ungefilterten LAM vorgenommen, um Überlagerungseffekte, hervorgerufen durch das starke Magnetfeld vom Plasmafilter, zu vermeiden. In einem weiteren Schritt werden Ansätze zur Beeinflussung der Plasmaverteilung diskutiert.

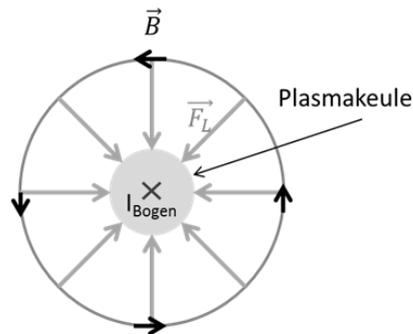
### 4.2.1 Steigerung der Plasmatransmission: Plasmafokussierung

Auf dem Weg von der Kathode zum Substrat treten in der Plasmakammer Plasmaverluste auf, wodurch die das Substrat erreichende Volumenrate sinkt. Der Verlustfaktor und die Erosionsrate stellen Stellschrauben zur Beeinflussung der Volumenrate dar (vgl. Gl. 2.6). Ziel dieser Untersuchung ist es, die Volumenrate der Plasmaquelle im Hinblick auf einen industriellen Einsatz zu steigern.

Eine Leistungssteigerung der Stromquellen zur Erhöhung der Erosionsrate, insbesondere durch höhere Wiederholfrequenzen, wurde erwogen. In diesem Zuge wäre es notwendig gewesen, die thermische Auslegung der Plasmakammer anzupassen. Aufgrund des damit verbundenen hohen Entwicklungsaufwandes wurde dieser Ansatz zu diesem Zeitpunkt nicht weiter verfolgt. Vielmehr wurde die Aufmerksamkeit auf Maßnahmen, die zu einer verbesserten Plasmatransmission und damit zu einer Optimierung des Verlustfaktors  $\alpha$  beitragen, gerichtet.

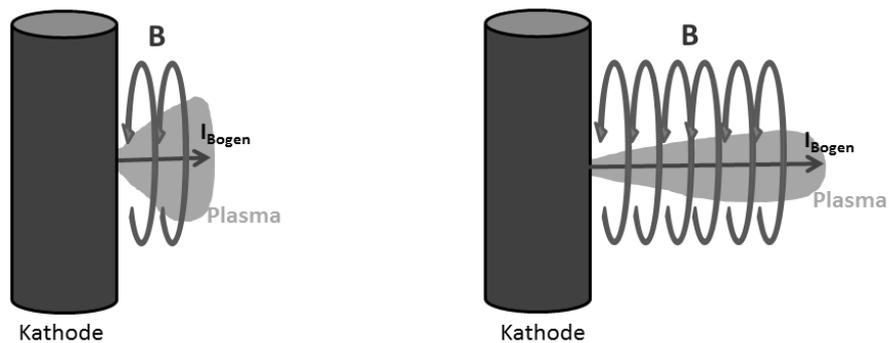
Plasmaverluste, die auf dem Weg von der Kathode zum Substrat auftreten, werden in der Aufweitung der Plasmakeule vermutet. Zur Steigerung der Plasmatransmission, muss die Aufweitung der Plasmakeule reduziert werden. Hierzu soll der Effekt genutzt werden, dass der Bogenstrom  $I_{Bogen}$  ein konzentrisches

Magnetfeld  $B$  um sich aufbaut. Für den Elektronenstrom bedeutet dies, dass die Lorentz-Kraft  $F_L$  in Richtung des Zentrums der Plasmakeule wirkt und damit die Plasmakeule fokussiert, siehe Abb. 4.4.



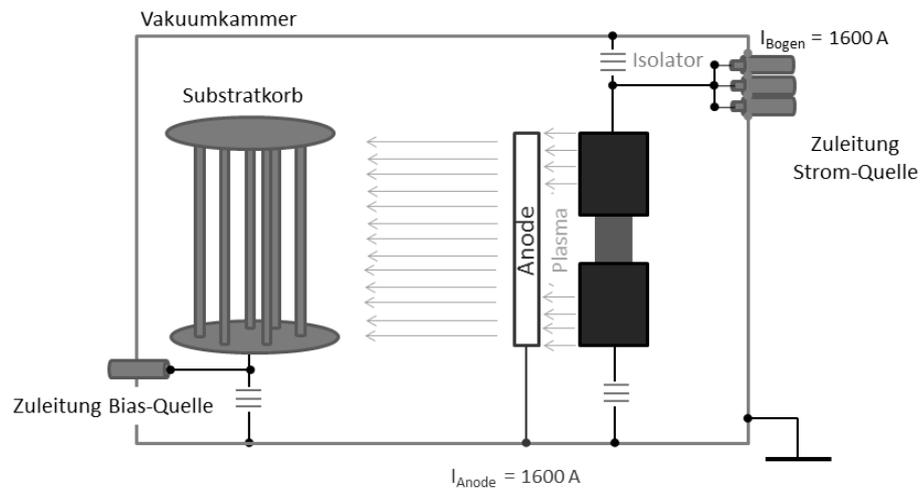
**Abb. 4.4:** Schematische Darstellung der Selbstfokussierung der Plasmakeule durch auf die Elektronen wirkende Lorentz-Kraft

Die Stärke der Fokussierung der Plasmakeule ist abhängig von der Höhe des Bogenstroms und der Wirklänge des Magnetfelds. In Abb. 4.5. ist das Prinzip der Eigenfokussierung des Plasmas durch das vom Bogenstrom erzeugte magnetische Feld schematisch dargestellt. Durch die Verlängerung der Wirkstrecke auf die Plasmakeule kann eine verbesserte Fokussierung erreicht werden.



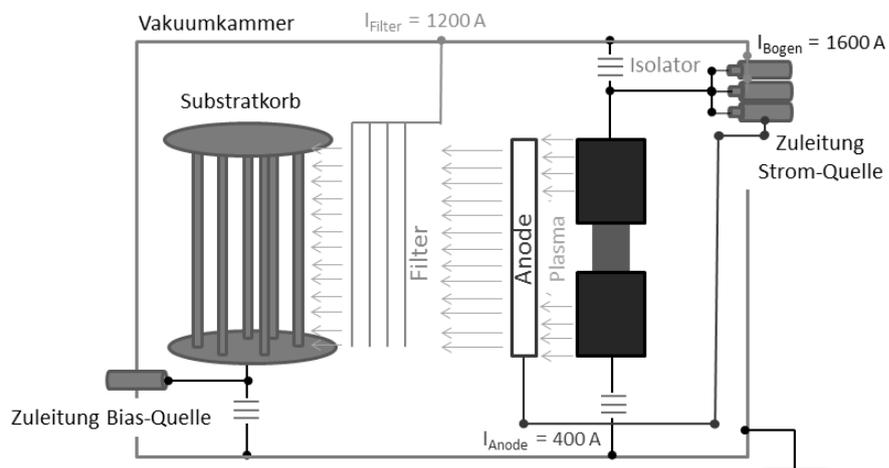
**Abb. 4.5:** Darstellung der unterschiedlichen Fokussierung in Abhängigkeit der Länge der Wirkstrecke des magnetischen Felds

In der Standardkonfiguration (Anodenbeschaltung) der Stromquellen (vgl. Abb. 4.6) fließt der gesamte Bogenstrom zwischen der Kathode und der mit circa 10 mm beabstandeten Anode.



**Abb. 4.6:** Prinzipdarstellung der Anodenbeschaltung

Das Magnetfeld kann nur auf dieser kurzen Strecke auf das Plasma wirken und es fokussieren. Aufgrund des fehlenden Magnetfelds kommt es hinter der Anode zu einer starken Aufweitung des Plasmas und damit zu Verlusten im Adapterflansch. Die verwendeten Stromquellen bieten jedoch die Möglichkeit, den Bogenstrom aufzuteilen. Hierzu wird der Bogenstrom auf zwei Schwingkreise verteilt, so dass ein Teil des Bogenstroms über die Anode und der restliche Anteil über die Kammermasse fließt (vgl. Abb. 4.7.).

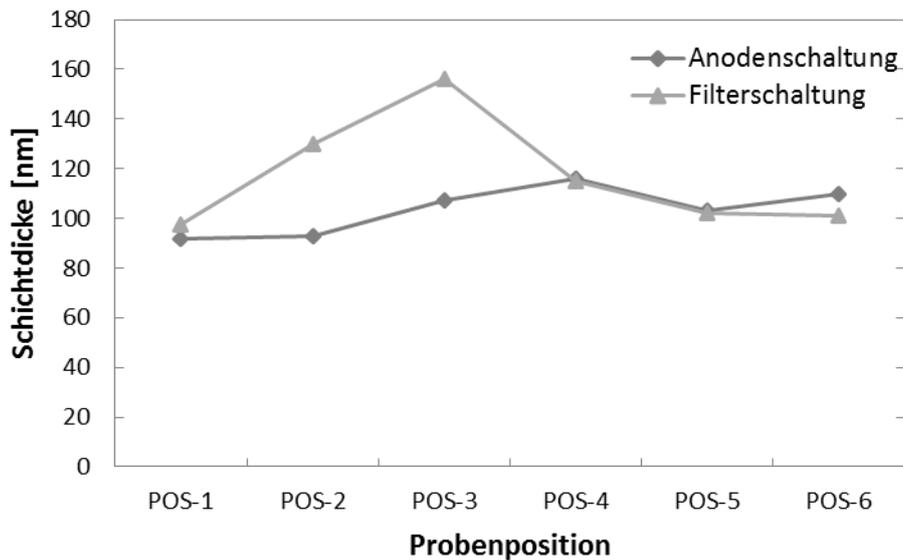


**Abb. 4.7:** Prinzipdarstellung der Filterbeschaltung

Dadurch gelingt es, die Wirkstrecke für das Magnetfeld auf das Plasma zu verlängern, wodurch eine bessere Fokussierung der Plasmakeule erreicht werden

kann und die Transmission erhöht wird. Der Bogenstrom wird in einem Verhältnis 1:3 auf beide Schwingkreise aufgeteilt. Bei einem maximalen Bogenstrom von 1600 A fließen 400 A über die Anode und 1200 A über die Kammer. Versuche haben bestätigt, dass, sobald das Bogenstromverhältnis weiter in Richtung kleinerer Anodenströme verschoben wird, dies negative Auswirkungen auf das Zündverhalten hat.

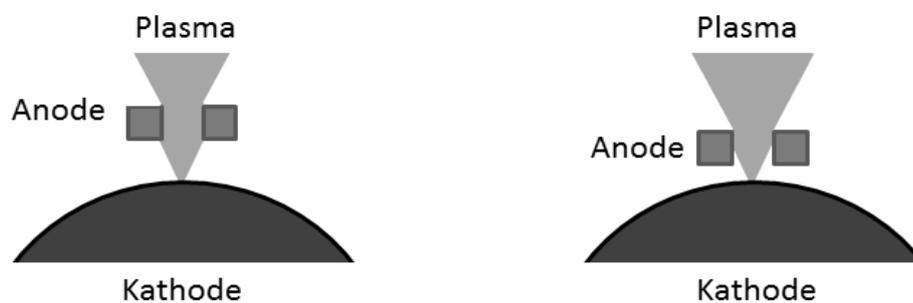
Nach der Integration des zweiten Schwingkreises, die sogenannte Filterbeschaltung, wurde eine Testbeschichtung analog zur Referenzbeschichtung durchgeführt. Die Schichtdickenauswertung ergab hierfür eine Steigerung der mittleren Abscheiderate um circa 12 %. Gleichzeitig ist zu beobachten, dass sich eine deutliche Schichtüberhöhung in etwa auf halber Beschichtungshöhe ausbildet, da das Plasma nicht nur lateral, sondern auch über die Beschichtungshöhe fokussiert wird. Die relative Abweichung der Schichtdicke über die Beschichtungshöhe beträgt  $\pm 22\%$  (dargestellt in Abb. 4.8) und ist damit für industrielle Anwendungen unzureichend. In Kapitel 4.2.3 werden hierzu Maßnahmen zur Optimierung der Homogenität diskutiert.



**Abb. 4.8:** Schichtdickenverteilung beider Stromquellenbeschaltungen im Vergleich

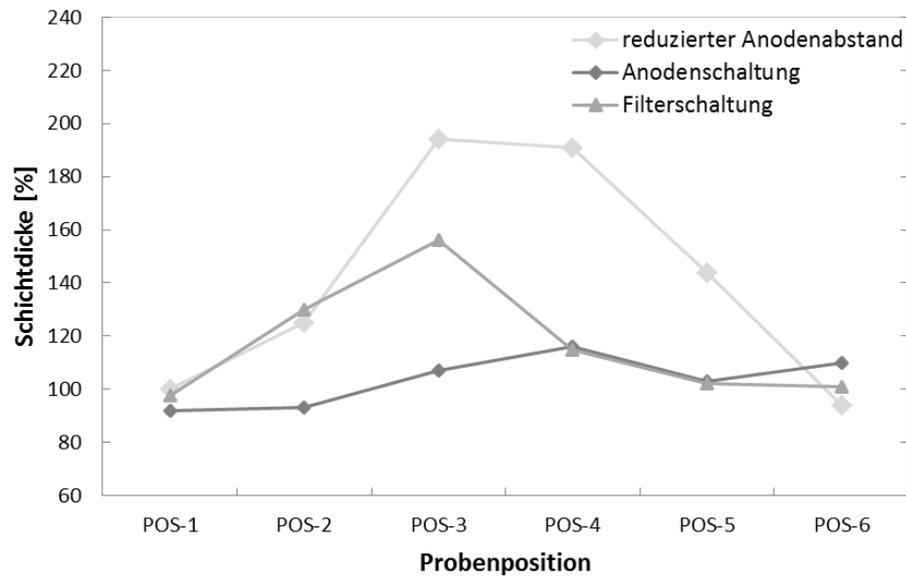
#### 4.2.2 Steigerung der Plasmatransmission: Reduzierung des Abstands zwischen Kathode und Anode

Langzeitbeschichtungsprozesse mit mehreren Millionen Pulsen haben gezeigt, dass die als zwei Stahlschienen ausgeführte Anode einen Teil des Plasmas abschattet. Unter Annahme eines konstanten Öffnungswinkels des Kohlenstoffplasmas im Brennfleck, erhöht sich der Durchmesser des Plasmakegels mit zunehmendem Abstand von der Kathodenoberfläche, wodurch die Abschattung durch die Anodenschienen steigt, siehe Abb. 4.9. Dies zeigt sich in einer starken Ablagerungen von Kohlenstoff auf den Anodenschienen. Daraus entstand die Idee, die durch Abschattungseffekte verursachten Plasmaverluste durch eine Verringerung des Abstands Kathode zu Anode zu reduzieren. Der Abstand zwischen Kathode und Anode beträgt standardmäßig circa 10 mm. Dieser Abstand ist notwendig, da sich mit fortschreitendem Materialabtrag ein Rand an den Kohlenstoffkathoden ausbildet. Um ein stabiles Zündverhalten sicherzustellen, muss mit fortschreitendem Abtrag die Kathode nachgeführt werden. Durch das Nachführen der Kathode besteht die Gefahr, dass es zu einem Kurzschluss zwischen dem Rand der Kathode und der Anode kommt. Für die vergleichsweise kurzen Beschichtungsversuche im Rahmen dieser Arbeit konnte der Abstand zwischen Kathode und Anode jedoch gefahrlos auf 4 mm reduziert werden. Hierzu war eine Justage des Strahlengangs des Lasers notwendig. Abb. 4.9 veranschaulicht diese: links ist der Abschattungseffekt durch die Anode im Referenzzustand erkennbar, rechts die geringere Verschattung bei reduziertem Anodenabstand.



**Abb. 4.9:** Plasmaabschattung durch die Anode bei unterschiedlichen Kathoden-Anoden-Abständen

In Abb. 4.10 ist das Ergebnis des Beschichtungsversuchs mit reduziertem Abstand in Kombination mit der Filterbeschaltung gegenüber dem Ausgangszustand dargestellt.



**Abb. 4.10:** Schichtdickenverteilung über die Beschichtungshöhe von 500 mm nach Reduzierung des Abstands zwischen Kathoden und Anode und Filterbeschaltung im Vergleich zu den Referenzzuständen

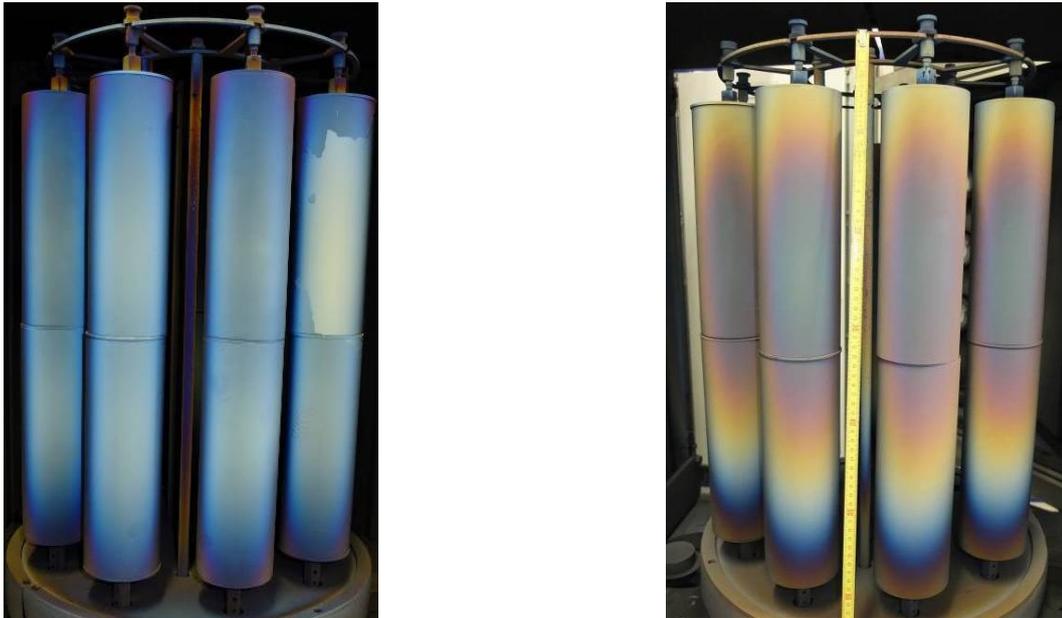
Der Schichtdickenverlauf weist ein noch stärker ausgeprägtes Schichtmaximum auf der halben Beschichtungshöhe auf. Gleichzeitig stieg die mittlere Abscheiderate um rund 24 % gegenüber der Variante mit Filterbeschaltung und dem größten Abstand zwischen Kathoden und Anode. Gegenüber der Ausgangssituation stieg die gemittelte Abscheiderate um circa 36 %.

Um dauerhaft mit einem reduzierten Anodenabstand arbeiten zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Scanalgorithmus erarbeitet, der die Ausbildung von Rändern an den Kohlenstoffwalzen verhindert. Dazu verweilt der Scanner für eine längere Zeit in einem parametrierbaren Randbereich gegenüber der restlichen Kathodenhöhe.

### 4.2.3 Beeinflussung der Plasmaverteilung

Die bisher beschriebenen Maßnahmen haben zu einer signifikanten Steigerung der Abscheiderate geführt, die jedoch gleichzeitig zu einer deutlichen Verschlechterung der Schichtdickenverteilung über die Beschichtungshöhe führten. Unter diesen Umständen konnte der Zugewinn der Abscheiderate für einen industriellen Serienprozess nicht umgesetzt werden. Aus diesem Umstand heraus, ergab sich die Forderung, die Plasmaverteilung über die Beschichtungshöhe gezielt einstellen zu können. Bisher wurde die Plasmaausbreitung mit Hilfe von Permanentmagneten, die in der wassergekühlten Kathodenwelle verbaut wurden, aktiv beeinflusst. Ein wesentlicher Nachteil dieser Lösung ist die Abhängigkeit der Feldstärke an der Kathodenoberfläche vom Durchmesser der Kohlenstoffwalzen, wodurch sich auch die Plasmaverteilung abhängig vom Kathodendurchmesser ändert.

Daher musste eine Lösung erarbeitet werden, die eine aktive Plasmabeeinflussung unabhängig vom Kathodendurchmesser erlaubt. Die Idee bestand darin, dass durch den Anodenstrom selbst erzeugte Magnetfeld für die Plasmaablenkung zu nutzen. Dazu musste ein Aufbau entwickelt werden, der es ermöglicht, die Richtung und Stärke des erzeugten Magnetfeldes über die Höhe der Anodenschienen einstellbar zu gestalten. Dies sollte mit ferromagnetischen Blechen, aufgebracht auf den Anodenschienen, realisiert werden. Da es bis dato keine Erfahrung mit einer derartigen Beeinflussung der Plasmaausbreitung gab, war abzusehen, dass eine Vielzahl an Beschichtungsversuchen notwendig sein würde. Der Aufwand für die Schichtdickenbestimmung wurde reduziert, in dem eine erste Bewertung der Schichtdickenhomogenität über den Verlauf der Interferenzfarben der auf den Zylindern abgeschiedenen Schichten vorgenommen wurde, siehe Abb. 4.11. Um gleiche Ausgangsbedingungen zu schaffen, wurden die Zylinder vor jeder Beschichtung verchromt. Die Darstellung links zeigt eine homogene Verteilung mit mittleren Schichtdicken von 100 bis 120 nm. In der rechten Abbildung ist eine stark inhomogene Verteilung dargestellt. Der dunkle lilafarbene Ton in der Mitte der Zylinder entspricht einer Schichtdicke von 170 bis 190 nm, die zum unteren Rand auf circa 100 nm abfällt.

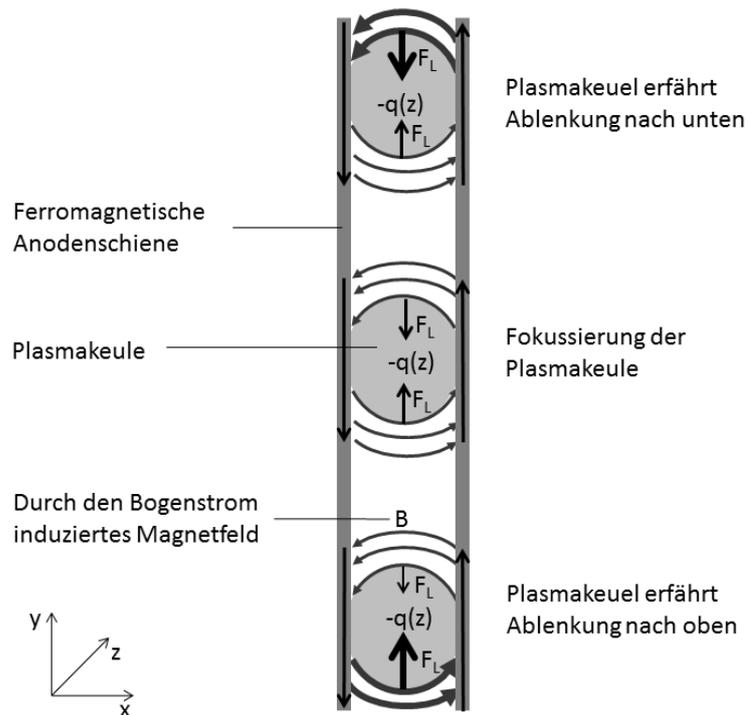


**Abb. 4.11:** Beurteilung der Schichtdickenverläufe anhand des Interferenzfarbverlaufs

#### **Vorrichtung zur Homogenisierung der Plasmapverteilung**

Mit der gezielten Anordnung von ferromagnetischen Blechen im Bereich der Anode wurde ein Werkzeug geschaffen, mit dessen Hilfe die Plasmapverteilung gezielt beeinflusst werden kann. Die Einzigartigkeit der vorliegenden Lösung besteht darin, dass ausschließlich das durch den Bogenstrom selbst erzeugte Magnetfeld für die Plasmapbeeinflussung genutzt wird [80].

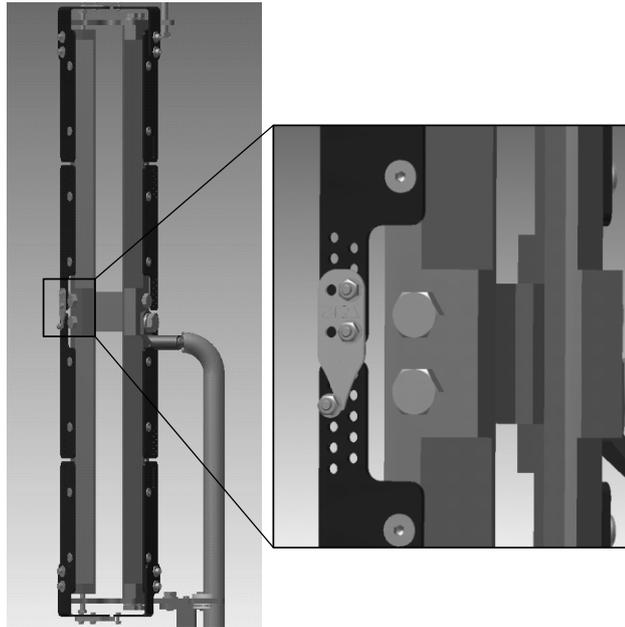
Das Wirkprinzip dieser Vorrichtung beruht darauf, dass ferromagnetische Bleche, aufgebracht auf die Anodenschienen die magnetische Leitfähigkeit  $\mu$  in vertikaler Richtung erhöhen. In der Folge sinkt der magnetische Widerstand für die Vertikalkomponenten des sich konzentrisch um den Bogenstrom ausbildenden Magnetfelds. Da im Umlaufintegral die magnetische Feldstärke konstant bleibt, kommt es zu einer Verstärkung der Horizontalkomponenten ober- und unterhalb des Vakuumbogens, d. h. die magnetische Flussdichte  $B$  zwischen den beiden Anodenschienen erhöht sich. Entsprechend der Linken-Hand-Regel resultiert daraus ein horizontales Magnetfeld oberhalb des Bogens, welches das Plasma entsprechend der Lorentz-Kraft nach unten ablenkt. Unterhalb des Bogens bildet sich ein Magnetfeld mit entgegengesetzter Richtung aus, wodurch das Plasma nach oben abgelenkt wird, siehe Abb. 4.12.



**Abb. 4.12:** Prinzipdarstellung der Vorrichtung zur Plasmabeeinflussung in verschiedenen Bereichen der Anode

Für den Fall, dass die magnetische Feldstärke oberhalb und unterhalb vom Bogen gleich stark ist, erfolgt keine Ablenkung der Plasmakeule in vertikaler Richtung, sondern eine Fokussierung. An den Enden der ferromagnetischen Bleche tritt eine Verstärkung der horizontalen magnetischen Flussdichte, infolge des parallel liegenden höheren magnetischen Widerstandes, auf. Brennt der Bogen in der Nähe einer dieser Blechenden wird das Plasma vertikal abgelenkt. Für den Fall, dass der Bogen oberhalb eines solchen offenen Endes brennt, wird das Plasma nach oben abgelenkt und im anderen Fall nach unten. Durch das gezielte Auftrennen der entlang der Anodenschiene aufgelegten ferromagnetischen Bleche und Einstellen ihres magnetischen Widerstandes, ist eine gezielte Beeinflussung der Plasmaverteilung möglich.

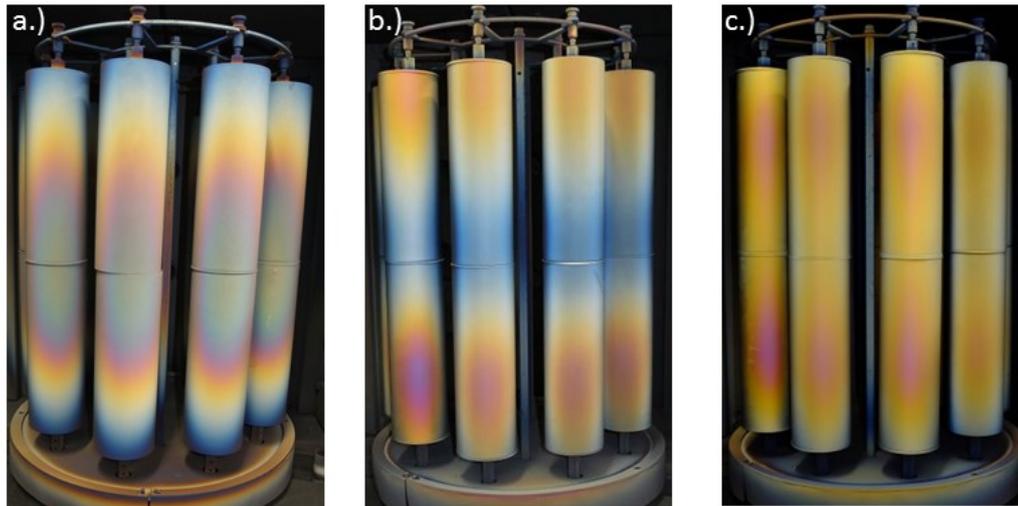
Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurde eine Vorrichtung entwickelt, die eine gezielte Einstellung der Plasmaverteilung bei einem LAM 500 erlaubt, siehe Abb. 4.13.



**Abb. 4.13:** Konstruktive Umsetzung der auf die Anode aufgesetzten Vorrichtung zur Homogenisierung der Schichtdickenverteilung über die Beschichtungshöhe

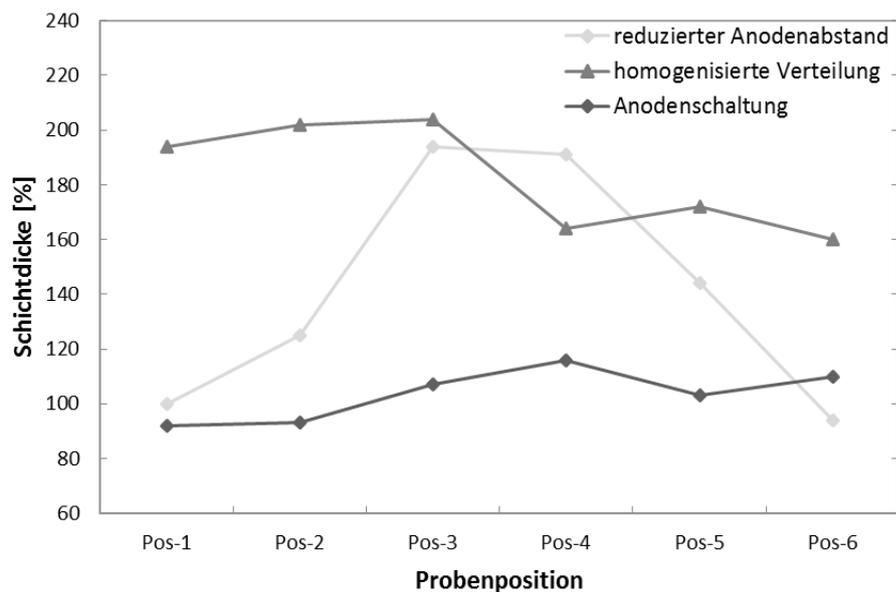
Im Vergleich zu Lösungsansätzen die auf Permanentmagnete zurückgreifen, besteht ein wesentlicher Vorteil der erarbeiteten Lösung darin, dass die ferromagnetischen Bleche nicht gekühlt werden müssen. Die maximalen Temperaturen, die die Blechstreifen während des Prozesses erreichen, liegen unterhalb der Curie-Temperatur von circa 760 °C für niedrig legierte Stähle.

Für den Funktionsnachweis der erarbeiteten Lösung wurden testweise zwei Extremzustände an der Vorrichtung eingestellt. In Abb. 4.14a ist eine starke Fokussierung des Plasmas auf halber Beschichtungshöhe zu erkennen. Hierzu wurden auf die Anodenschienen durchgehende ferromagnetische Bleche aufgebracht. In Abb. 4.14b ist eine Schichtverteilung zu sehen, bei der die Schichtmaxima am unteren und oberen Rand der Dummys und die geringste Schichtdicke auf halber Beschichtungshöhe auftreten. Diese Verteilung wurde durch das Auftrennen der ferromagnetischen Bleche auf halber Anodenhöhe geschaffen. Hingegen kann durch eine geeignete Einstellung der Vorrichtung eine homogene Verteilung über die gesamte Beschichtungshöhe erreicht werden, wie in Abb. 4.14c zu sehen ist.



**Abb. 4.14:** Eingestellte Schichtdickenverteilungen mit Hilfe der Anodenvorrichtung

Mit der für eine homogene Verteilung eingestellten Anodenvorrichtung wurde ein Beschichtungsversuch mit reduzierten Kathoden- zu Anodenabstand und in Filterbeschaltung, analog zu den Abscheideparametern aus Tab. 3, durchgeführt. Im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen konnte die relative Abweichung der Schichtdicke über die Beschichtungshöhe auf  $\pm 12,6\%$  verbessert werden. Gleichzeitig stieg die mittlere Abscheiderate gegenüber dem Ausgangszustand um circa 70 % (vgl. Abb. 4.15).



**Abb. 4.15:** Schichtdickenverteilung entsprechend der einzelnen Optimierungsschritte

Es wird vermutet, dass die zu den vorangegangenen Versuchen nochmals gestiegene Abscheiderate durch das Kurzschließen der sich konzentrisch um die Anodenschienen ausbildenden Magnetfelder zurückzuführen ist.

#### 4.2.4 Einfluss der Abscheiderate auf den E-Modul

Mit den in dieser Arbeit aufgezeigten Maßnahmen zur Effektivitätssteigerung des LAM 500- der Filterbeschaltung, dem reduzierten Kathoden-Anoden-Abstand und der Vorrichtung zur Homogenisierung- wurde eine Langzeitbeschichtung vorgenommen. Der Versuch wurde mit den in Tab. 4 aufgeführten Parametern, einem Kathodendurchmesser von circa 140 mm und voller Substratkorbbelegung durchgeführt.

**Tab. 4:** Abscheideparameter der Langzeitbeschichtung

Pulszahl	Strom [A]	Frequenz [Hz]	Bias-Spannung	Bias-Pulslänge [ $\mu$ s]
9.000.000	1550	520	-60	350

Anhand der auf metallischen Referenzproben ausgewerteten Schichtdicken ergab sich eine mittlere Abscheiderate von circa 3,6  $\mu$ m/h, siehe Tab. 5. Bei Ausnutzung der Maximalparameter der Stromquellen entspricht das einer Abscheiderate von bis zu 4,1  $\mu$ m/h. Im Vergleich zum Ausgangszustand konnte mit der Summe aller durchgeführten Optimierungsmaßnahmen die Abscheiderate damit um mehr als 50 % gesteigert werden. Zudem wurde die Schichtdickenhomogenität über die Beschichtungshöhe von 500 mm von anfänglich  $\pm 12$  % auf  $\pm 6$  % gesteigert.

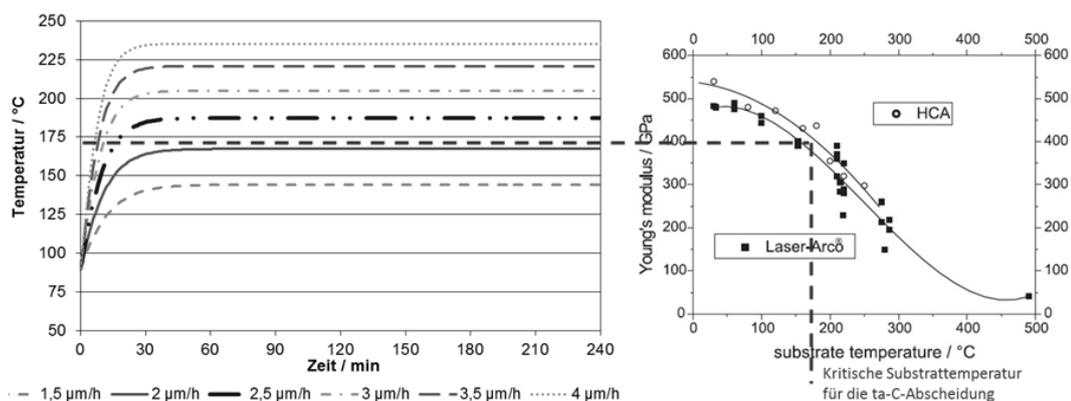
**Tab. 5:** Auswertung des Langzeitversuchs mit gesteigerter Abscheiderate

Über die Höhe gemittelte Schichtdicke	17,5 $\mu$ m
Abscheiderate bei 520 Hz	~ 3,6 $\mu$ m/h
Abscheiderate bei 600 Hz (hochgerechnet)	~ 4,1 $\mu$ m/h
Rel. Abweichung über die Höhe ((Max-Min)/(Max+Min)*100%)	5,9 %
E-Modul	~ 210 GPa

Der mit dem LAwave-Verfahren bestimmte E-Modul, der mit 3,6  $\mu$ m/h abgeschiedenen Schicht, lag bei circa 210 GPa. Bei dieser Schicht handelte es sich per Definition nicht mehr um ta-C, sondern um eine a-C-Schicht. Der mit der hohen

Abscheiderate einhergehende Energieeintrag führt zu einer hohen Substrattemperatur, was einen Abfall des Schicht-E-Moduls bedingt.

In Abb. 4.16 ist beispielhaft der E-Modulverlauf in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für zwei Hochstrombogentechnologien gezeigt. Anhand der Energiebilanz, also dem Verhältnis zwischen eingebrachter Energie durch den Beschichtungsprozess und der abgeführten Energie durch Strahlungswärme, lässt sich die Substraterwärmung während des Beschichtungsprozesses abschätzen. Die Aufheizrate wird durch die Teilchenenergie, das Substratmaterial und -volumen bestimmt. Bei der Abkühlrate wird von der Wärmestrahlung eines schwarzen Körpers im Vakuum ausgegangen. Sie hängt maßgeblich von der Mantelfläche der Substrate und der Umgebungstemperatur ab. Durch Gleichsetzen der Aufheizrate mit der Abkühlrate ergibt sich eine Gleichgewichtstemperatur, die der Substrattemperatur entspricht. Exemplarisch wurden die Aufheizkurven für Abscheideraten zwischen  $1,5 \mu\text{m/h}$  und  $4 \mu\text{m/h}$  berechnet und in Abb. 4.16 dargestellt.



**Abb. 4.16:** Links: Berechnetes Aufheizverhalten des Substrats bei unterschiedlichen Abscheideraten. Rechts: E-Modul-Verlauf in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Abscheidetechnologie [24].

Anhand der Aufheizkurven wird deutlich, dass bereits ab einer Abscheiderate von circa  $2 \mu\text{m/h}$  die Substrattemperatur auf  $170 \text{ °C}$  steigt. Bei dieser Substrattemperatur sinkt der mit der Laser-Arc-Technologie erreichbare E-Modul auf Werte kleiner  $400 \text{ GPa}$  und ist somit nicht mehr als ta-C definiert. Um die erreichte Effektivitätssteigerung in der aktuellen Kombination aus LAM 500 und DREVA 600

praktisch nutzen zu können, wird eine aktive Substratkühlung benötigt. Alternativ müsste die Grundvakuumkammer vergrößert werden, so dass durch die bereitgestellte Substratoberfläche die Abscheiderate auf Werte kleiner  $2 \mu\text{m/h}$  fällt.

#### 4.2.5 Einfluss des Kathodendurchmessers auf die Abscheiderate

Die zylindrischen Kohlenstoffkathoden mit einem Ausgangsdurchmesser von 180 mm können bis zu einem minimalen Durchmesser von 130 mm genutzt werden. Das damit zur Verfügung stehende Kathodenvolumen erlaubt eine Vielzahl an Beschichtungen ohne Kathodenwechsel. Der Einfluss des Kathodendurchmessers auf die Abscheiderate wurde bisher nicht untersucht. Es wird jedoch ein Einfluss in der Krümmung der Kathodenoberfläche vermutet. Ebenso ist davon auszugehen, dass die Gleichgewichtstemperatur, die sich während eines mehrstündigen Beschichtungsprozesses auf der Kathodenoberfläche einstellt, abhängig vom Kathodendurchmesser variiert. Rund  $1/3$  der Leistung des Lichtbogens wird dabei in Form von Wärme an die Kathode abgegeben [81]. Aus der Literatur sind Zusammenhänge zwischen der Kathodentemperatur und der Erosionsrate bekannt [54, 82]. Abhängig von der Kathodentemperatur kommt es zu einer Änderung des elektrischen Widerstands, was zu einer geänderten Erosionsrate führen kann.

Um den Einfluss der Kathodentemperatur auf die Erosionsrate zu untersuchen, wurde in einer ersten Versuchsreihe eine kurze Beschichtung, mit jeweils 100.000 Pulsen, einem Kathodendurchmesser von 136 mm und einem von 180 mm durchgeführt. Bei dieser gut drei Minuten dauernden Beschichtung sind die Unterschiede in der Kathodenerwärmung vernachlässigbar. In der zweiten Versuchsreihe wurde mit denselben Walzenpaaren eine Langzeitbeschichtung mit jeweils neun Millionen Pulsen durchgeführt. Bei der knapp fünf Stunden dauernden Beschichtung stellt sich eine Gleichgewichtstemperatur der Kohlenstoffkathoden ein. Die Versuchsreihen wurden jeweils mit 1550 A Bogenstrom, einer Wiederholfrequenz von 520 Hz und einer Bias-Spannung von -60 V durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. 6 zusammengefasst. Die Auswertung der Schichtdicke für den Versuch mit 100.000 Pulsen erfolgte mittels Interferenzmessung auf Silizium-Wafern. Bei dem Versuch mit neun Millionen

Pulsen wurden Kalotten auf Stahlreferenzproben ausgewertet. Die Versuchsreihe mit 100.000 Pulsen zeigte keinen nennenswerten Unterschied hinsichtlich der Abscheiderate. Der gemessene Schichtdickenunterschied liegt für den Versuch mit 100.000 Pulsen bei circa 2,2 % und damit im Bereich der Messunsicherheit des Interferenzverfahrens. Der Einfluss der Oberflächenkrümmung auf die Abscheiderate ist für den untersuchten Durchmesserbereich demzufolge vernachlässigbar.

**Tab. 6:** Abgeschiedene Schichtdicke in Abhängigkeit des Kathodendurchmessers und der Pulszahl

Pulsanzahl	Schichtdicke für 180 mm Walzen-Ø	Schichtdicke für 136 mm Walzen-Ø	Ratesteigerung
100.000	135 nm	138 nm	+2,2 %
9.000.000	12,5 µm	16 µm	+28 %

Ein nennenswerter Unterschied ergab sich hingegen bei dem Versuch mit neun Millionen Pulsen. Hier stieg die erzielte Gesamtschichtdicke für den kleineren Walzendurchmesser um 28 % gegenüber dem Walzendurchmesser von 180 mm. Es wird vermutet, dass Differenzen in der Kathodentemperatur in einer unterschiedlich hohen Abscheiderate resultieren. Mit kleiner werdender Kathodenoberfläche sinkt der Anteil der über Wärmestrahlung an die gekühlten Kammerflächen abgegeben werden kann. Die durch Strahlung abgegebene Wärme berechnet sich nach dem Strahlungsgesetz von Stefan und Boltzmann. Dabei ist die von einem Körper ausgehende Strahlungsleistung  $P$  gleich zur der Strahlungskonstante  $\sigma$ , dem Emissionsgrad der strahlenden Fläche  $\varepsilon$ , der Fläche des strahlenden Körpers  $A$  und der 4. Potenz seiner Körpertemperatur  $T$  (vgl. Gl. 4.2).

$$P = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A \cdot T^4 \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Für einen minimalen Walzendurchmesser von 130 mm sinkt der abgeführte Wärmestrom um circa 38 % gegenüber einer neuen Kathode. Im Laufe des Prozesses stellt sich damit eine höhere Temperatur auf der Kathodenoberfläche ein. Die erhöhte Kathodentemperatur führt zu einer Änderung des elektrischen Widerstands, was wiederum in einem höheren Kathodenabtrag resultiert.

### 4.3 Plasmafilter

Die erreichbare Produktivität und die hohe Ionisationsrate haben den Vakuumlichtbogen für die industrielle Abscheidung von ta-C-Schichten etabliert. Ein bekanntes Problem dieses Verfahrens ist die signifikante Emission von Makropartikeln, die zu einem nennenswerten Anteil in die Schichten eingebaut werden. Neben einer hohen Rauheit, die im tribologischen Kontakt zu einem starken Schicht- als auch Gegenkörperverschleiß führen kann, stellen die Makropartikel Fehlstellen in der Schichtstruktur dar, die die Temperaturstabilität und das Korrosionsverhalten der ta-C-Schichten negativ beeinflussen.

Ein dem Beschichtungsprozess nachgelagerter Glättungsprozess erweist sich als Lösungsansatz, um den tribologischen Einsatz der ta-C-Schichten dennoch gewährleisten zu können. Mit Hilfe von rotierenden Stahlbürsten, die mit einer definierten Anpresskraft auf die beschichteten Substrate aufgesetzt werden, findet ein Abtragprozess der Rauheitsspitzen statt [83]. Dieses Verfahren stellt insbesondere für plane und rotationssymmetrische Bauteile eine kostengünstige und effektive Lösung dar. Problematisch ist die Anwendung dieses Verfahrens für komplexe Geometrien wie z. B. bei Schneidwerkzeugen, sehr dünnen Kohlenstoffschichten oder vergleichsweise weichen Substraten. Weiterhin bleibt das Problem bestehen, dass der Defektanteil im Schichtvolumen die thermische Stabilität als auch das Korrosionsverhalten negativ beeinflusst. Aus diesem Hintergrund ist eine Lösung zu bevorzugen, die die Einbringung der Defekte in die Schicht von vornherein minimiert.

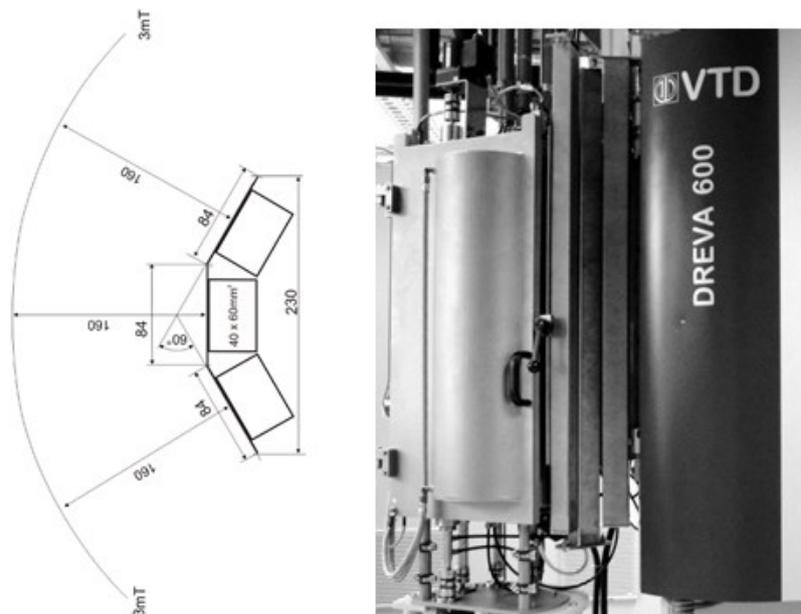
Die Plasmafilterung stellt derzeit die effektivste Methode zur Senkung des Defektanteils in den Schichten dar. Das Funktionsprinzip der Plasmafilter beruht auf einer Separation von Plasma und Partikeln. Dazu wird das Plasma mit Hilfe von magnetischen Feldern abgelenkt. Die schwereren Makropartikel können der Bewegungsbahn des Plasmas dabei nicht folgen. Durch eine geeignete Anordnung von Blechen in der Plasmakammer werden die Makropartikel zurückgehalten.

In dieser Arbeit wird erstmals das für die Laser-Arc-Technologie entwickelte Filterprinzip in Kombination mit einem LAM 500 eingesetzt. Daher konzentriert sich dieses Kapitel auf Grundlagenuntersuchungen zur Plasmaverteilung und Stell-

größen zur Optimierung des Defektanteils. Abgeleitet aus den gewonnenen Erkenntnissen werden konstruktive Maßnahmen beschrieben, die zu einer verbesserten Plasmaverteilung, Schichtqualität und Handhabung des Plasmafilters führen.

### 4.3.1 Permanentmagnetsystem

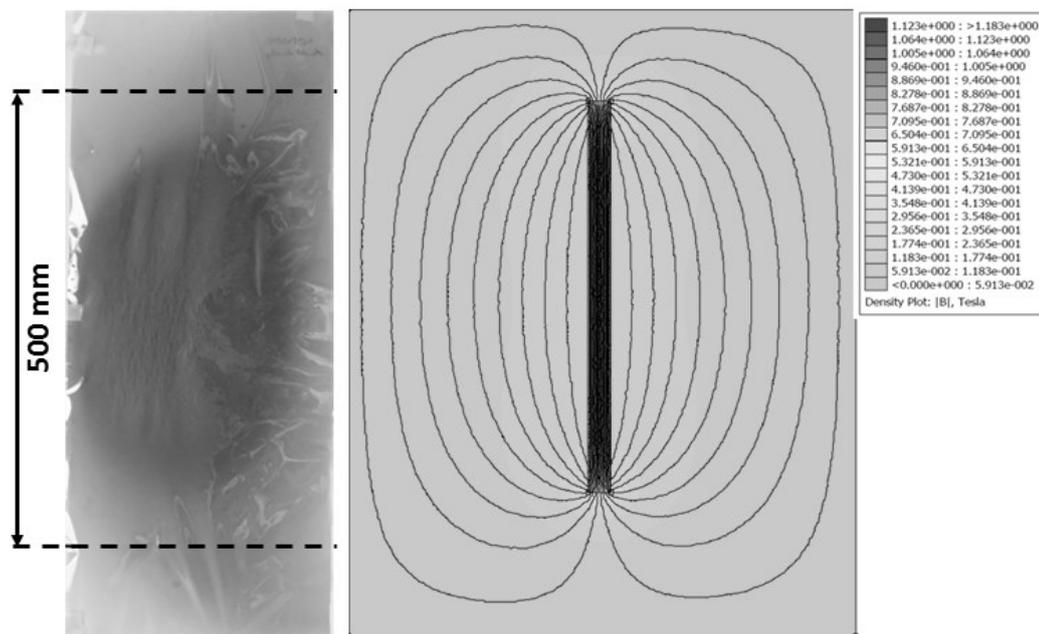
Das Permanentmagnetsystem des Plasmafilters ist, neben dem durch die Absorberelektrode erzeugten elektromagnetischen Feld, für die Umlenkung des Plasmas verantwortlich. Das ursprünglich für das Laser-Arc-Modul konzipierte Permanentmagnetfeld bestand aus drei Stabmagneten, die mit einem Abstand von 160 mm zur Mitte der Plasmaflugbahn angeordnet waren. Die insgesamt 1200 mm langen Stabmagneten bestehen aus je 90 Neodym-Eisen-Bor (NdFeB)-Magneten ( $40 \times 60 \text{ mm}^2$ ).



**Abb. 4.17:** Links: Anordnung der Stabmagneten für die Erzeugung eines 3 mT starken Magnetfeldes im Bereich der Plasmaflugbahn [84]. Rechts: Anordnung der Stabmagnete am Laser-Arc-Modul.

Sie erzeugen in einem Abstand von 160 mm eine von der Kathode bis zum Filteraustritt homogene magnetische Feldstärke von circa 3 mT (vgl. Abb. 4.17). Durch die Anordnung der Magnete außerhalb der Filterkammer mussten diese nicht gekühlt werden. Mit dieser Magnetkonfiguration durchgeführte Beschich-

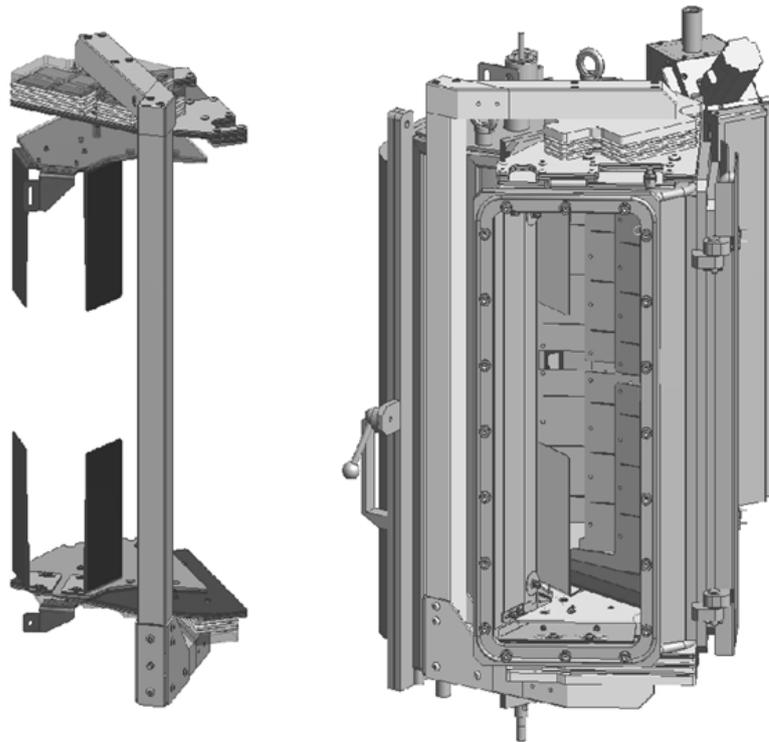
tungsversuche haben gezeigt, dass das Plasma effektiv umgelenkt wird. Gleichzeitig war jedoch eine starke vertikale Fokussierung des Plasmas zu beobachten. Die nutzbare Beschichtungshöhe sank auf unter 350 mm. Anhand von Magnetfeldsimulationen konnte gezeigt werden, dass für die Fokussierung des Plasmas magnetische Horizontalkomponenten verantwortlich sind, die sich im Randbereich der Stabmagneten ausbilden, siehe Abb. 4.18. Aus diesem Grund sollte das Magnetfeld ausschließlich Vertikalkomponenten besitzen, da die Horizontalkomponenten das Plasma fokussieren bzw. defokussieren.



**Abb. 4.18:** Linke Darstellung zeigt die Plasmaverteilung anhand einer am Filterausgang positionierten Folie. In der rechten Abbildung ist die mit der FEMM-Software simulierte Feldverteilung für einen Stabmagneten dargestellt.

Um mit den überwiegend vertikalen Komponenten der magnetischen Feldstärke arbeiten zu können, hätten die Stabmagneten verlängert werden müssen. Hier von wurde jedoch abgesehen, da hohe Kosten für die Magnete sowie aufwändige Sicherheitsmaßnahmen, um die Anlagenbediener vor den hohen Feldstärken zu schützen, mit dieser Lösung verbunden gewesen wären. Daraus abgeleitet ergab sich die Aufgabe, ein Magnetsystem zu entwickeln, welches überwiegend vertikale Komponenten der magnetischen Feldstärke aufweist und möglichst wenige Magnete benötigt. Es entstand die Idee ein außerhalb der Plasmakammer ange-

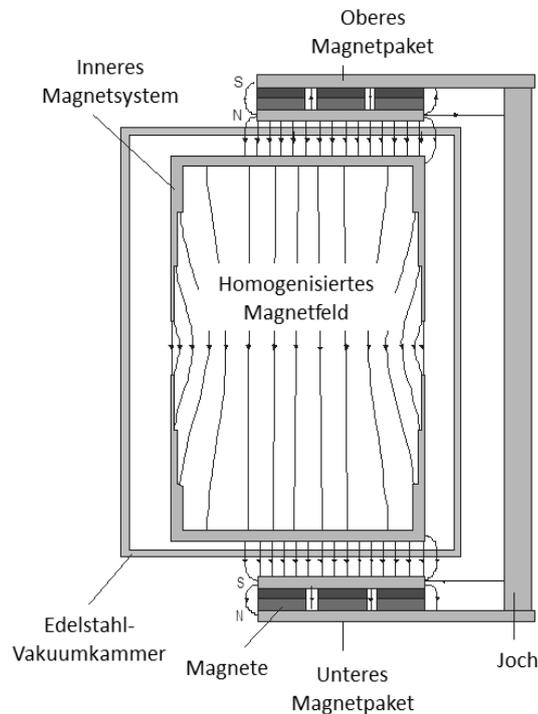
ordnetes Plattenmagnetsystem in Kombination mit einem ferromagnetischen Joch aufzubauen. Im Inneren der Plasmakammer sollten ferromagnetische Bleche der Stahlsorte 22MnB5 angeordnet werden, um das Magnetfeld in geeigneter Weise zu formen, siehe Abb. 4.19.



**Abb. 4.19:** Konstruktive Umsetzung des Plattenmagnetsystems mit Joch. Links: äußeres und inneres Magnetsystem. Rechts: Magnetsystem mit Plasmakammer [84].

Die Magnetpakete sind so angeordnet, dass sich oberhalb der Plasmakammer der Nordpol und unterhalb der Kammer der Südpol ausbildet. Sie bestehen jeweils aus vier Lagen mit je sieben NdFeB-Magneten. Die Magnetpakete sind über das ferromagnetische Joch verbunden, wodurch der magnetische Widerstand reduziert und die magnetische Feldstärke im Inneren der Plasmakammer erhöht wird. In der Plasmakammer wird durch ferromagnetische Bleche das Magnetfeld homogenisiert und die horizontalen Feldkomponenten verringert. Die Berechnung und Auslegung des Magnetsystems erfolgte zuerst durch die Firma INNOVENT e.V. Technologieentwicklung Jena, mit Hilfe eines Rechenprogramms auf Basis finiter Elemente. Weiterführende Simulationen wurden eigenständig mit der FEMM-Software [85] durchgeführt. Anhand dieser Simulationen wurde ein

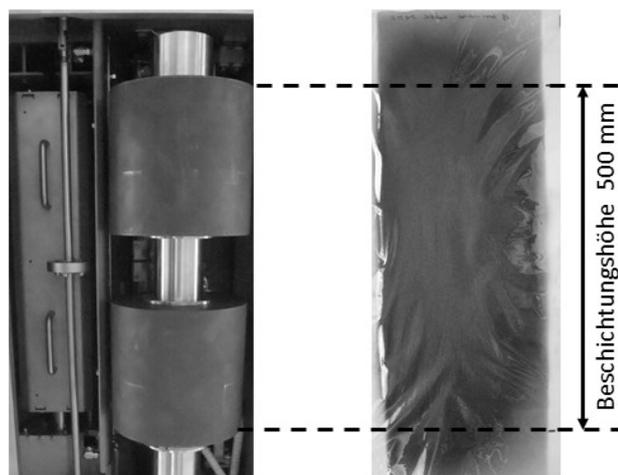
Magnetsystem ausgelegt, mit dem nun die gesamte Beschichtungshöhe von 500 mm genutzt werden kann (vgl. Abb. 4.20).



**Abb. 4.20:** Magnetfeldsimulation für das Plattenmagnetsystem [84]

### 4.3.2 Schichtdickenverteilung

Nach Fertigstellung des neu ausgelegten Magnetsystems wurde erneut eine Folie am Austritt des Filterflansches zur Vakuumkammer beschichtet. Es zeigte sich, dass durch das neu entwickelte Plattenmagnetsystem mit Joch die Horizontalkomponenten des Magnetfeldes soweit reduziert werden konnten, dass die Fokussierung des Plasmas über die Beschichtungshöhe deutlich reduziert wurde. Abb. 4.21 zeigt, dass nun die gesamte Beschichtungshöhe von 500 mm nutzbar ist. Die Folienbeschichtung stellt allerdings nur eine qualitative Aussage zur Schichtverteilung dar, weshalb im nächsten Schritt eine Schichtdickenverteilungsmessung über die Beschichtungshöhe durchgeführt wurde. Hierzu wurden fünf Referenzproben über die Beschichtungshöhe gleichmäßig verteilt, beschichtet und die Schichtdicke im Anschluss mit Hilfe eines Kalottenschliffes bestimmt.



**Abb. 4.21:** Folienbeschichtung mit 32.000 Pulsen und 1450 A. Markiert wurde der Soll-Beschichtungsbereich von 500 mm entsprechend der Kathodenanordnung.

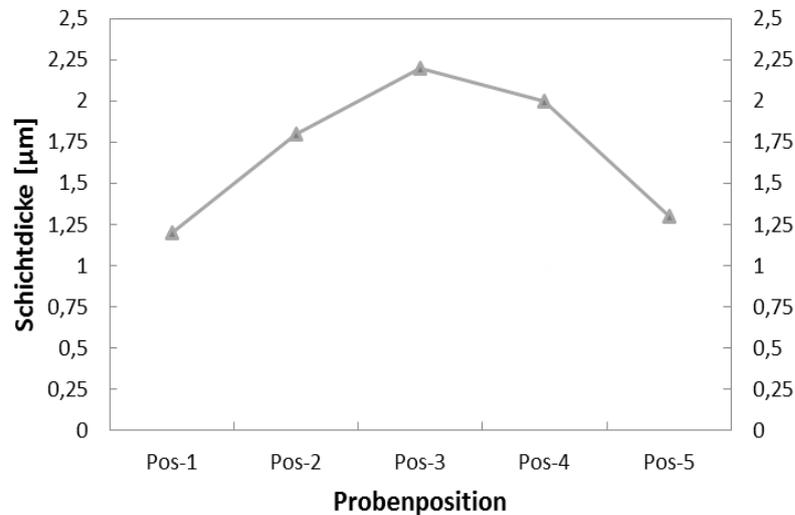
Die Abscheideparameter und gemessenen Schichtdicken sind in Tab. 7 bzw. Abb. 4.22 zusammengefasst.

**Tab. 7:** Abscheideparameter und Auswertung der Schichtdicke für das Plattenmagnetsystem mit Joch am LAM 500 F.

Abscheideparameter	Mittlere Schichtdicke über 500 mm	Relative Abweichung über die Beschichtungshöhe $((\text{Max}-\text{Min})/(\text{Max}+\text{Min}) \cdot 100\%)$
Pulszahl: 4.000.000 Pulsstrom: 2 x 1450 A	1,7 $\mu\text{m}$	26,5 %

Die gemittelte Schichtdicke über die Beschichtungshöhe von 500 mm betrug 1,7  $\mu\text{m}$  bei 2-facher Rotation, was einer Abscheiderate von 0,9  $\mu\text{m}/\text{h}$  entspricht. Bei Ausnutzung der vollen Stromparameter (1600 A) können damit Abscheideraten von 1  $\mu\text{m}/\text{h}$  erzielt werden.

Die Auswertung der Schichtdickenverteilung über die Höhe zeigt einen deutlichen Abfall zum Randbereich, wodurch die relative Abweichung 26,5 % beträgt. Im mittleren Bereich (Pos-2 bis Pos- 4) beträgt die relative Abweichung der Schichtdicke 10 %. Um die Schichtdickenhomogenität über die gesamte Beschichtungshöhe von 500 mm zu verbessern, sollten zukünftig die in Kapitel 4.2.3 gewonnen Erkenntnisse zur Plasmabeeinflussung umgesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit war es aufgrund der hohen projektbezogenen Anlagenauslastung des gefilterten LAM 500 nicht mehr möglich, diese Untersuchungen durchzuführen.

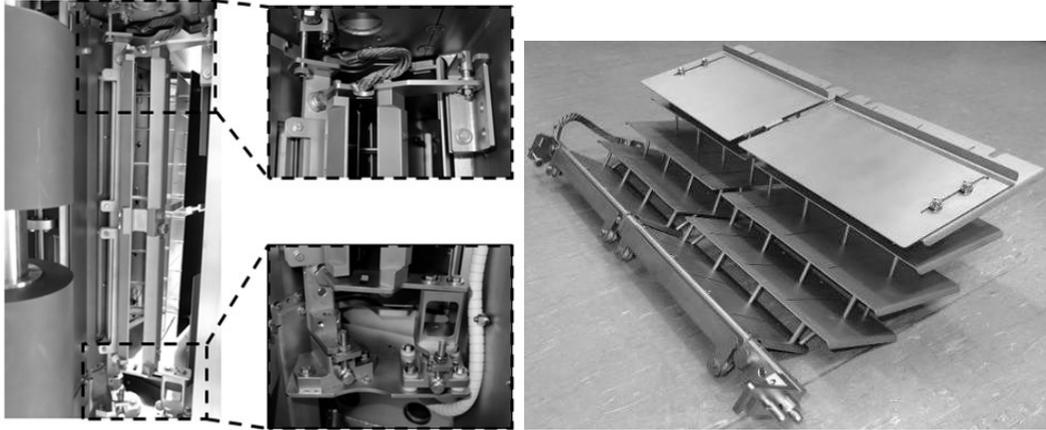


**Abb. 4.22:** Schichtdickenverteilung über eine Beschichtungshöhe von 500 mm mit Plattenmagnetsystem und Joch

### 4.3.3 Wechselbare Filtereinheit

Lang andauernde Prozesse mit vielen Millionen Pulsen zeigen, dass es in exponierten Bereichen zum Aufwachsen einer mehrere Millimeter dicken Kohlenstoffschicht kommt. Beim Reinigen der Kammereinbauten mit nicht-funkenfreiem Werkzeug kann es zu einer spontanen Entzündung der Kohlenstoffschichten kommen. Aus Gründen der Arbeitssicherheit mussten Maßnahmen definiert werden, um der Brandgefahr vorzubeugen. Damit es zur Endzündung der Schicht kommen kann, muss eine kritische Schichtdicke erreicht werden. Durch regelmäßiges Reinigen der betreffenden Kammereinbauten, kann die Brandgefahr auf ein Minimum gesenkt werden. Zudem ist davon auszugehen, dass die starke Kohlenstoffbelegung der Kammereinbauten sich negativ auf die Filterwirkung und das Ausgasverhalten der Anlage auswirkt. Das Sandstrahlen der Kammereinbauten außerhalb der Kammer ist derzeit die effektivste Methode, um die gut anhaftenden Kohlenstoffschichten zu entfernen. Insbesondere die stark mit Kohlenstoff belegte Absorberelektrode sowie Verdampfungsschutzbleche im unmittelbaren Bereich der Bogenentladung müssen im Zyklus weniger Beschichtungschargen gereinigt werden. Bei dem bis dahin bestehenden Aufbau des inneren Magnetsystems bestand die Gefahr der Dejustage während der Reinigung. Die Konsequenz wäre eine Änderungen in der Verteilung, dem Durchsatz und der Zündrate.

Es bestand daher im Rahmen dieser Arbeit die Zielstellung, eine leicht wechselbare Filtereinheit für den industriellen Gebrauch zu entwickeln, ohne die Gefahr der Dejustage des inneren Magnetsystems.

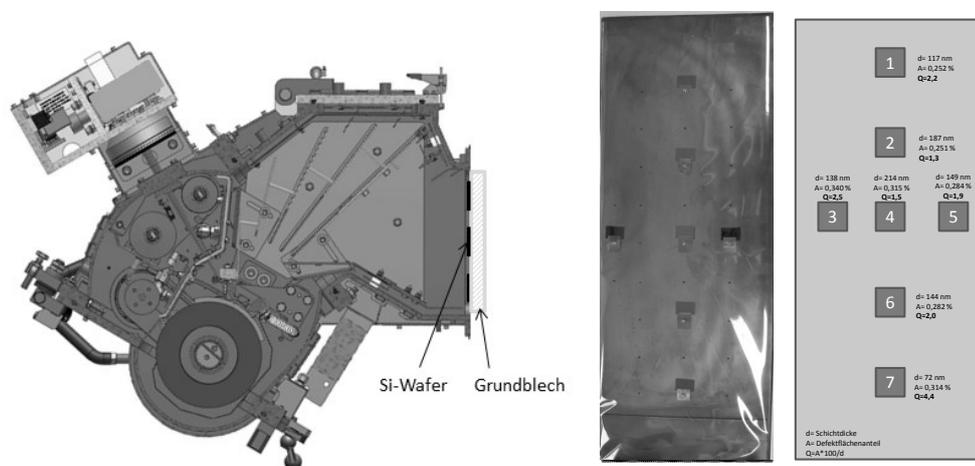


**Abb. 4.23:** Linke Darstellung zeigt die während der Reinigung in der Kammer verbleibenden Aufnahmepunkte für die Anode und die Absorberelektrode. Rechte Darstellung zeigt die herausnehmbare Absorberelektrode.

Die Neukonstruktion sah für die Anode und die Absorberelektrode einstellbare Fixpunkte in der Kammer vor, die beim Reinigen in der Kammer verbleiben können, siehe Abb. 4.23. Ebenso wurden die Winkelbleche des inneren Magnetsystems durch leicht wechselbare Verdampfungsbleche geschützt, so dass diese beim Reinigen der Kammereinbauten in ihrer Position verbleiben können. Mit der Neukonstruktion ist ein Tausch aller betroffenen Einbauten des Laser-Arc-Moduls, ohne die Gefahr der Dejustage des Magnetsystems in weniger als 15 Minuten möglich. Durch das einfache Reinigen der Kammereinbauten ergibt sich aus prozesstechnischer Sicht ein weiterer Vorteil. Die auf den Einbauten aufwachsende poröse Kohlenstoffschicht speichert im belüfteten Zustand das Wasser aus der Umgebung. Während des anschließenden Abscheideprozesses und der damit verbundenen Aufheizung der Plasmakammer wird das Wasser wieder freigesetzt, zu erkennen an einem deutlichen Druckanstieg, was zu einer Kontamination der aufwachsenden Schicht mit Wasserstoff führt. Durch das regelmäßige Entfernen der Kohlenstoffbelegung auf den Kammereinbauten kann dieser Zustand verbessert werden.

#### 4.3.4 Partikelverteilung über den Flanschquerschnitt

Die Kohlenstoffmakropartikel werden überwiegend in einem flachen Winkel von der Kathodenoberfläche emittiert. Aufgrund ihres Masse-Ladungs-Verhältnis sind die Radien ihrer Trajektorien gegenüber denen des Plasmas in der Regel größer. Sie werden an exponierten Flächen im Inneren des Filters reflektiert. Anhand dieses Verhaltens wird erwartet, dass ebenso der Partikelanteil über den Filterquerschnitt variiert. Gelingt es die Bereiche mit erhöhten Partikelanteilen zu lokalisieren, so können gezielt Maßnahmen zur Reduktion der Partikelanteile ergriffen werden.



**Abb. 4.24:** Links: Darstellung der Blechposition bestückt mit Si-Wafern im Filterflansch. Rechts: Anordnung der Si-Wafer über den Flanschquerschnitt.

Im ersten Schritt der Optimierung der Filterwirkung war es daher notwendig, den Ausgangszustand der Partikelverteilung über den Querschnitt des Plasmaeintritts in die Vakuumkammer zu ermitteln. Hierfür wurde ein Blech, in der Größe des Flanschquerschnittes, am Austritt des Plasmafilters platziert. Auf dem Blech wurden über die vertikale als auch horizontale Ausdehnung Referenzproben aus Silizium positioniert, siehe Abb. 4.24. Die Wafer wurden mit 40000 Pulsen und 1500 A beschichtet. Die Schichtdicke wurde nach dem Tolansky-Verfahren bestimmt. Von allen beschichteten Wafern wurden von drei zufällig gewählten Bereichen lichtmikroskopische Aufnahmen erstellt und der Defektanteil, entsprechend der in Kapitel 2.6.5 beschriebenen Methode, bestimmt. Für die Bewertung des Defektanteils wurde, unabhängig von der Schichtdicke, das Verhältnis aus Defektanteil und Schichtdicke gebildet.

**Tab. 8:** Auswertung der Partikelverteilung über den Flanschquerschnitt

Position	Schichtdicke [nm]	Defektanteil [%]	(Defektanteil/Schichtdicke*1000) [%/nm]
1	117	0,252	2,2
2	187	0,251	1,3
3	138	0,340	2,5
4	214	0,315	1,5
5	149	0,284	1,9
6	144	0,282	2,0
7	72	0,314	4,4

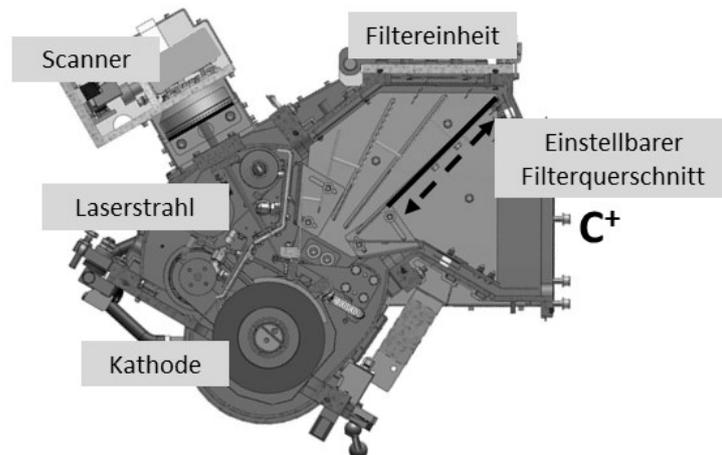
Die Auswertung in Tab. 8 zeigt, dass der Defektanteil über den Flanschquerschnitt tatsächlich stark variiert. So tritt beispielsweise im Bereich des Kammerbodens (Position 7) eine auffällig hohe Defektkonzentration auf. Ebenso ist im Bereich der Kammerdecke (Position 1) der Defektanteil erhöht. Als Ursache werden Partikel, die von der Kathode im flachen Winkel emittierte und an der Kammerdecke und -boden reflektiert werden, vermutet. Auffällig ist ebenfalls die erhöhte Defektkonzentration der Position 3, dieser Bereich, entspricht der äußeren Trajektorie des Plasmas. Ein weiterer Teil, der im Vakuumbogen erzeugten Partikel, wird mit dem Plasma mitgerissen und gelangt so auf direktem Weg auf das Substrat. Abhängig vom Masse-Ladungs-Verhältnis der Partikel variieren die Radien ihrer Trajektorien. Die Defektkonzentration nimmt über den Flanschquerschnitt in Richtung des Innenradius hin ab.

Abgeleitet aus dieser Beobachtung wurde eine Anpassung der Konstruktion der Absorberelektrode vorgenommen. Die Neukonstruktion ermöglicht, dass der für das Plasma zur Verfügung stehende Querschnitt auf dem Weg von der Kathode zum Substrat einstellbar ist.

#### 4.3.5 Einstellbare Filtertransparenz

Mit der Zielstellung, die Defektdichte der abgeschiedenen Schichten weiter zu reduzieren, wurde auf Grundlage der vorangegangenen Untersuchungen die Absorberelektrode modifiziert. Dabei wurde das dem Filterausgang naheliegende Blech der Absorberelektrode als eine einstellbare Blende ausgeführt (vgl. Abb.

4.25. Mit dieser Blende kann der für den Plasmatransport zur Verfügung stehende Querschnitt des Filters variiert werden. Die vom Außenradius her eingreifende Blende hält bevorzugt die schweren Bestandteile des Plasmas, die sich vorrangig auf den äußeren Trajektorien bewegen, zurück. Mit einer stärker geschlossenen Blende werden zunehmend kleinere Makropartikel zurückgehalten.



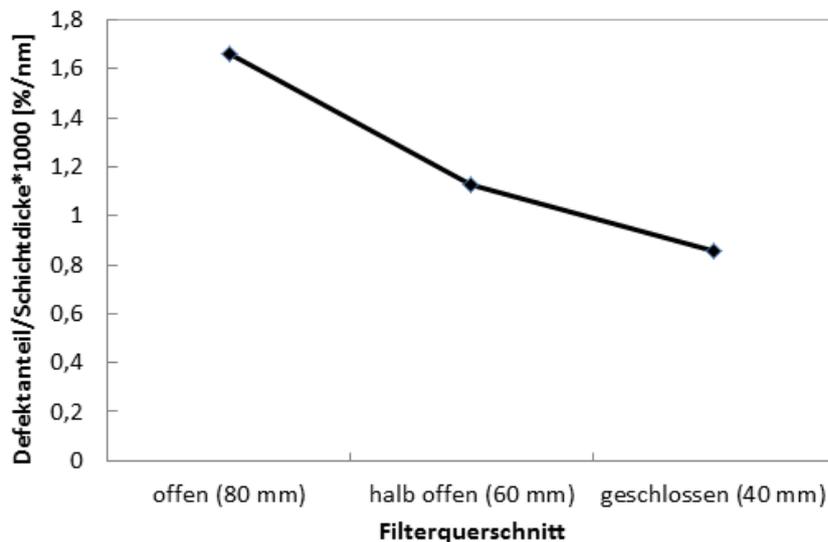
**Abb. 4.25:** Modifizierte Absorberelektrode mit einstellbarem Absorberblech zur Anpassung der Schichtqualität

Neben der reduzierten Defektdichte ist auch mit einer verringerten Filtertransparenz, also einer Verschlechterung des Systemkoeffizienten  $K_{Filter}$  zu rechnen. Um den Einfluss der Blendenposition auf das Verhältnis von Defektanzahl zur Plasmatransmission bzw. Abscheiderate zu ermitteln, wurden Beschichtungsversuche mit drei verschiedenen Blendeneinstellungen (maximal geschlossen (40 mm), Mittelstellung (60 mm) und offen (80 mm)) durchgeführt. Diese Untersuchung sollte klären, ob die Defektdichte der abgeschiedenen Schichten überproportional zur Abscheiderate fällt. Nur unter diesen Umständen wäre eine Reduktion des Querschnitts sinnvoll. Die bei allen Versuchen konstant gehaltenen Abscheideparameter finden sich in Tab. 9.

**Tab. 9:** Abscheideparameter für die Untersuchung des Einflusses des Plasmaquerschnitts auf die Schichteigenschaften

Gesamtpulszahl Pulse	Strom [A]	Pulsfrequenz [Hz]	Bias [V]	Bias-Überdeckung Dauer [ $\mu$ s]
160.000	1400	400	-60	350

Die Auswertung der auf Silizium-Wafer abgeschiedenen Schichten zeigt, dass die Defektdichte, der mit minimalem Filterquerschnitt abgeschiedenen Schichten, um den Faktor zwei gegenüber dem Ausgangsquerschnitt sinkt.

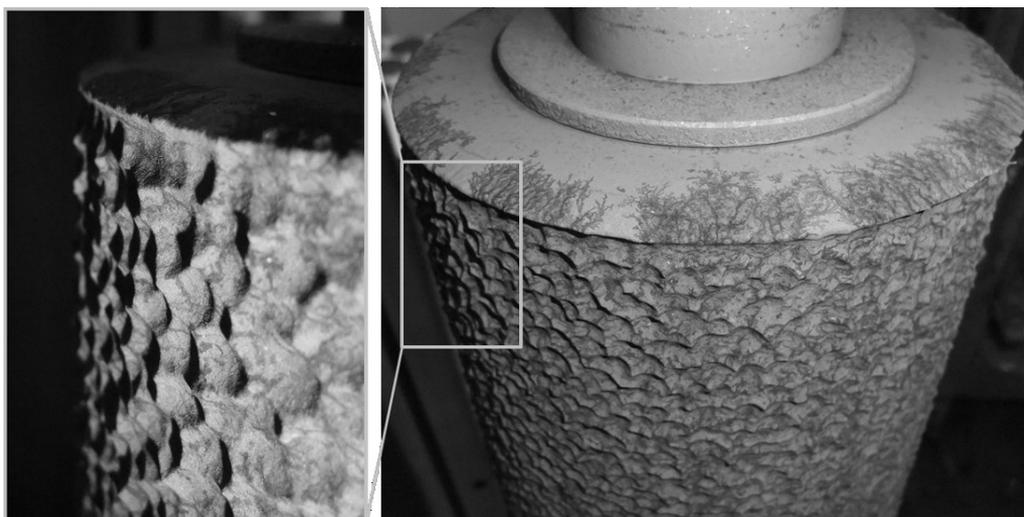


**Abb. 4.26:** Verhältnis des Defektanteils zur Schichtdicke abhängig vom eingestellten Filterquerschnitt

Zur gleichen Zeit sinkt die Plasmatransmission und damit die Abscheiderate nur um circa 20 %, siehe Abb. 4.26. Das sich die Abscheiderate und die Defektanzahl in diesem Bereich nicht linear zueinander verhalten, kann mit der verstellbaren Filtereinheit die Schichtqualität hinsichtlich des Defektanteils gezielt eingestellt werden.

#### 4.3.6 Einfluss der Kathodenoberfläche auf die Schichten

Mit zunehmendem Abtrag der Kohlenstoffwalzen ist, neben der Reduzierung des Durchmessers, die Ausbildung einer kraterähnlichen Struktur auf der Kathodenoberfläche zu beobachten (vgl. Abb. 4.27). Hierfür sind die Besonderheiten des Kohlenstoffs als Kathodenmaterial und die vergleichsweise lange Bogenpulszeit von circa 330  $\mu$ s verantwortlich. Mit zunehmender Rauheit der Kathodenoberfläche verschlechtert sich das Bogenlaufverhalten, wodurch die Ausbildung einer Kraterstruktur auf der Kathodenoberfläche weiter verstärkt wird. Zudem verschlechtert sich das Zündverhalten des Lichtbogens durch eine raue Kathodenoberfläche.



**Abb. 4.27:** Abbildung zeigt eine Kathodenoberfläche mit einer stark ausgeprägten Kraterstruktur (nach circa 150 Millionen Bogenpulsen)

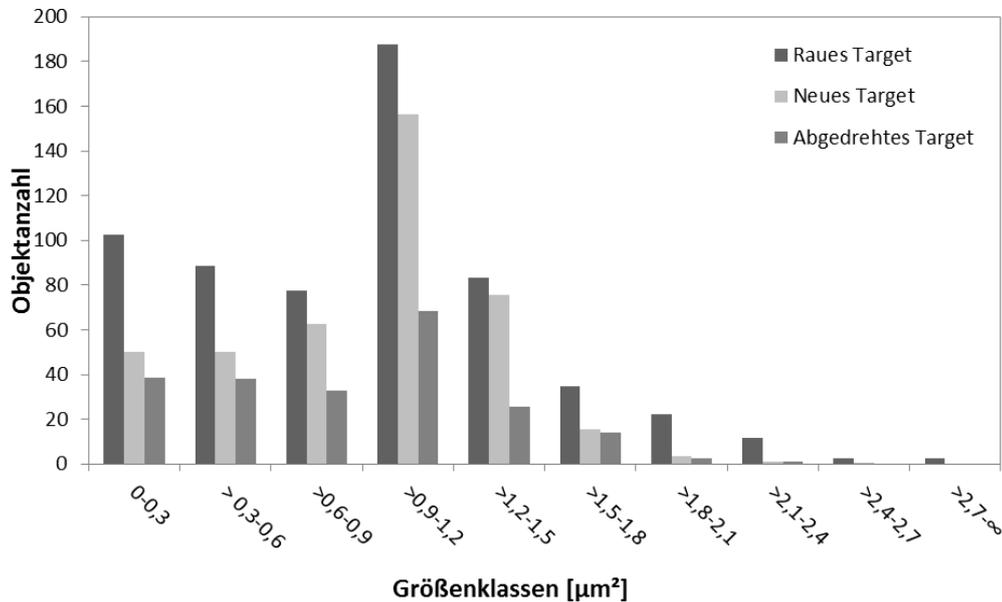
Inwieweit die Topographie der Kathode die Defektdichte der abgeschiedenen Schichten beeinflusst, wurde für die Laser-Arc-Technologie bisher nicht untersucht. Daher wurde eine Versuchsreihe mit drei in der Praxis vorkommenden Ausgangszuständen der Kathoden durchgeführt. Dünne ta-C-Schichten wurden mit einer neuen, einer abgedrehten und einer stark eingebrannten Kathode auf Silizium-Wafern abgeschieden. Die Auswertung konzentrierte sich auf die Schichtdicke ergo die Abscheiderate und die Defektdichte. Abgesehen vom Kathodenwechsel gab es innerhalb dieser Versuchsreihe keinerlei Änderungen am Versuchsaufbau bzw. in der Versuchsdurchführung. Die beobachteten Effekte konnten somit einzig auf den Oberflächenzustand der Kathoden zurückgeführt werden. Aus Tab. 10 ist zu erkennen, dass die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche die Abscheiderate nicht beeinflusst. Mit allen Varianten wurde eine vergleichbare Schichtdicke abgeschieden.

**Tab. 10:** Mit XRR ermittelte Schichtdicken und Defektdichten abhängig vom Zustand der Kathodenoberfläche

	Raue Kathode	Neue Kathode	Abgedrehte Kathode
Schichtdicke [nm]	68	64	65
Defektfläche (gemittelt) [%]	0,49	0,26	0,14

Die Auswertung der Defektdichte hingegen zeigt, dass eine Abhängigkeit der Kathodenrauheit gegenüber der Defektdichte der abgeschiedenen Schicht be-

steht. Die höchste Defektdichte über alle Größenklassen ist bei der mit rauher Kathode abgeschiedenen Schicht zu beobachten, siehe Abb. 4.28.



**Abb. 4.28:** Defektanzahl in Abhängigkeit vom Ausgangszustand der Kathodenoberfläche

Dieses Ergebnis bekräftigt die in der Literatur genannten Zusammenhänge zwischen Kathodenrauheit und Defektdichte der abgeschiedenen Schichten. Dagegen sind die gemessenen Unterschiede zwischen einer neuen Kathode und einer abgedrehten Kathode unerwartet. Obwohl die Oberfläche beider Kathoden eine vergleichbare Rauheit aufweist, zeigen die Schichten, die mit einer abgedrehten Kathode abgeschieden wurden, über alle Größenklassen hinweg eine deutlich geringere Defektdichte. Eine mögliche Ursache ist, dass durch das Abdrehen die Oberfläche der Kathode verdichtet wird und dadurch eine geringere Mikroporosität aufweist.

## 4.4 Prozessentwicklung

Um das tribologische Potential der ta-C-Schichten zum Tragen kommen zu lassen, ist eine gute Schichtanbindung an das Substrat notwendig. Sowohl das Substratmaterial und dessen Oberflächenzustand als auch die vorgelagerten Prozessschritte der ta-C-Abscheidung sind dabei entscheidend. Entsprechend der Anwendung, der Substratgeometrie und -material sowie der Einbausituation in der Vakuumkammer müssen die Prozessschritte angepasst werden. Aufgrund der gesteigerten Anforderungen, hinsichtlich des Defektanteils für die Herstellung gefilterter ta-C-Schichten, ergeben sich neue Anforderungen an die für die Vorbehandlung eingesetzten Verfahren. Im folgenden Kapitel soll der Einfluss der verwendeten Vorbehandlungsverfahren auf den Defektanteil der abgeschiedenen Schichten untersucht werden.

### 4.4.1 Vorbehandlung

Neben dem Defektanteil der abgeschiedenen Schichten stellt die Schichthftung ein wesentliches Merkmal zur Beurteilung der Eignung der verwendeten Verfahren dar.

#### Nasschemischer Reinigungsprozess

Die Grundvoraussetzung für eine gute Schichthftung sind saubere, d. h. insbesondere fettfreie Substratoberflächen. Die Reinigung der Substrate von organischen Bestandteilen findet in einem nasschemischen Reinigungsprozess vor dem Einbau in die Vakuumkammer statt. Die Reinigungsprozedur läuft in den folgenden Schritten ab:

1. Händische Grobentfettung mit Waschbenzin,
2. Feinentfettung mit 2-Propanol (Reinheit 99,8 %) im Ultraschallbad,
3. Alkalischer Reiniger (Alsar 25/7 der Firma Alsar) bei 70 °C im Ultraschallbad,
4. Spülen im deionisierten Wasserbad,
5. Entfernung von Wassertropfen mit Druckluft,
6. Lagerung im Trockenschrank bis zum Einbau in die Vakuumkammer.

Die Anzahl und Dauer der einzelnen Reinigungsschritte variiert in Abhängigkeit des Verschmutzungsgrades und der geometrischen Komplexität der Substrate.

### **Plasmagestützter Reinigungsprozess**

Zur Reduzierung des Wasserkondensats an den Kammerwänden, wird nach dem Einbau der Substrate und dem Evakuieren der Kammer, diese auf circa 100 °C geheizt. Im Anschluss wird die Substratoberfläche aktiviert, also freie Bindungen geschaffen. Hierzu wird die Substratoberfläche mit Hilfe hochenergetische (> 500 eV) Edelgas- oder Metallionen von oxydischen Belegungen befreit.

### **Abscheidung einer metallischen Haftvermittlerschicht**

Nach der Aktivierung der Substratoberfläche, wird eine circa 100 nm dicke metallische Zwischenschicht abgeschieden. Chrom und Titan sind als gute Karbidbildner bekannt und eignen sich daher für die Anbindung der Kohlenstoffschicht an das Substrat. Im Anschluss erfolgt die Anbindung und Abscheidung der ta-C-Schicht.

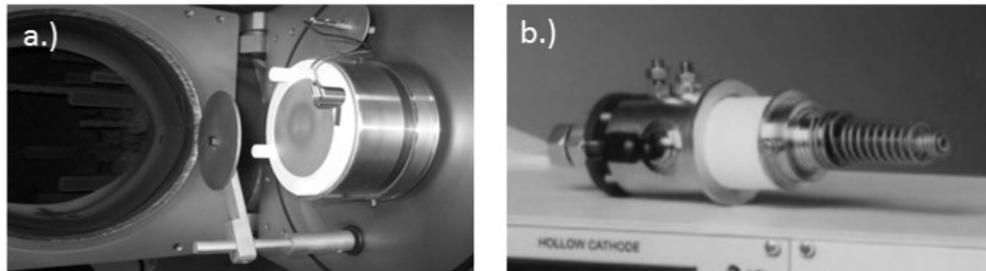
## **4.4.2 Defektarme Substratvorbehandlung für die gefilterte ta-C-Abscheidung**

Die Abscheidung defektarmer ta-C-Schichten setzt neben einer effektiven Partikelfilterung eine defektarme Substratvorbehandlung voraus. Die aus der Vorbehandlung stammenden Droplets können als Ausgangspunkt von Wachstumsdefekten in der Funktionsschicht dienen. Insbesondere für die Abscheidung gefilterter ta-C-Schichten, müssen die bisher für die Vorbehandlung genutzten Bogentechnologien durch defektarme Verfahren ersetzt werden.

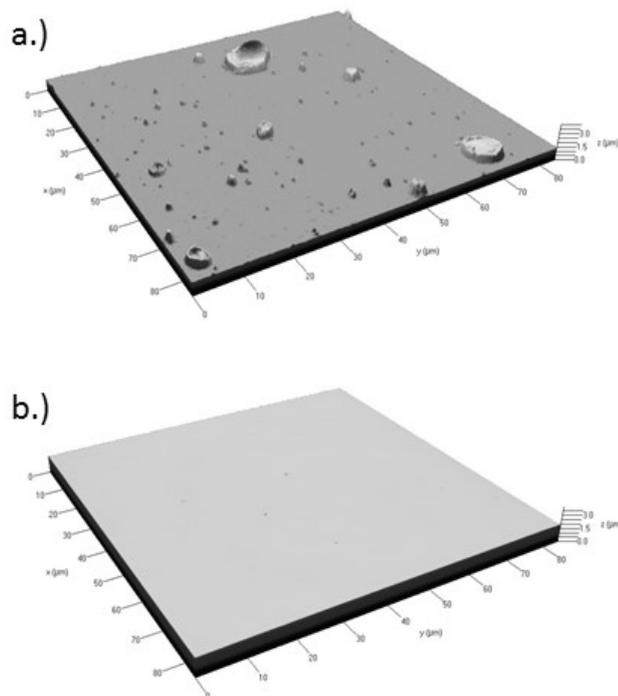
### **Defektarmer ionengestützter Reinigungsprozess**

Bisher fand die Aktivierung der Substratoberfläche durch hochenergetische (500 bis 800 eV) Metallionen, die mit Hilfe von Vakuumbogenverdampfern erzeugt wurden, statt. Dieser Prozessschritt ging mit einer starken Dropletbelegung der Substratoberfläche einher. Um die Dropletbelegung während der Plasmareinigung zu reduzieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Abscheideprozess entwickelt, bei dem die Bogenverdampfer durch Hohlkathoden ersetzt wurden. Die typischerweise zylindrische Bauform der Hohlkathode minimiert die Anzahl an

Rekombinationen geladener Teilchen mit der Vakuumkammer, wodurch eine effektive Ionisation und damit eine hohe Plasmadichte erreicht werden. Die mit Argon betriebenen Hohlkathoden sind am Kammerboden, seitlich des Substratkorb, positioniert.



**Abb. 4.29:** Plasmaquellen für den ionengestützten Reinigungsprozess: a.) Vakuumbogenverdampfer mit Chrom-Kathode b.) Hohlkathodenplasmaquelle [86]



**Abb. 4.30:** Defektbelegung mit zwei unterschiedlichen Verfahren geätzter (Abtrag: ~ 100 nm) Silizium-Wafer: a.) Cr-Ionen erzeugt durch Vakuumbogen b.) Ar-Ionen mittels Hohlkathode erzeugt. Auswertung erfolgte mit einem LSM.

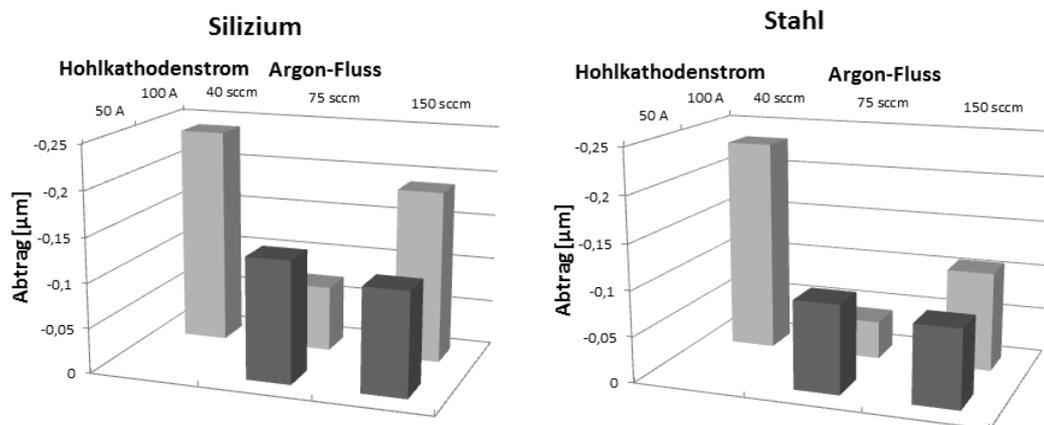
Die auf dem Substratkorb befestigten Bauteile durchfahren den aus der Hohlkathode ausströmenden Plasmakegel. Durch das Anlegen einer negativen Vorspannung werden die Argon-Ionen auf die Substratoberfläche beschleunigt. Der

Materialabtrag wird durch die Prozessdauer, die Höhe der Bias-Spannung, den Prozessdruck und den Hohlkathodenstrom bestimmt. In Abb. 4.30 sind die Oberflächen geätzter Si-Wafern, die mittels Bogenverdampfer oder mit Hohlkathode geätzt wurden, gegenübergestellt. Mit den gewählten Prozessparametern wurde jeweils ein Abtrag von circa 100 nm realisiert. Die Aufnahme der Oberfläche erfolgte mit einem Laser-Scanning-Mikroskop (LSM). Die LSM-Aufnahmen zeigen für die mit dem Bogenverfahren geätzten Si-Wafer eine deutliche Dropletbelegung. Im Vergleich hierzu ist die mit der Hohlkathode geätzte Oberfläche nahezu defektfrei.

Motiviert durch das vielversprechende Ergebnis des Vorversuchs wurden in einer erweiterten Versuchsreihe die Prozessparameter, Arbeitsstrom der Hohlkathode und Gasfluss variiert (vgl. Tab. 11).

**Tab. 11:** Versuchsparameter für die Ätzratenbestimmung mittels Hohlkathode (Ätzdauer von je 15 min, Bias-Spannung von -350 V)

Argon-Fluss [sccm]	40		75		150	
Hohlkathodenstrom [A]	-	100	50	100	50	100



**Abb. 4.31:** Abtrag durch das Ätzen mit der Hohlkathode in Abhängigkeit vom Hohlkathodenstrom und dem Gasfluss für Silizium (links) und Stahl (rechts)

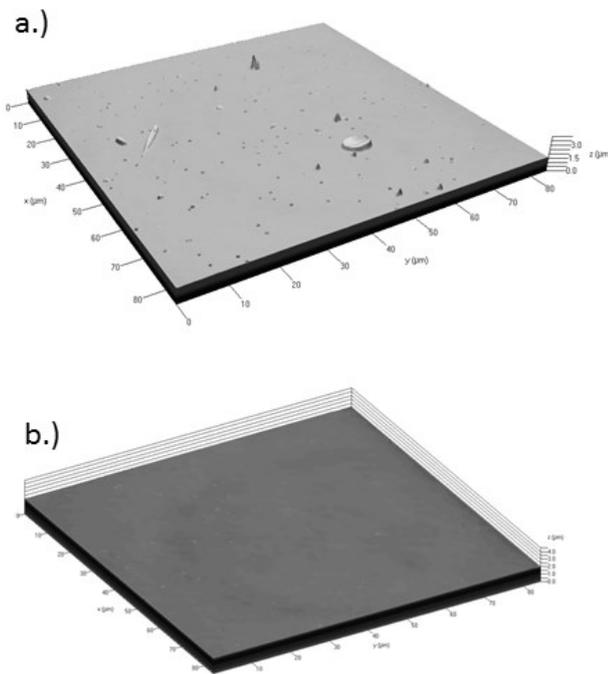
In Abb. 4.31 ist die Auswertung des Abtrags für die untersuchten Materialien und Prozessparameter dargestellt. Der Abtrag ist bei den Silizium-Wafern grundsätzlich höher als bei den Stahlsubstraten. Für beide Substratmaterialien ist der Ab-

trag bei einem Gasfluss von 40 sccm am größten, bei 75 sccm ist er minimal und steigt bei 150 sccm wieder leicht an.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde standardmäßig mit einem Hohlkathodenstrom von 100 A und einem Gasfluss von 150 sccm gearbeitet. In dieser Versuchsreihe wurde noch mit beiden Hohlkathoden parallel gearbeitet, später jedoch nur noch mit der dem LAM abgewandten Hohlkathode, da die Prozessstabilität der anderen durch die starke Kohlenstoffbelegung gestört war.

### Defektarme Abscheidung der metallischen Haftvermittlerschicht

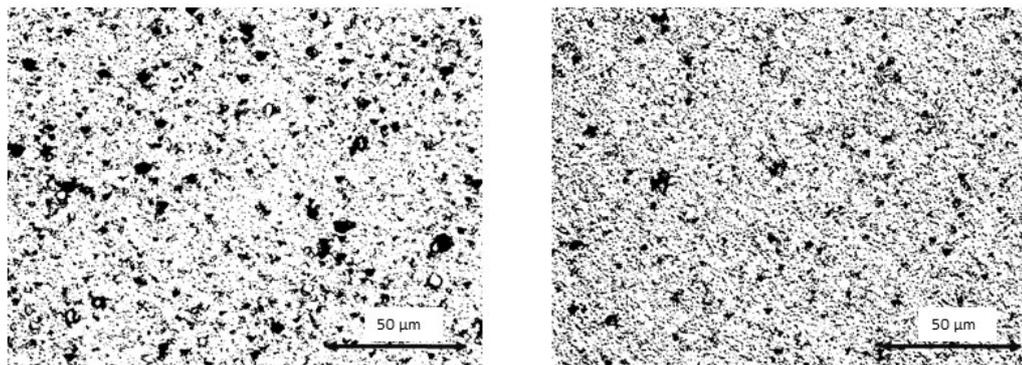
Die im direkten Anschluss an die Aktivierung der Substratoberfläche abgeschiedene metallische Zwischenschicht dient sowohl als Korrosionsbarriere, als auch als Haftvermittler. In der Vergangenheit kam für die Abscheidung der Zwischenschicht ebenfalls der Vakuumlichtbogen zum Einsatz. Da die Defekteinbringung durch Droplets auch in dieser Prozessphase vermieden werden sollte, wurde als alternatives Verfahren eine Magnetron-Sputterquelle eingesetzt.



**Abb. 4.32:** Auf Silizium-Wafern abgeschiedene, jeweils ca. 100 nm dicke Chromschicht a.) mit dem Vakuumlichtbogen und b.) mit einer Magnetron-Sputterquelle

Anhand von LSM-Aufnahmen ist der Unterschied der Defektdichte zwischen jeweils circa 100 nm dicken Chromschichten, die mittels Bogenverdampfer und Magnetron-Sputterquelle abgeschieden wurden, verdeutlicht. Die Abb. 4.32 zeigt, dass im Vergleich zum Vakuumbogen, die mit dem Sputterverfahren abgeschiedene Chromschicht, nahezu defektfrei ist. Die Magnetron-Sputterquelle erweist sich somit hinsichtlich der Defektdichte als ein geeignetes Verfahren für die Zwischenschichtabscheidung.

Um den Einfluss von Defekten aus der Vorbehandlung auf die abgeschiedenen ta-C-Schichten zu untersuchen, wurden zwei 1,5  $\mu\text{m}$  dicke ungefilterte ta-C-Schichten, mit den beiden untersuchten Vorbehandlungsvarianten, abgeschieden. Die linke Aufnahme in der Abb. 4.33 zeigt eine ta-C-Schicht mit einer Vakuumbogen basierten Vorbehandlung, rechts eine vergleichbare ta-C-Schicht mit defektarmer Vorbehandlung.



**Abb. 4.33:** Lichtmikroskopische Aufnahmen (Binärbild) von circa 1,5  $\mu\text{m}$  dicken ungefilterten ta-C-Schichten

Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen der Schichtoberfläche wird deutlich, dass durch die defektarme Vorbehandlung weniger Defekte bis in die Funktionsschicht wachsen.

Die mit einem Weißlichtinterferometer ermittelten Flächenrauheitskennwerte ( $S_a, S_z$ ) verdeutlichen ebenfalls den Einfluss der Vorbehandlung auf die Rauheit der Funktionsschicht (vgl. Tab. 12).

**Tab. 12:** Mit einem Weißlichtinterferometer ermittelte Rauheitskennwerte

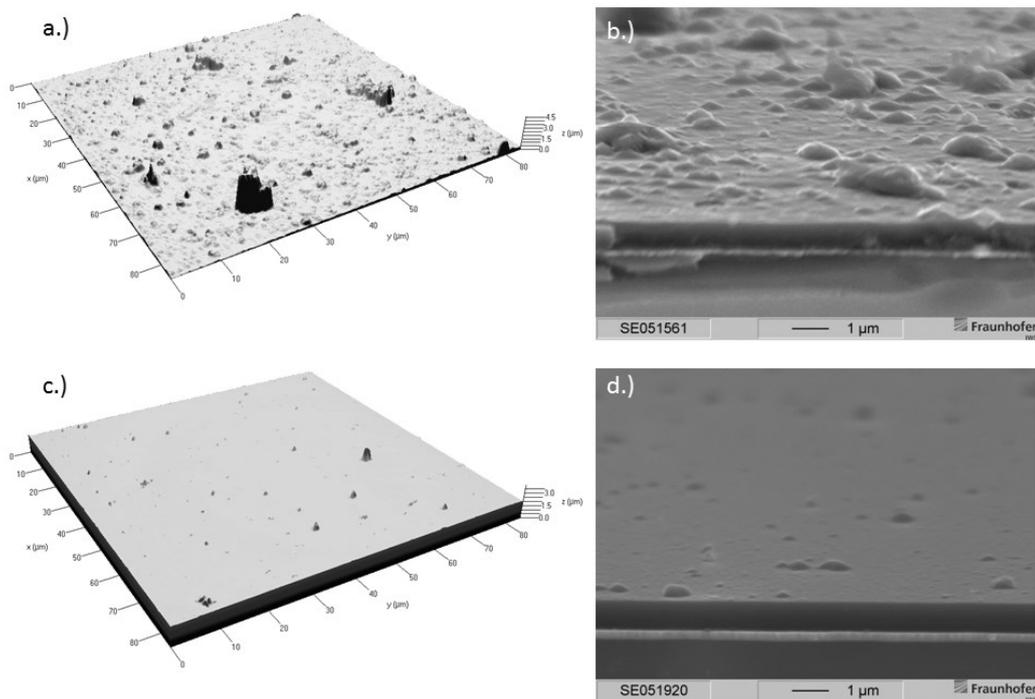
Rauheitskennwert	1,5 $\mu\text{m}$ ta-C ungefiltert mit Arc-Vorbehandlung	1,5 $\mu\text{m}$ ta-C ungefiltert mit defektarmer Vorbehandlung
$S_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,045	0,032
$S_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	4,99	4,01

Es zeigt sich eine Rauheitsabnahme für die defektarme Vorbehandlung im Vergleich zur Vorbehandlung mit dem Vakuumbogen.

Schlussfolgernd kann anhand der durchgeführten Untersuchungen gezeigt werden, dass durch Droplets verursachte Schichtdefekte aus der Zwischenschicht bis in die ta-C-Funktionsschicht wachsen und dort zu einer erhöhten Rauheit führen. Entscheidend ist daher insbesondere für plasmagefilterte ta-C-Schichten eine defektarme Vorbehandlung für die Schichtqualität.

#### 4.4.3 Abscheidung einer plasmagefilterten ta-C-Schicht

Mittels Ersetzen des bisher in der Vorbehandlung verwendeten Vakuumbogens durch defektarme Verfahren, konnte die Qualität der Zwischenschicht signifikant verbessert werden. Diese Vorentwicklung ist die Voraussetzung für die Abscheidung einer defektarmen plasmagefilterten ta-C-Schicht. Dadurch war es nun möglich, den Effekt der Plasmafilterung auf die Defektdichte der abgeschiedenen ta-C-Schicht zu untersuchen. Hierzu wurden die Topographien einer ungefilterten mit einer gefilterten ta-C-Schicht verglichen. In Abb. 4.34 sind LSM- und REM-Aufnahmen der jeweils circa ein Mikrometer dicken ta-C-Schichten, welche auf Silizium-Wafern in Zweifachrotation abgeschieden wurden, dargestellt. Anhand der REM- und LSM-Aufnahmen lässt sich eine eindeutige Defektreduktion der mit dem Plasmafilter abgeschiedenen Schicht nachweisen. Sowohl die Anzahl, als auch die Größe der Defekte sind bei der gefilterten Variante im Vergleich zur ungefilterten Schicht deutlich reduziert.



**Abb. 4.34:** LSM- und REM-Aufnahmen einer circa 1  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schicht auf Silizium-Wafern, ungefiltert abgeschieden (a, b) und gefiltert abgeschieden unter Einbeziehung der partikelarmen Vorbehandlung (c, d)

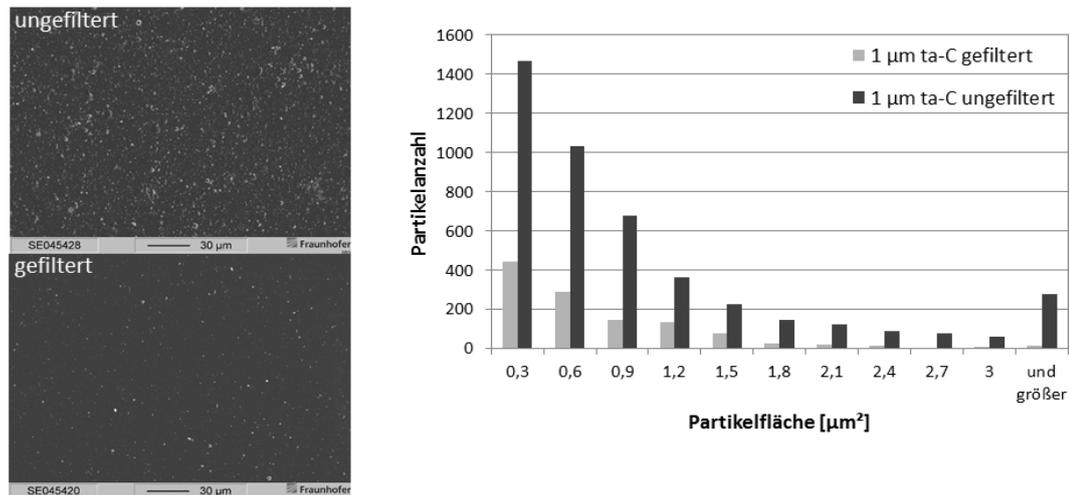
Dieser Eindruck konnte anhand von Rauheitskennwerten bestätigt werden, siehe Tab. 13.

**Tab. 13:** Mit dem LSM ermittelte Rauheitskennwerte einer jeweils 1  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schicht (ungefiltert, gefiltert)

Rauheitskennwert	Ungefiltert	gefiltert
$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,14	0,02
$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,17	0,49

Bei vergleichbarer ta-C-Schicht zeigt sich eine Rauheitsabnahme für die defektarme Vorbehandlung im Vergleich zur Vorbehandlung mit dem Vakuumbogen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass durch Droplets verursachte Schichtdefekte aus der Zwischenschicht bis in die ta-C-Funktionsschicht wachsen und dort zu einer erhöhten Rauheit führen.

Bei näherer Betrachtung der Verteilung der einzelnen Defekte ist zu erkennen, dass für die plasmagefilterte ta-C-Schicht die Anzahl von Defekten mit einer Fläche von bis zu  $2 \mu\text{m}^2$  drastisch sinkt. Defekte größer  $2,5 \mu\text{m}^2$  treten praktisch kaum noch auf, siehe Abb. 4.35:.



**Abb. 4.35:** Auswertung der Partikelgröße und -anzahl einer gefilterten und ungefilterten ta-C-Schicht

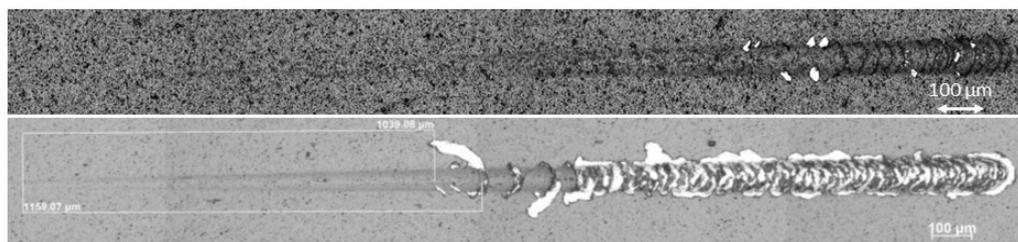
#### 4.4.4 Haftungsoptimierung der ta-C-Schicht

Mit Einführung der Sputtertechnologie für die defektarme Abscheidung der metallischen Zwischenschicht ergeben sich neue Herausforderungen bezüglich der Schichthaftung. Kritisch ist der vergleichsweise geringe Ionisationsgrad beim Magnetron-Sputtern von typischerweise rund 5 % [87], im Gegensatz zum Vakuumbogen, wo er bei bis zu 100 % liegt [8, 88]. Die geringe Ionisation erlaubt keine effektive Nachbeschleunigung des Plasmas, durch eine zusätzliche Vorspannung am Substrat. Aufgrund der geringen Teilchenenergie lagert sich Chrom am Substrat an, ohne sich dabei mit dem Substrat zu durchmischen, wodurch die haftfeste Anbindung der Chromschicht an das Substrat erschwert wird. Die bis dato erreichte Haftung war ausreichend, um gefilterte Schichten mit Schichtdicken bis circa zwei Mikrometer abscheiden zu können. Bei tribologischer Belastung kam es jedoch aufgrund ungenügender Schichthaftung zum frühzeitigen Schichtversagen. Daraus ergab sich die Aufgabe, den Prozessablauf der Vorbe-

handlung soweit zu optimieren, dass mit den defektarmen Verfahren eine zum Vakuumbogen vergleichbare Schichthaftung erzielt wird.

Zu Beginn der Prozessentwicklung ist mit Hilfe des Ritztests die Haftung im Ausgangszustand der mit beiden Verfahren abgeschiedenen Schichten bewertet worden. Dazu wurden eine ungefiltert abgeschiedene ta-C-Schicht mit gearcter Zwischenschicht und eine gefilterte ta-C-Schicht mit gesputterter Zwischenschicht miteinander verglichen. Die Aktivierung der Substratoberfläche erfolgte mit dem Vakuumbogen für die ungefilterte ta-C-Schicht und mit der Hohlkathode für die gefilterte ta-C-Schicht.

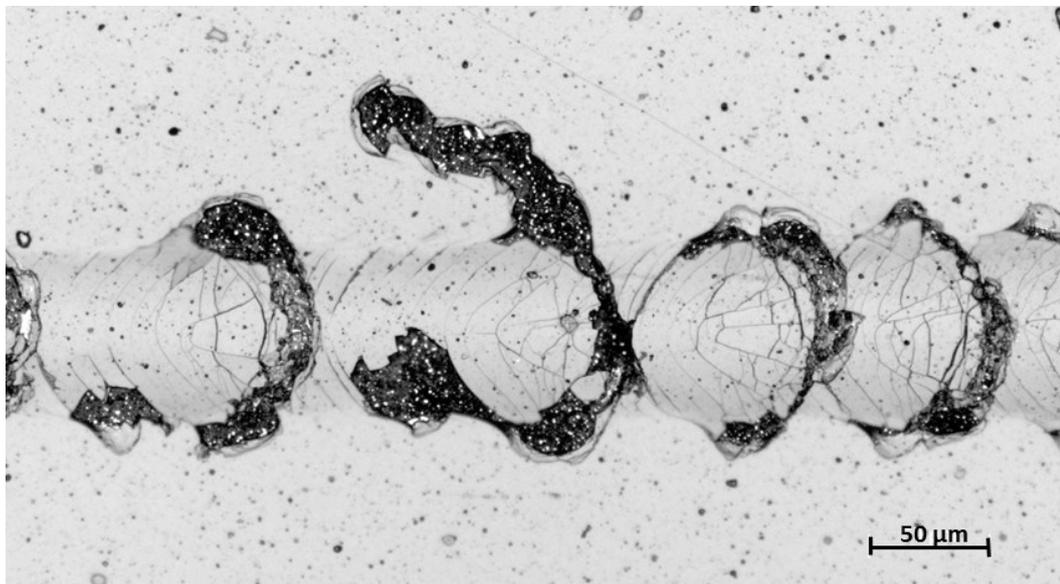
Der Versuch zeigte, dass bei der gefilterten ta-C-Schicht mit einer defektarmen Zwischenschichtpräparation das adhäsive Schichtversagen bereits bei deutlich geringeren Kräften ( $Lc_2 = 13,6 \text{ N}$ ) im Vergleich zur Referenzschicht ( $Lc_2 = 19,3 \text{ N}$ ) beginnt. Die Prüfparameter und die Schichtdicke der untersuchten Schichten waren vergleichbar, nur der E-Modul der ungefilterten Schicht war circa 150 GPa geringer (vgl. Tab. 14). Zwar ist bekannt, dass mit zunehmendem E-Modul die kritische Last ( $Lc_2$ ) sinkt, allerdings typischerweise nicht in dieser Größenordnung [78]. Zudem sind bei der defektarmen Abscheidungsvariante Bereiche mit großflächiger Schichtablösung neben der Ritzspur zu beobachten (vgl. Abb. 4.36). Die großflächige Schichtablösung indiziert eine unzureichende Schichthaftung, da auch Bereiche betroffen sind, die durch den Indenter nicht direkt beeinflusst werden.



**Abb. 4.36:** Haftungsuntersuchung mittels Ritztest von zwei ta-C-Schichten mit unterschiedlich präparierter Zwischenschicht. Obere Ritzspur: Zwischenschicht mit Bogenverfahren abgeschieden. Untere Ritzspur: Zwischenschicht mit Hohlkathode und Sputterquelle hergestellt.

Anhand der Ritzspur allein kann auf den ersten Blick jedoch nicht die Information gewonnen werden, in welcher Ebene das Versagen auftritt. Um gezielt in den Abscheideprozess eingreifen zu können, ist es wichtig, die Versagensebene, also den Übergang zwischen Substrat und Chromschicht oder zwischen Chrom- und Kohlenstoffschicht, zu identifizieren. Durch Ätzen der Probe im Bereich der Ritzspur für circa 30 Sekunden mit Nital, einer 2 prozentigen alkoholischen Salpetersäure, konnten entsprechende Resultate gewonnen werden. Werden nach dem Vorgang im Bereich der Ritzspur dunkle Verfärbungen sichtbar, so wurde das Substrat (100Cr6) geätzt. Die Versagensebene liegt damit zwischen dem Substrat und der Chromschicht. Da das Chrom durch den Ätzvorgang nicht angegriffen wird, bleiben bei intakter Chromschicht die abgeplatzten Bereiche weiterhin metallisch. Für diesen Fall liegt die Enthaftungsebene zwischen der Chrom- und der Kohlenstoffschicht.

Die mit defektarmer Zwischenschicht untersuchte Probe, wies nach der Ätzprozedur eine dunkle Verfärbung in den abgeplatzten Bereichen auf, was Abb. 4.37 veranschaulicht. Die abgeplatzten dunklen Bereiche deuten auf ein geätztes Substrat. Eine Chromschicht ist in diesen Bereichen nicht mehr vorhanden. Vorrangig tritt das Schichtversagen damit zwischen Substrat und Chromschicht auf.



**Abb. 4.37:** Mikroskopaufnahme einer mit Nital geätzten Ritzspur

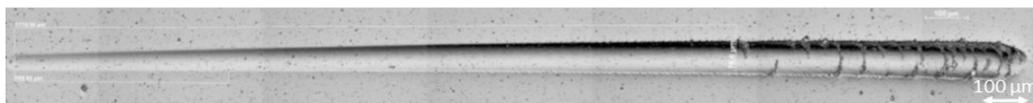
Basierend auf dieser Erkenntnis wurde in die Prozessphase des Ionenätzens mit Hohlkathode und der anschließenden Chromabscheidung mit der Magnetron-Sputterquelle eingegriffen. Um mit dem Sputterverfahren eine gute Schichtanbindung realisieren zu können, mussten Belegungen auf der Substratoberfläche, hervorgerufen durch Restgase in der Vakuumkammer, gänzlich vermieden werden. Hierzu waren Anpassungen an der Hardware der Beschichtungsanlage und eine Optimierung der Prozessführung notwendig.

So wurde die Wasserbelegung an den Kammerwänden im belüfteten Zustand der Anlage durch einen zusätzlichen Heißwasserkreislauf und eine Stickstoffbelüftung reduziert.

Prozesseitig wurde in den Phasen der Zwischenschichtpräparation sehr genau auf geringe Kammerdrücke ( $< 5 \cdot 10^{-5}$  mbar) geachtet, dabei der Hohlkathodenätzprozess zur Aktivierung der Substratoberfläche in mehrere Einzelschritte unterteilt. Die sich dabei verlängernde Prozesszeit verbessert das Ausgasverhalten und der Restgasanteil wird weiter gesenkt.

Zur teilweisen Kompensierung der geringen Teilchenenergie des gesputterten Chroms, wurde parallel zum Sputterprozess eine Hohlkathode betrieben. Die Idee bestand darin, die gesputterten Chromatome durch die mit der Hohlkathode erzeugten Argonionen zu ionisieren. Parallel dazu wurde eine Bias-Spannung am Substrat angelegt. Durch das dadurch kontinuierliche Sputtern der Substratoberfläche mit Argonionen kann eine Belegung mit Restgasatomen vermieden werden. Zu dem erfolgt durch das hochionisierte Argon-Plasma eine Nachverdichtung der bereits abgeschiedenen Chromschicht.

Die Abb. 4.38 zeigt eine Ritzspur einer gefilterten ta-C-Schicht, die mit einer defektarmen und optimierten Vorbehandlung abgeschieden wurde. Sowohl in als auch neben der Ritzspur sind keine großflächigen Abplatzungen mehr zu erkennen.



**Abb. 4.38:** Ritzspur einer mit optimierter Vorbehandlung abgeschiedenen ta-C-Schicht

Die kritische Last des adhäsiven Versagens ( $L_{c2}$ ) konnte für eine ansonsten vergleichbare ta-C-Schicht auf  $L_{c2} = 19,7$  N gesteigert werden (vgl. Tab. 14).

**Tab. 14:** Auswertung des Ritztests

Schicht	E-Modul [GPa]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Prüfparameter	Kritische Last $L_{c2}$ [N]
<b>ta-C ungefiltert</b> Zwischenschicht mit Vakuumbogen	400	1,4	<u>Lastrate:</u> 10 N/mm <u>Verfahrweg:</u> 2,5 mm	19,3
<b>ta-C gefiltert</b> defektarme Vorbehandlung	575	1,3	<u>Lastbereich:</u> 3-28 N <u>Spitzenradius:</u> 200 $\mu\text{m}$	13,6
<b>ta-C gefiltert</b> optimierte defektarme Vorbehandlung	550	1,3		19,7

Mit der Umsetzung der in dieser Arbeit entwickelten Maßnahmen zur Haftungsoptimierung ist nun die haftfeste Abscheidung gefilterter ta-C-Schichten auch für tribologische Anwendungen möglich.

## 4.5 Charakterisierung von plasmagefilterten ta-C-Schichten

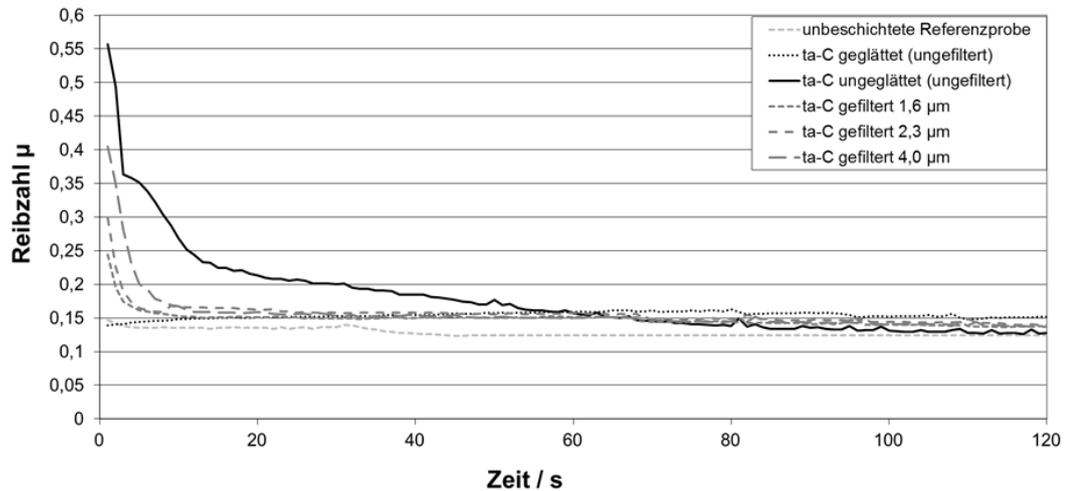
In den vorangegangenen Kapiteln lag der Schwerpunkt auf der Anlagen- und Prozessentwicklung. Die bisher fehlenden Aussagen zum tribologischen Verhalten und zu charakteristischen mechanischen Eigenschaften, der mit dem gefilterten Laser-Arc abgeschiedenen ta-C-Schichten, sollen daher im folgenden Teil näher betrachtet werden. Einen weiteren Schwerpunkt dieses Kapitels bilden Untersuchungen zum Einfluss der Ionenenergie auf charakteristische Schichteigenschaften wie Eigenspannung und E-Modul. Ist dieser Einfluss bekannt, erlaubt dies eine gezielte Anpassungen der Schichteigenschaften auf die jeweilige Anwendung.

### 4.5.1 Reibung- und Verschleiß

Für die Untersuchung des Reib- und Verschleißverhaltens von plasmagefilterten ta-C-Schichten wurden SRV-Probekörper beschichtet und anschließend mit dem in Kapitel 2.6.4 beschriebenen SRV-Tribometer getestet. In der Versuchsreihe erfolgte ein Vergleich von drei gefilterten Schichtvarianten mit 1,6  $\mu\text{m}$ , 2,3  $\mu\text{m}$  und 4  $\mu\text{m}$  Schichtdicke, gegenüber einer ungefilterten 2,4  $\mu\text{m}$  dicken ta-C-Schicht, jeweils mit und ohne anschließender mechanischer Glättung sowie einer unbeschichteten Referenzprobe. Die Reibwertkurven der untersuchten Varianten wurden jeweils bei einer Normallast von 150 N, einer Temperatur von 120 °C, einer Schwingweite von 1 mm, einer Frequenz von 50 Hz und einer 10 mm Kugel aus 100Cr6 als Prüfkörper im geschmierten Kontakt (SAE 0W30) aufgenommen.

In Abb. 4.39 sind die Reibwertverläufe zu Beginn der Messung aufgezeigt. In dieser sogenannten Einlaufphase ergaben sich aufgrund des annähernden Punktkontakts hohe Flächenpressungen. Um daraus resultierende Schichtschädigungen zu vermeiden, wurde die Normallast auf 50 N begrenzt. Zu Beginn der Einlaufphase stehen Asperiten der Schicht in direktem Kontakt mit dem Gegenkörper und werden durch das wiederholte Überfahren allmählich abgetragen oder aus der Schicht herausgebrochen. Dieser Prozess ist gekennzeichnet durch hohe Reibwerte und einen hohen Verschleiß, sowohl am Gegenkörper als auch an der Schicht. Die Untersuchungen fanden unter vergleichbaren Prüfbedingungen

und Schichten mit vergleichbarem E-Modul ( $500 \pm 50$  GPa) statt. Beobachtete Unterschiede im Reib- und Verschleißverhalten sind daher nur auf die unterschiedlichen Defektdichten der Schichten zurückzuführen.

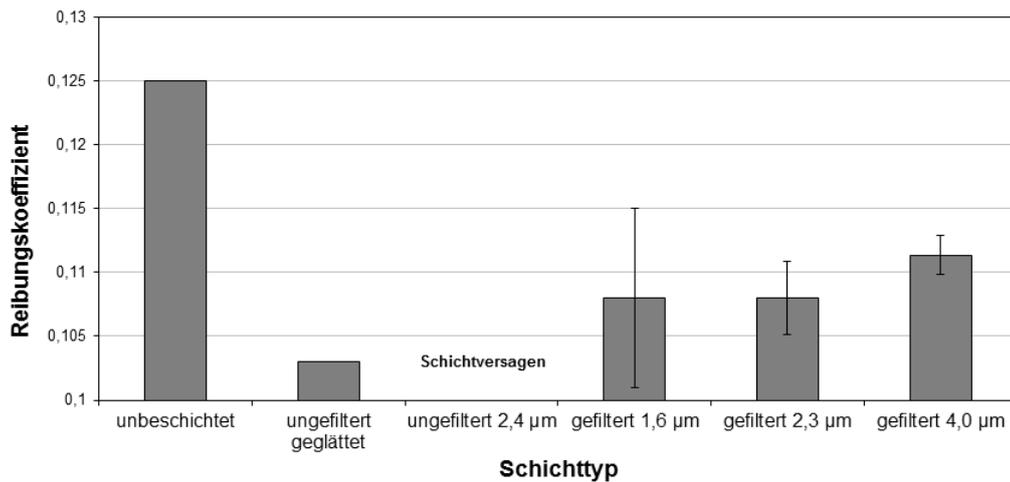


**Abb. 4.39:** Mit einem SRV-Tribometer aufgenommene Reibkurven während der Einlaufphase (ersten 120 s)

Für die unbeschichtete Referenzprobe und die mit einer Stahlbürste geglättete ta-C-Schicht ist kein nennenswertes Einlaufverhalten zu erkennen. Bei den gefilterten Schichtvarianten ist eine Zunahme des anfänglichen Reibwerts mit steigender Schichtdicke zu beobachten. Dieses Verhalten ist durch Makropartikel verursachte Wachstumsdefekte und der damit einhergehenden Rauheitszunahme der Schicht bedingt. Bereits nach kurzer Zeit ist ein Abfall des Reibwerts auf das Niveau der unbeschichteten Referenzprobe zu vermerken. Ein sehr ausgeprägtes Einlaufverhalten mit einem langsamen Reibwertabfall weist hingegen die ungefilterte und nicht geglättete Schichtvariante auf. Bei den gefilterten Schichten steigt mit zunehmender Schichtdicke der Startreibwert. Das Einlaufverhalten belegt, dass selbst eine  $4 \mu\text{m}$  dicke plasmagefilterte ta-C-Schicht ein deutlich besseres Einlaufverhalten hat, d. h. einen geringeren Startreibwert aufweist und schneller auf das Reibniveau der unbeschichteten Referenzprobe fällt, als es für eine  $2,4 \mu\text{m}$  dicke ungefilterte Schicht der Fall ist. Dieses Verhalten lässt sich auf die geringere Defektdichte der gefilterten Schicht zurückführen.

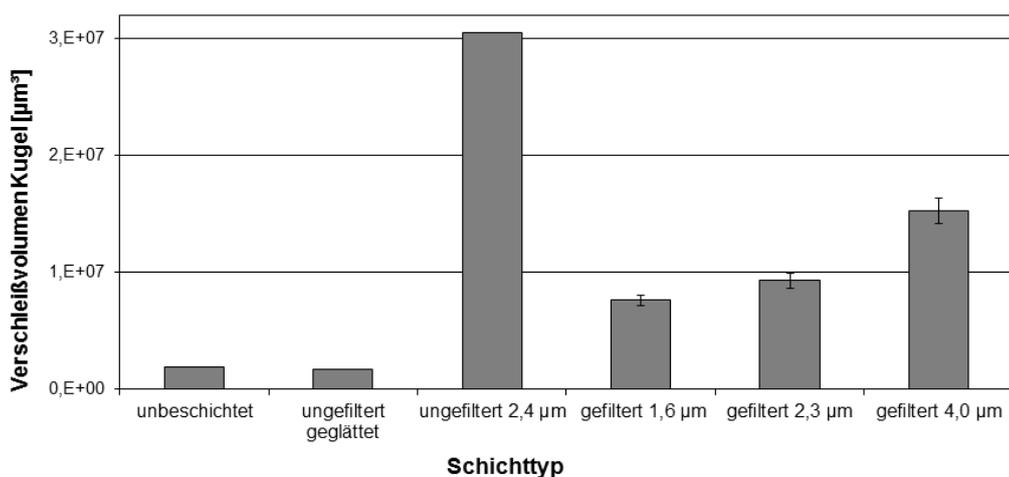
Nach Beendigung der Einlaufphase erreichen alle Schichten ein über die Versuchsdauer von 2 Stunden stabiles Reibwertniveau. Eine Ausnahme bildet die

ungefilterte und nicht geglättete Schicht, bei der es während des Versuchs zum kompletten Schichtversagen kam. Ansonsten zeigen die ta-C beschichteten Proben grundsätzlich eine Reibwertreduzierung von circa 15 %, gegenüber der unbeschichteten Referenzprobe. Das Reibwertniveau der gefilterten Schichten liegt dabei leicht über der mit einer Stahlbürste polierten ta-C-Schicht und steigt tendenziell mit Zunahme der Schichtdicke (vgl. Abb. 4.40).



**Abb. 4.40:** Reibwerte der unterschiedlichen Schichtvarianten zum Ende der Versuchsdauer von 2 h

Im Anschluss an die Tribometerversuche wurde der Gegenkörperverschleiß, d. h. der Abtrag am Prüfkörper (Stahlkugel) bestimmt. Die Auswertung erfolgte durch Messung der Kugelkalotte (vgl. Abb. 4.41).



**Abb. 4.41:** Auswertung des Gegenkörperverschleißes am Ende der Versuchsdauer

Die ausgewerteten Verschleißvolumina korrelieren mit den Reibwertverläufen aus der Einlaufphase. So weist der Gegenkörper der unbeschichteten Referenzprobe, als auch der mit Stahlbürste polierten Variante mit Abstand den geringsten Verschleiß auf. Die ungefilterte Schicht, mit der am stärksten ausgeprägten Einlaufphase, zeigt gegenüber den gefilterten Varianten den höchsten Kugelverschleiß auf. Die mit zunehmender Schichtdicke ansteigende Rauheit der gefilterten Schichten spiegelt sich ebenfalls im Gegenkörperverschleiß wider. Aufgrund der hohen Flächenpressung und anfänglichen Rauheit in der Kontaktfläche zu Beginn der Messung sind die Verschleißraten in den ersten Minuten sehr hoch. Mit der Einebnung der Asperiten und der Reduzierung der Flächenpressungpegeln sich die Verschleißraten mit fortschreitender Versuchsdauer auf einem deutlich geringen Niveau ein. Einen Überblick über die Versuchsergebnisse gibt Tab. 15.

**Tab. 15:** Übersicht über die Auswertung der SRV-Tests

Bezeichnung	Schichtdicke [µm]	Schicht E-Modul [GPa]	Reibzahl nach 2 h	Verschleißvolumen Gegenkörper [µm <sup>3</sup> ]
unbeschichtet	-	-	0,13	236706
ta-C geglättet (ungefiltert)	2,4 (ursprünglich)	570	0,10	218054
ta-C uneglättet (ungefiltert)	2,4	570	0,10	3812513
ta-C gefiltert (1,6 µm)	1,6	590	0,11	950684
ta-C gefiltert (2,3 µm)	2,3	480	0,10	1161041
ta-C gefiltert (4,0 µm)	4,0	500	0,11	1909895
Prüfparameter SRV-Tribometer	Einlaufphase: 50 N (5min), Normallast: 150 N, Versuchstemperatur: 120 °C, Schwingweite: 1 mm, Frequenz: 50 Hz, Reibdistanz: 720 m, Prüfkörper: 10 mm Kugel (100Cr6)			

#### 4.5.2 Einfluss der Bias-Parameter auf tribologisch relevante Schichteigenschaften

Es ist bekannt, dass die Energie der Kohlenstoffionen die mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften der ta-C-Schichten maßgeblich bestimmen [10, 89]. Die Energie mit der die Kohlenstoffionen auf das Substrat treffen, lässt sich mit Hilfe einer am Substrat angelegte Bias-Spannung beeinflussen. Dabei

ergibt sich die Energie der am Substrat ankommenden Kohlenstoffionen  $E_{kin}$  aus der Grundenergie  $E_0$  der im Brennfleck generierten Ionen, der Ladungszahl  $z$  und der am Substrat angelegten Vorspannung  $U_{Bias}$  [26].

$$E_{kin} = E_0 + zeU_{Bias} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

In einer Versuchsserie wurde der Einfluss der Ionenenergie auf die Schichteigenschaften plasmagefilterter ta-C-Schichten untersucht. Hierzu wurden die Bias-Spannung und -Pulslänge systematisch variiert. Der Schwerpunkt der Auswertung lag auf den tribologisch relevanten Eigenschaften wie Morphologie, E-Modul und Eigenspannung. Für diese Versuchsreihe wurden Schichtdicken in der Größenordnung von 50 bis 70 nm auf Silizium-Wafern abgeschieden. Durch die Abscheidung dünner ta-C-Schichten konnte der Einfluss der Substraterwärmung durch den Ionenbeschuss weitestgehend vernachlässigt werden. Die Abscheideparameter (vgl. Tab. 16) wurden, bis auf die Variation der Bias-Parameter, über alle Versuche konstant gehalten. Die Ermittlung des E-Moduls erfolgte mit Hilfe des LAwave-Verfahrens.

**Tab. 16:** Abscheideparameter für die Untersuchung des Einflusses der Bias-Spannung

Parameter	Wert
Pulsstrom [A]	1600
Frequenz [Hz]	300
Pulszahl	100.000
Bias-Pulslänge [ $\mu\text{s}$ ]	0, 110, 190, 270, 350
Bias-Spannung [V]	0, 100, 200 ... 800

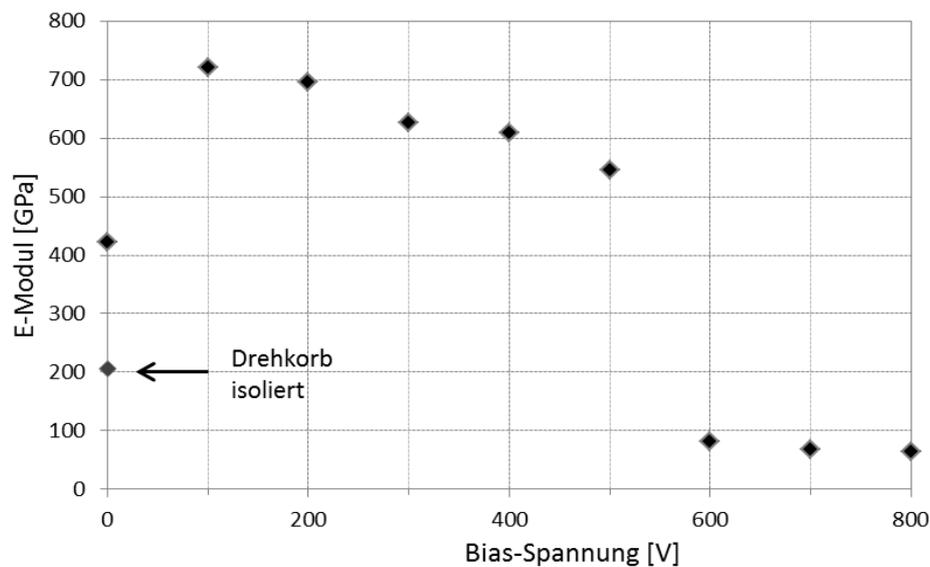
Die Schichteigenspannungen wurden durch Auswertung der Durchbiegung der Silizium-Wafer, vor und nach jeder Beschichtung und unter Anwendung der STONEY-Gleichung, siehe Kapitel 2.6.6, ermittelt. Die Schichtdicke und -dichte wurde mittels Röntgenreflektometrie (XRR) bestimmt.

### **Einfluss der Bias-Spannung auf den E-Modul**

Für die Untersuchung des Einflusses der Bias-Spannung auf den E-Modul wurde die Spannung zwischen 0 V und -800 V und in Schrittweiten von 100 V variiert.

Für den Versuch mit 0 V, also ohne eine zusätzliche Bias-Spannung, wurden die Zustände Drehkorb isoliert und Drehkorb auf Masse untersucht.

Abb. 4.42 zeigt die Abhängigkeit des E-Moduls von der Bias-Spannung der plas-magefilterten ta-C-Schichten. Der E-Modul-Verlauf entspricht prinzipiell den aus der Literatur bekannten Verläufen, bei den ein maximaler E-Modul im Energiebereich zwischen 50 bis 150 eV erreicht wird, siehe Kapitel 2.2.5.



**Abb. 4.42:** E-Modul-Verlauf in Abhängigkeit der Variation der Bias-Spannung bei voller Pulsüberdeckung (350  $\mu$ s)

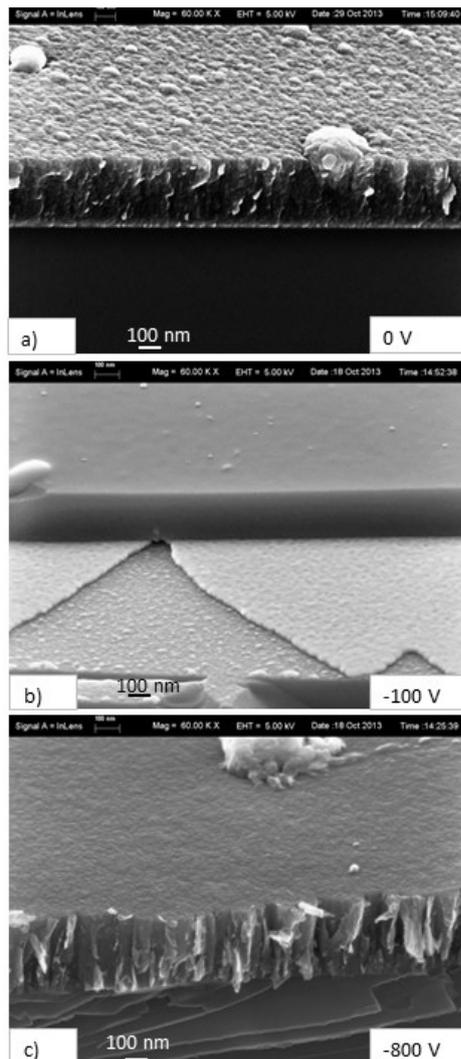
Allerdings sind in dieser Versuchsreihe auch einige Besonderheiten zu beobachten. Für die beiden Varianten ohne zusätzliche Bias-Spannung unterscheiden sich die ermittelten E-Moduln mit 206 GPa für den isolierten Drehkorb und 420 GPa für den auf Masse gelegten Drehkorb deutlich. Im Fall des zur Kammer isolierten Drehkorbs lädt sich dieser durch den ankommenden positiven Ionenstrom auf, wodurch nachfolgende Ionen abgebremst werden. Die kinetische Energie der auf das Substrat auftreffenden Kohlenstoffionen ist damit geringer als beim Passieren der Anode. Fällt die kinetische Energie der Kohlenstoffionen unter 22 eV, werden diese nicht mehr subplantiert, sondern lagern sich als überwiegend  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoff an der Oberfläche an. In diesem Fall ist ein deutlicher Abfall des E-Moduls zu beobachten. Für den Fall, dass der Drehkorb auf Masse liegt, treffen die Ionen mit annähernd der kinetischen Energie auf das

Substrat auf, welche sie nach dem Passieren der Anode erreicht haben. Bei einer Bias-Spannung von -100 V wird ein maximaler E-Modul von 720 GPa gemessen. Damit bestätigt sich die These, dass der ideale Energiebereich für einen hohen E-Modul zwischen 50 und 150 eV liegt. Untypisch im Vergleich zu den Literaturangaben ist der vergleichsweise große Spannungsbereich von 0 bis -500 V, in dem die Schichten einen E-Modul größer 400 GPa besitzen und damit noch als ta-C definiert werden. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist in der gefilterten Abscheidung zu finden. Die Abscheiderate und damit die Gefahr der thermisch induzierten Relaxation sinken gegenüber ungefilterten Systemen. Gleichzeitig führt die reduzierte Defektdichte im Schichtvolumen dazu, dass ein höherer E-Modul gemessen wird. Eine weitere Erklärung ist in der engeren Energiebandbreite der am Substrat ankommenden Kohlenstoffionen zu vermuten. Ähnlich der massenselektiven Ionenstrahlabscheidung (MSIBD) lassen sich dadurch die Schichteigenschaften gezielt einstellen. Ebenfalls überraschend ist der sprunghafte Abfall des E-Moduls im Spannungsbereich zwischen -500 und -600 V. Als Ursache sind Änderungen in der Schichtstruktur zu vermuten, die im weiteren Verlauf der Arbeit mit Hilfe von REM- und TEM-Aufnahmen näher untersucht werden sollen. Bei Bias-Spannungen zwischen -600 V und den maximal einstellbaren -800 V sinkt der E-Modul auf Werte unter 100 GPa. Die geringen E-Moduln bei hoher Ionenenergie sind nicht allein auf thermische Relaxation zurückzuführen. Es wird vermutet, dass die bereits abgeschiedene Schicht durch das Auftreffen hochenergetischer Kohlenstoffionen nachhaltig geschädigt wird. Um eine Vorstellung von der Morphologie der mit unterschiedlicher Bias-Spannung abgeschiedenen Schichten zu bekommen, wurden REM-Aufnahmen von Bruchflächen von Schichten erstellt, die

- a) ohne Bias-Spannung und mit isoliertem Drehkorb,
- b) mit -100 V und
- c) mit -800 V abgeschieden wurden, siehe Abb. 4.43.

Die Schichten zeigen, in Abhängigkeit der Bias-Spannung, deutliche Unterschiede in ihrer Morphologie. Die ohne Bias-Spannung und isoliertem Drehkorb abgeschiedene Schicht (Bild a), mit einem E-Modul von circa 200 GPa weist eine vergleichsweise poröse und raue Struktur auf. Bei der mit -100 V abgeschiedenen

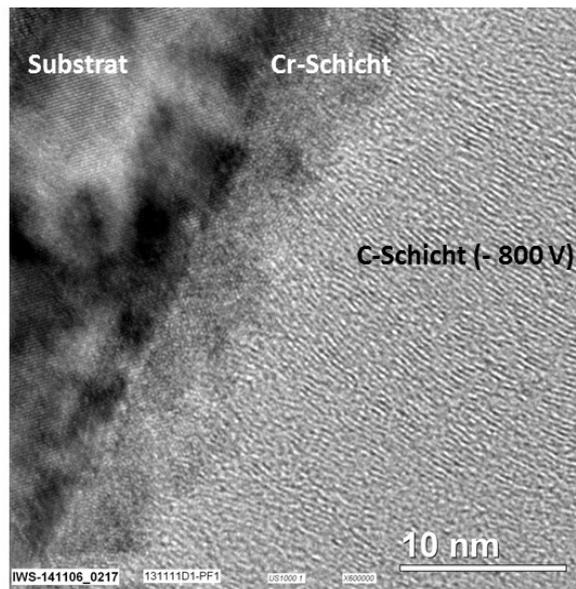
Schicht (Bild b), die einen E-Modul größer 700 GPa aufweist, wirken sowohl die Oberfläche, als auch die Bruchfläche, sehr glatt und kompakt. Trotz des geringen E-Moduls von  $\sim 100$  GPa wirkt die mit  $-800$  V abgeschiedene Schicht (Bild c) deutlich glatter und kompakter, als die Schicht die ohne Bias-Spannung abgeschieden wurde. Allerdings deutet die Bruchfläche auf ein kolumnares Wachstum hin.



**Abb. 4.43:** REM-Aufnahmen der Oberfläche und Bruchkante von (t)a-C-Schichten abgeschieden mit unterschiedlicher Bias-Spannung

Anhand der REM-Aufnahmen sind erste Anzeichen, die auf Änderungen der Schichtstruktur im Spannungsbereich um  $-500$  bis  $-600$  V hinweisen, erkennbar.

Eine detaillierte Aussage ist jedoch erst durch Aufnahmen mit einer höheren Auflösung möglich. Aus diesem Grund wurden TEM-Aufnahmen von Schichtbereichen, die mit -100 V und mit -800 V abgeschieden wurden, angefertigt. Die in Abb. 4.44 dargestellte TEM-Aufnahme zeigt eine mit -800 V Bias-Spannung auf einem Stahlsubstrat abgeschiedene Kohlenstoffschicht.



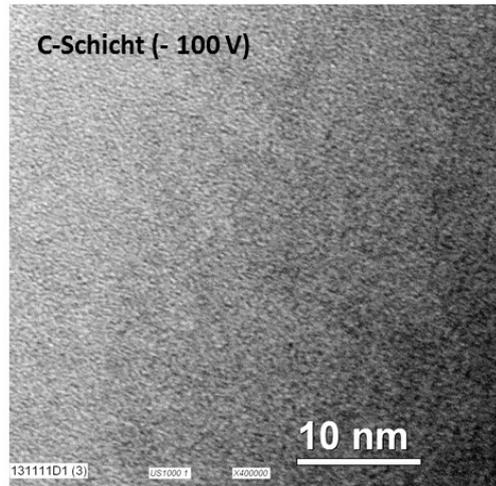
**Abb. 4.44:** TEM-Aufnahme einer mit -800 V Bias-Spannung auf einem Stahlsubstrat abgeschiedenen Kohlenstoffschicht

Die TEM-Aufnahme verdeutlicht, dass die Kohlenstoffschicht eine lagenartige Struktur ausbildet, die senkrecht von der Substratoberfläche ausgehend aufwächst. Diese Struktur erinnert an Graphenebenen.

Im Vergleich dazu lässt sich bei einer mit -100 V Bias-Spannung abgeschiedenen Kohlenstoffschicht keine gerichtete, sondern eine überwiegend amorphe Struktur erkennen (vgl. Abb. 4.45). Die TEM-Aufnahmen veranschaulichen, dass der Eigenschaftensprung im Bereich zwischen -500 und -600 V durch eine strukturelle Änderung des Schichtaufbaus ausgelöst wird.

Ab einer Bias-Spannung von -500 V beginnt sich eine graphenartige Struktur auszubilden. Eine mögliche Erklärung, für die Ausbildung der Graphenstruktur, findet sich in der hohen kinetischen Energie mit der die Kohlenstoffionen auf die bereits abgeschiedene Kohlenstoffschicht auftreffen. Durch die hochenergeti-

schen Ionen werden bevorzugt Bereiche mit schwachen Bindungen gesputtert. Mit fortschreitender Schichtabscheidung bilden sich auf diese Weise Kanäle aus, die den Eindruck einer graphenartigen Struktur vermitteln. Mit der Reduktion der Bias-Spannung auf -100 V reicht die kinetische Energie der Kohlenstoffionen nicht aus, um die bereits abgeschiedene Kohlenstoffschicht weiter zu schädigen, so dass eine  $sp^3$ -reiche amorphe Kohlenstoffschicht aufwachsen kann.

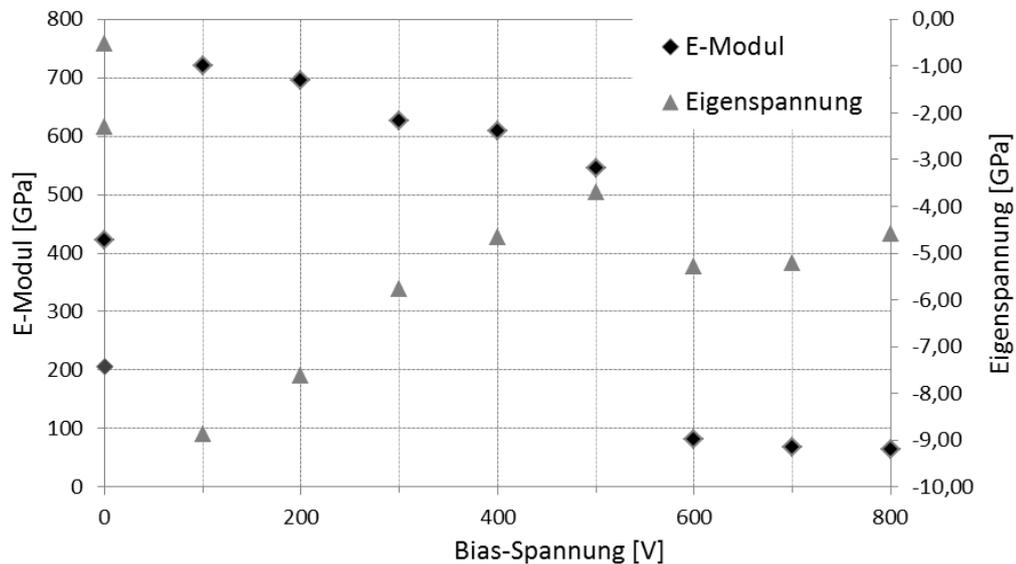


**Abb. 4.45:** TEM-Aufnahme einer mit -100 V Bias-Spannung abgeschiedenen Kohlenstoffschicht

#### **Einfluss der Bias-Spannung auf die Eigenspannung**

Neben dem E-Modul und der Schichtmorphologie werden auch die Eigenspannungen der  $ta$ -C-Schicht durch die Ionenenergie beeinflusst. Wasserstofffreie Kohlenstoffschichten sind für sehr hohe Druckeigenspannungen mit Werten von bis zu -10 GPa bekannt [90]. Die hohen Eigenspannungen stellen eine große Herausforderung in Bezug auf die haftfeste Abscheidung der Schichten dar und limitieren die erreichbaren Schichtdicken. Ein besseres Verständnis über den Eigenspannungsverlauf, in Abhängigkeit der Ionenenergie, erlaubt die gezielte Anpassung der Prozessparameter auf die Endanwendung. Im folgenden Diagramm (Abb. 4.46) sind die Eigenspannungen und E-Moduln in Abhängigkeit von der Bias-Spannung aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Eigenspannungen mit den E-Moduln über einen weiten Spannungsbereich, bis -500 V, weitestgehend miteinander korrelieren. Ohne Anlegen einer Bias-Spannung besitzen die Schicht-

ten mit circa -2,3 GPa, bei einem E-Modul von mehr als 400 GPa, eine vergleichsweise geringe Eigenspannung.



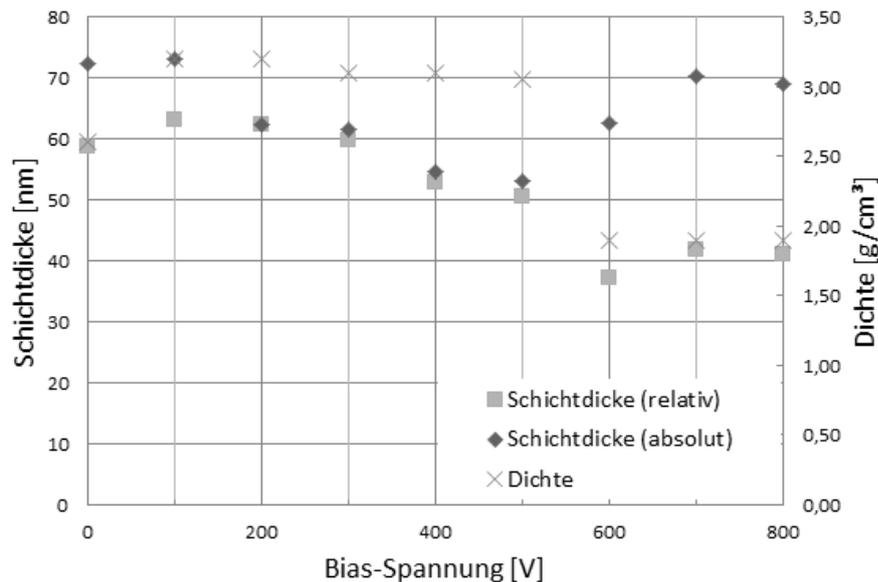
**Abb. 4.46:** E-Modul und Eigenspannung in Abhängigkeit der Variation der Bias-Spannung bei voller Pulsüberdeckung (350  $\mu$ s)

Der maximale E-Modul wird bei einer Bias-Spannung von -100 V erreicht, dem Wert, bei dem die größte Druckeigenspannung von circa -8,7 GPa nachgewiesen werden kann. Bei weiterer Erhöhung der Bias-Spannung fallen die Eigenspannungen überproportional gegenüber dem E-Modul. Bei -500 V fallen die Druckeigenspannungen auf -3,7 GPa ab. Der E-Modul sinkt in diesem Spannungsbereich hingegen nur von ca. 720 GPa auf circa 540 GPa. Analog zum Verlauf des E-Moduls tritt für die Eigenspannung im Bereich zwischen -500 bis -600 V ein deutlicher Eigenschaftensprung auf. In diesem Spannungsbereich kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Druckeigenspannungen um circa 1,5 GPa.

#### **Einfluss der Bias-Spannung auf die Dicke und Dichte der ta-C-Schichten**

Zusätzlich zu den Eigenspannungsmessungen erfolgte mittels XRR-Messung die Bestimmung der Schichtdicken und -dichten. Die Schichtdicken wurden als absolut gemessene und als relative Schichtdicke unter Einbeziehung der Dichte aufgetragen. Die Verläufe sind in Abb. 4.47 dargestellt. Wie bereits beim E-Modul und der Eigenspannung, ist auch beim Dichteverlauf einen Eigenschaftensprung zu beobachten. Bis -500 V bleibt die Dichte der Schichten weitestgehend kon-

stant. Erst mit Bias-Spannungen größer  $-500\text{ V}$  fällt sie sprunghaft von  $3,0$  auf  $1,9\text{ g/cm}^3$  ab. Im untersuchten Bereich treten bei weiterer Erhöhung der Bias-Spannung kaum noch Dichteänderungen auf.



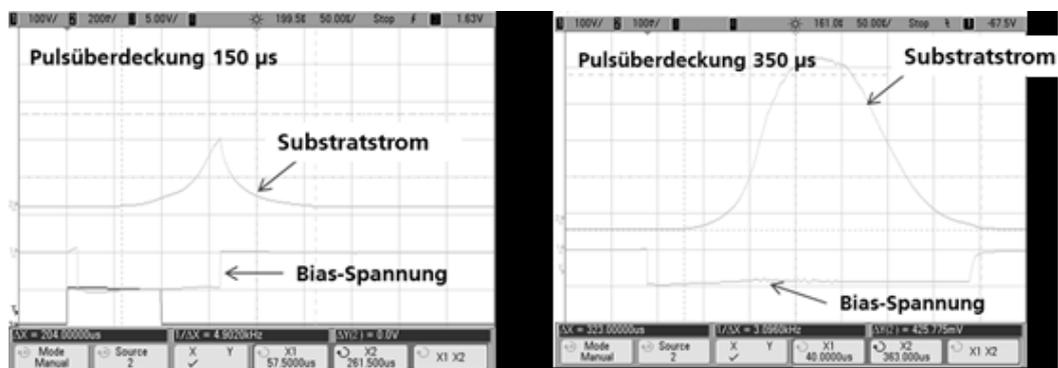
**Abb. 4.47:** Mittels XRR-Messung ermittelte Schichtdicken und –dichten in Abhängigkeit der Bias-Spannung

Für die Schichtdicke lag das Maximum im Bereich um  $-100\text{ V}$ . Ab einer Bias-Spannung von  $-300\text{ V}$  ist, bei konstanter Dichte, ein Schichtdickenabfall zu beobachten. Dieser wird durch Sputtereffekte, verursacht durch Kohlenstoffionen die auf die bereits abgeschiedene Schicht mit hoher Energie auftreffen, ausgelöst.

Erst bei Bias-Spannungen größer  $-500\text{ V}$  steigt die absolute Schichtdicke wieder sprunghaft an. Die relative Schichtdicke verhält sich bis  $-500\text{ V}$  vergleichbar zu dem Verlauf der absoluten Schichtdicke. Bei Bias-Spannungen größer  $-500\text{ V}$  steigt, aufgrund der starken Dichteänderung in diesem Spannungsbereich, die absolute Schichtdicke sprunghaft an. Gleichzeitig ist bei der relativen Schichtdicke, ein Abfall der Schichtdicke zu beobachten. Die sprunghafte Änderung der Dichte bestätigt die Theorie, dass bei hohen Ionenenergien (ab circa  $500\text{ eV}$ ) die Kohlenstoffschicht mit einer geänderten Struktur aufwächst.

### Einfluss der Pulsüberdeckung auf E-Modul, Eigenspannung und Morphologie

Die gepulste Bias-Versorgung bietet die Möglichkeit, die Länge der Spannungspulse und damit die Überdeckung zum Bogenpuls zu variieren. Bei maximaler Pulslänge wird der gesamte am Substrat auftreffende Ionenstrom mit einer Bias-Spannung überdeckt, dies veranschaulicht die rechte Darstellung in Abb. 4.48. Durch Verkürzung des Spannungspulses wird nur ein Teil des ankommenden Ionenstroms mit einer Bias-Spannung überdeckt und damit beschleunigt (linke Abb. 4.48).

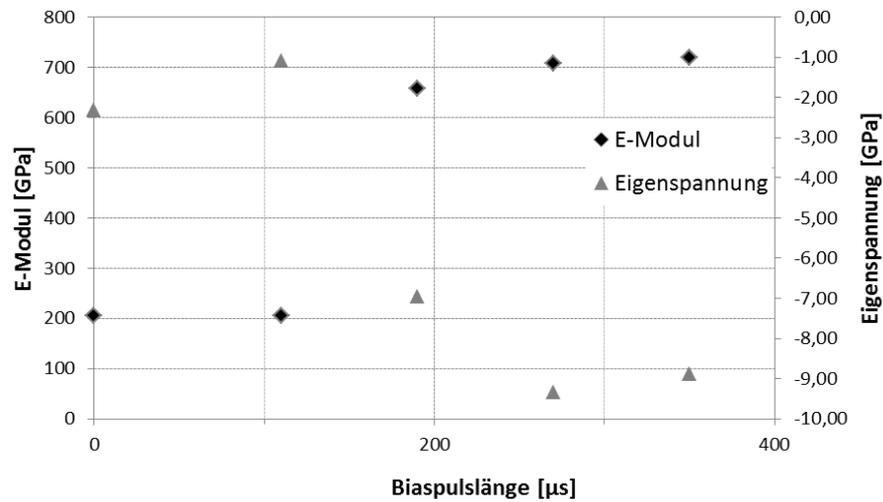


**Abb. 4.48:** Oszilloskopaufnahmen unterschiedlicher Pulsüberdeckungen

Um den Einfluss auf die Schichteigenschaften einer anteiligen Überdeckung des Substratstroms zu untersuchen, wurde eine Beschichtungsserie mit Variation der Bias-Pulslänge (0, 110, 190, 270 und 350 µs) bei einer konstanten Bias-Spannung von -100 V durchgeführt, siehe Abb. 4.49.

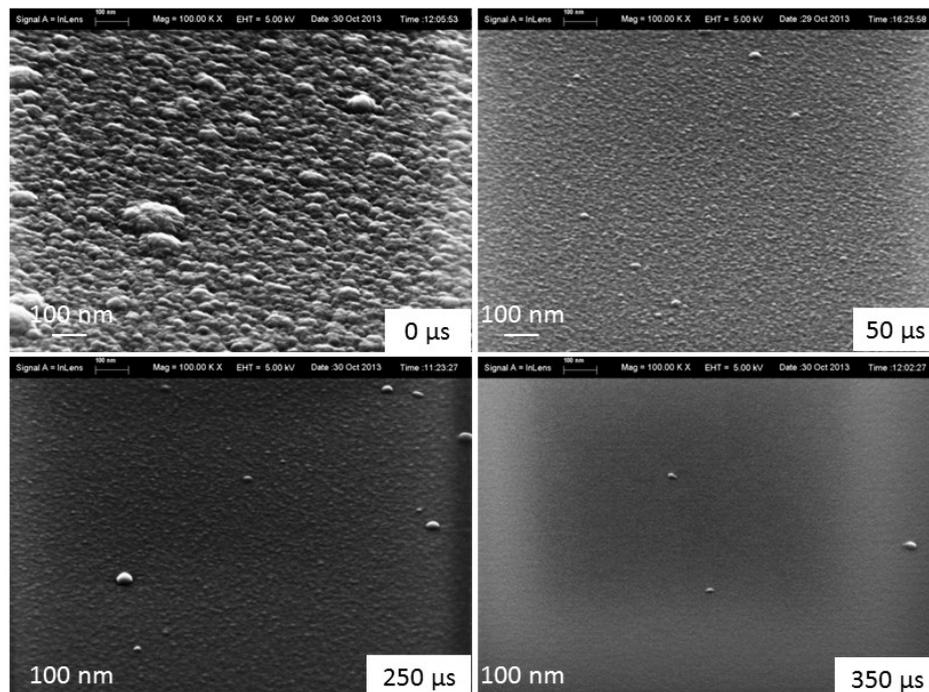
Es zeigt sich, dass kurze Pulsängen bis 110 µs keinen messbaren Einfluss auf die Schichteigenschaften haben, da nur ein sehr geringer Anteil des Ionenstroms zusätzlich beschleunigt wird. Nach Abschalten der Bias-Quelle ist der Drehkorb floatend, d. h. er wird durch den ankommenden Plasmastrom positiv aufgeladen und bremst die nachfolgenden Ionen ab. Mit Zunahme der Bias-Pulslänge auf 190 µs steigen E-Modul und Druckeigenspannungen sprunghaft an. Bei weiterer Vergrößerung der Bias-Pulslänge auf 270 µs, bis hin zur vollen Pulsüberdeckung, ist nur noch ein leichter Anstieg im E-Modul zu beobachten. Dennoch erhöhen sich die Druckeigenspannungen dabei weiter. Bei einer Bias-Pulslänge von

190  $\mu\text{s}$  erreichen sie Werte von circa -7 GPa und steigen bis auf Werte um -9 GPa, für die volle Pulsüberdeckung.



**Abb. 4.49:** Variation der Bias-Überdeckung bei konstanter Bias-Spannung (-100 V)

REM-Bilder der Oberflächen bestätigen, dass die Länge der Pulsüberdeckung die Morphologie der Schichten beeinflusst. Mit zunehmender Bias-Pulsüberdeckung wirken die Schichten glatter und kompakter, siehe Abb. 4.50.



**Abb. 4.50:** REM-Aufnahmen von ta-C-Schichten abgeschieden mit unterschiedlich langer Bias-Pulslänge

Es konnte gezeigt werden, dass sich durch die Variation der Bias-Spannung und der Pulsüberdeckung die Schichteigenschaften gezielt über einen großen Eigenschaftsbereich anpassen lassen. Insbesondere im Pulslängenbereich zwischen 110 und 190  $\mu\text{s}$  lassen sich die Schichteigenschaften signifikant manipulieren. Auf Grundlage der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ist es zukünftig möglich, eine gezielte Anpassung des Schichtaufbaus plasmagefilterter ta-C-Schichten abhängig von der Anwendung, der Substratgeometrie und des Materials vorzunehmen.

## **5 Zusammenfassung und Ausblick**

Zielstellung der vorliegenden Arbeit war die Qualifizierung wasserstofffreier amorpher Kohlenstoffschichten für ein weites Anwendungsspektrum im industriellen Einsatz. Hierzu erfolgte die Entwicklung eines neuartigen plasmagefilterten Abscheideprozesses für die Herstellung defektarmer Schichten, basierend auf der Laser-Arc-Technologie. Nachfolgend werden die auf dem Weg zur Umsetzung gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und bewertet.

### **Durchsatzsteigerung**

Mit der Verwendung eines Plasmafilters sind unweigerlich Verluste in der Abscheiderate verbunden. Zur teilweisen Kompensation wurde das Ausbreitungsverhalten des Plasmas auf dem Weg von der Kathode zum Substrat untersucht. Unter anderem konnte durch eine geänderte Beschaltung der Stromquellen eine verbesserte Fokussierung des Plasmas erreicht werden, wodurch sich die Transmissionsverluste reduzieren und die Abscheiderate steigern ließ. Dabei stellte sich eine für industrielle Prozesse nicht akzeptable Inhomogenität der Schichtdickenverteilung ( $\pm 20\%$ ) über die Beschichtungshöhe von 500 mm ein. Zur Optimierung der Schichtdickenverteilung wurde eine neuartige Anodenkonstruktion, die das durch den Bogenstrom erzeugte Magnetfeld nutzt, um die Plasmaausbreitung aktiv zu beeinflussen, entwickelt. Erst hierdurch war es möglich, die Abweichung der Schichtdicke über die Beschichtungshöhe auf praxistaugliche Werte kleiner  $\pm 6\%$  zu reduzieren. Mit der Summe aus den verschiedenartigen Maßnahmen zur Effektivitätssteigerung konnte die Abscheiderate eines ungefilterten Laser-Arc-System um circa 70 %, auf bis zu 3,6  $\mu\text{m}/\text{h}$ , gegenüber dem Ausgangszustand erhöht werden. Diese Produktivitätssteigerung ist gleichbedeutend mit einer Effizienzsteigerung der Gesamttechnologie.

### **Plasmafilter**

Das ursprünglich aus Stabmagneten bestehende Magnetsystem des Plasmafilters erwies sich aufgrund der starken Plasmafokussierung als ungeeignet. Im Rahmen der Arbeit erfolgte die Auslegung eines Permanentmagnetsystems, bestehend aus zwei Magnetpaketen, die jeweils ober- und unterhalb der Plasmakammer angeordnet und durch ein ferromagnetisches Joch verbunden sind.

Mit dieser Anpassung konnte die Anzahl der verwendeten Magnete um ein Vielfaches reduziert und eine verbesserte Schichtverteilung über die Beschichtungshöhe erreicht werden.

Zur Steigerung der Schichtqualität wurde die Absorberelektrode um eine verstellbare Blende, die es erlaubt den Filterquerschnitt zu variieren, erweitert. Mit der Variation des Filterquerschnitts kann die zu erzielende Schichtqualität eingestellt werden.

Mit dem untersuchten Plasmafilter konnte ein im Vergleich zu Literaturangaben überdurchschnittlich hoher Systemkoeffizient ( $K_{Filter} = 0,07$ ) nachgewiesen werden, was einer Abscheiderate von 1  $\mu\text{m/h}$  bei zweifacher Rotation entspricht.

### **Schichtabscheideprozess**

Die durchgeführten Untersuchungen zum Schichtabscheideprozess haben gezeigt, dass Schichtdefekte aus der Zwischenschicht bis in die Funktionsschicht wachsen und sich negativ auf die Rauheit der Schichten auswirken. Diesem Hintergrund geschuldet wurde die bisher für die Vorbehandlung eingesetzte Vakuumbogentechnologie durch defektarme Technologien, wie Hohlkathode und Sputterquelle, ersetzt. Aber erst mit der Installation einer Stickstoffbelüftung und eines Heißwasserkreises an der Vakuumanlage sowie einem angepassten Prozessablauf gelang es, die defektfreien Zwischenschichten haftend herzustellen. Mit dieser Entwicklung wurde die Voraussetzung geschaffen, defektarme plasmagefilterte ta-C-Schichten für tribologische Anwendungen zugänglich zu machen.

### **Charakteristische Schichteigenschaften plasmagefilterter ta-C-Schichten**

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Plasmafilter konnte der Defektanteil auf 2,5 % gegenüber einer ungefilterten Schicht mit 11 % gesenkt werden. Die an gefilterten ta-C-Schichten durchgeführten Tribometerversuche wiesen ein deutlich verbessertes Einlaufverhalten, als auch ein um Faktor drei reduzierten Gegenkörperverschleiß gegenüber einer vergleichbaren ungefilterten Referenzschicht auf. Mit zunehmender Schichtdicke ist auch bei den plasmagefilterten ta-C-Schichten, ein Anstieg der Reibung und des Gegenkörperverschleißes zu beobachten.

Untersuchungen zum Einfluss der Bias-Spannung auf charakteristische Schichteigenschaften bestätigten einschlägige Literaturangaben, bei denen für Ionenenergien im Bereich um 100 eV ein maximaler E-Modul (720 GPa) erreicht wurde. Gleichzeitig wurden hier auch die höchsten Druckeigenspannungen (-8,7 GPa) ermittelt. Bei höheren Bias-Spannungen bis -500 V, ist ein nahezu linearer Abfall von E-Modul und Eigenspannung zu beobachten. Bei Bias-Spannungen größer -500 V tritt ein sprunghafter Abfall des E-Moduls, von Werten um 500 GPa auf Werte unter 100 GPa, auf. Anhand von TEM-Analysen konnte aufgezeigt werden, dass dieser sprunghafte Abfall auf eine geänderte Schichtstruktur zurückzuführen ist. Durch die Variation des Pulsüberdeckungsanteils der Bias-Spannung ließen sich der E-Modul und die Eigenspannung der Schichten in einem großen Bereich gezielt einstellen.

### **Ausblick**

Mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten plasmagefilterten Laser-Arc-Technologie wurden die Voraussetzungen geschaffen, qualitativ hochwertige ta-C-Schichten im industriellen Maßstab herzustellen. Die gewonnenen Erkenntnisse zur Steigerung der Abscheiderate werden zukünftig für die ungefilterte Laser-Arc-Technologie umgesetzt. Dadurch kann deren Produktivität weiter gesteigert, die Beschichtungskosten gesenkt und die Zugänglichkeit von ta-C-Schichten für den industriellen Einsatz generell erhöht werden. Die stetige Qualitätsverbesserung der plasmagefilterten Schichten erfordert weitere Forschungsbestrebungen. Daher sind über die vorliegende Arbeit hinaus fortführende Maßnahmen geplant, die zu einer weiteren Reduzierung der Defektdichte führen. Zusätzliche Bleche an Kammerboden und -decke, sowie eine Verlängerung des Filterschachts hinter der Absorberlektrode können dabei erste Ansätze darstellen. Weitere Modifikationen am inneren Magnetaufbau werden notwendig, um die Homogenität der Schichtdickenverteilung über die Beschichtungshöhe eines gefilterten Laser-Arc-Moduls weiter verbessern zu können. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluss der Abscheideparameter auf die Schichteigenschaften (wie Morphologie, E-Modul und Eigenspannung) ermöglichen eine gezielte Manipulation der Schichtarchitektur und schaffen somit die Möglichkeit, ta-C-Schichten für weitere industrielle Anwendungen zu etablieren.

## 6 Nomenklatur

Liste der verwendeten Formelzeichen		Einheit
$A$	Fläche des Strahlkörpers	[m <sup>2</sup> ]
$B$	magnetische Flussdichte	[T]
$d_f$	Dicke der Schicht	[m]
$d_s$	Dicke des Substratmaterials	[m]
$e$	elektrische Elementarladung	[C]
$E$	Elastizitätsmodul	[Pa]
$E_p$	Eindringschwellwert	[J]
$E_d$	Versetzungsenergie	[J]
$E_b$	Bindungsenergie	[J]
$E_s$	Elastizitätsmodul des Substrats	[Pa]
$E_0$	Ausgangsenergie der Teilchen	[J]
$E_L$	Lorentz-Kraft	[N]
$E_Z$	Zentripetalkraft	[N]
$h$	Schichtdicke	[N]
$I_{Filter}$	am Ausgang des Filters gemessene Ionenstrom	[A]
$I_{Ion}$	im Bogen erzeugter Ionenstrom	[A]
$I_A$	mittlerer Bogenstrom	[A]
$I_{Absorber}$	Über die Absorberelektrode fließende Strom	[A]
$I_{Anode}$	Über die Anode fließende Strom	[A]
$I_{Bogen}$	Bogenstrom	[A]
$K_{Filter}$	Systemkoeffizient von Plasmaquelle und -filter	[-]
$L_{C1}$	kritische Last für plastische Verformung	[N]
$L_{C2}$	kritische Last für adhäsives Versagen	[N]
$L_{C3}$	kritische Last bei Durchrieb der Schicht	[N]
$m_c$	Masse des C-Atoms	[kg]
$m_e$	Masse des Elektrons	[kg]
$P$	Strahlungsleistung	[W]
$Q$	Ladung des Teilchens	[C]
$q$	Ladung	[C]

---

$r$	Radius der Kreisbahn des Elektrons	[m]
$r_{Abs}$	Abstand zur Absorberelektrode	[m]
$R_o, R_1$	Krümmungsradius vor und nach der Beschichtung	[m]
$R$	Abscheiderate	[m/s]
$R_K$	Kugeldurchmesser	[m]
$S_a$	arithmetischer Mittenrauwert (3D)	[m]
$S_z$	Maximale Höhe der Oberflächentextur (3D)	[m]
$T$	Substrattemperatur	[°C]
$U_{Bias}$	Vorspannung am Substrat	[V]
$Z$	Ordnungszahl	[-]
$z$	Ladungszahl	[-]
$\alpha$	Verlustfaktor des Plasmas auf dem Weg zum Substrat	[-]
$\gamma_i$	Erosionsrate	[kg/C]
$\varepsilon$	Emissionsgrad der strahlenden Fläche	[-]
$\Delta\varepsilon$	Breite der Energieverteilung	[J]
$\varepsilon_0$	Teilchenenergie	[J]
$\mu$	magnetische Leitfähigkeit	[H/m]
$\mu_0$	magnetische Feldkonstante	[H/m]
$\nu$	Auftreffwinkel gegenüber der Oberflächennormale	[rad]
$\nu_s$	Poissonzahl des Substrats	[-]
$\rho$	Dichte der Schicht	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Strahlungskonstante	$[\frac{W}{m^2 \cdot K^4}]$
$\sigma_{ES}$	Schichteigenspannung	[Pa]
$\tau$	Bogenpulslänge	[s]
$v$	Geschwindigkeit des Teilchens	[m/s]

**Liste der verwendeten Abkürzungen**

a-C	amorpher Kohlenstoff (wasserstofffrei)
a-C:H	amorpher Kohlenstoff (wasserstoffreich)
CVD	chemical vapour deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
DC	direct current
DLC	diamond-like carbon (diamantähnlicher Kohlenstoff)
FCVAD	filtered cathodic vacuum arc deposition
HCA	high current arc (Hochstrombogen)
HIPIMS	high power impulse magnetron sputtering
LAM	Laser-Arc-Modul (Plasmaquelle speziell für die ta-C-Abscheidung)
LSM	Laser Scanning Mikroskop
MSIBD	mass-selected ion beam deposition
PLD	pulsed laser deposition
PVD	physical vapour deposition (physikalische Gasphasenabscheidung)
REM	Rasterelektronenmikroskop
spArc	super pulsed arc
sp <sup>1</sup>	Elektronenkonfiguration eines Bindungstyps bei dem ein s- und ein p-Orbital besetzt sind
sp <sup>2</sup>	Elektronenkonfiguration eines Bindungstyps bei dem ein s- und zwei p-Orbitale besetzt sind
sp <sup>3</sup>	Elektronenkonfiguration eines Bindungstyps bei dem ein s- und drei p-Orbitale besetzt sind
ta-C	tetraedrisch amorpher Kohlenstoff (wasserstofffrei)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
XRR	Röntgen-Reflektometrie

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Europäische Energiepolitik.  
URL: <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiepolitik/europaeische-energiepolitik.html>. zuletzt geprüft am 25.11.2013.
- [2] Institut für Kraftfahrzeuge. Ernst, C.-S. Co2-Reduzierungspotenziale bei PKW bis 2020.  
URL: <http://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Studien/co2-reduzierungspotenziale-bei-pkw-bis-2020.html>. 2012.  
zuletzt geprüft am 22.05.2017.
- [3] Puls, T.. CO2-Regulierung für Pkw. Fragen und Antworten zu den europäischen Grenzwerten für Fahrzeughersteller. URL: [www.iwkoeln.de](http://www.iwkoeln.de).  
zuletzt geprüft am 14.06.2017.
- [4] Bundesministerium für Umweltschutz. Weniger Treibhausgasemissionen auf der Straße, mehr im Flugverkehr.  
URL: <http://www.bmu.de/themen/luft-laerm-verkehr/verkehr/ herausforderung-verkehr-und-umwelt>. zuletzt geprüft am 25.11.2013.
- [5] Adam, A. Prefot, M.; Wilhelm, M. Kurbelwellenlager für Motoren mit Start-Stopp-System. Motortechnische Zeitschrift.  
URL: <http://www.springerprofessional.de/kurbelwellenlager-fuer-motoren-mit-start-stopp-system/2839482.html>. 2012. zuletzt geprüft am 25.11.2013.
- [6] Ferrari, A.C; Kleinsorge, B.; Adamopoulos, G.; Robertson, J.; Milne, W.I; Stolojan, V. et al. Determination of bonding in amorphous carbons by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-ray reflectivity. *Journal of Non-Crystalline Solid*. 266-269. 2000. S. 765–768.  
doi:10.1016/S0022-3093(00)00035-1.
- [7] Sebastian, M. Grundlagenuntersuchung zur Laser-Plasma-CVD Synthese von Diamant und amorphen Kohlenstoffen. Dissertation 2002.
- [8] Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. *Material Science and Engineering*. 37. 2002. S. 129–281.

- 
- [9] Schultrich, B.: Superharte amorphe Kohlenstoffschichten. *Vakuum in Forschung und Praxis*. 15. 2003. S. 209–215. doi: 10.1002/vipr.200300188.
- [10] Charitidis, C.A. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 28. 2010. S. 51–70. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2009.08.003.
- [11] Erdemir, A.; Donnet, C. Tribology of diamond-like carbon films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39. 2006. S. 311–327. doi: 10.1088/0022-3727/39/18/R01.
- [12] Walters, J.K; Gilkes, K.W.R; Wicks, J.D; Newport, R.J. A new model for tetrahedral amorphous carbon (ta-C). *Journal of Non-Crystalline Solids*. 232-234. 1998. S. 694–701. doi: 10.1016/S0022-3093(98)00395-0.
- [13] Norm VDI 2840. 11.2006: Kohlenstoffschichten- Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften.
- [14] Schultrich, B.; Weihnacht, V. Tribologisches Verhalten von harten und superharten Kohlenstoffschichten. *Vakuum in Forschung und Praxis*. 20. 2008. S. 12–17. doi: 10.1002/vipr.200800338.
- [15] Lifshitz, Y. Diamond-like carbon—present status. *Diamond and Related Materials*. 8. 1999. S. 1659–1676.
- [16] Ferrari, A. C.; LiBassi, A.; Tanner, B. K.; Stolojan, V.; Yuan, J.; Brown, L. M. et al. Density, sp<sup>3</sup> fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B*. 62. 2000. S. 11089–11103. doi: 10.1103/PhysRevB.62.11089.
- [17] Schneider, D.; Schwarz, T.; Scheibe, H.-J.; Panzner, M: Non-destructive evaluation of diamond and diamond-like carbon films by laser induced surface acoustic waves. *Thin Solid Films*. 295. 1997. S. 107–116. doi: 10.1016/S0040-6090(96)09163-8.
- [18] Robertson, J. Amorphous carbon. *Current Opinion. Solid State & Material Science*. 1996. S. 557–561.
- [19] Robertson, J. Diamond-like carbon. *Pure & Appl. Chem.* 66. 1994. S. 1789–1796.

- 
- [20] Hofsäss, H.; Feldermann, H.; Merk, R.; Sebastian, M.; Ronning, C. Cylindrical spike model for the formation of diamond like thin films by ion deposition. *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*. 66. 1998. S. 153–181. doi: 10.1007/s003390050652.
- [21] Joe, M.; Moon, M.-W.; Lee, K.-R. Atomistic simulations of diamond-like carbon growth. *Thin Solid Films*. 521. 2012. S. 239–244. doi: 10.1016/j.tsf.2011.11.060.
- [22] Schultrich, B. Modeling of ta-C growth: Influence of the technological parameters. *Diamond and Related Materials*. 20. 2011. S. 785–792. doi: 10.1016/j.diamond.2011.03.035.
- [23] Lifshitz, Y.; Kasi, S.R.; Rabalais, J.W.; Eckstein, W. Subplantation model for film growth from hyperthermal species. *Phys. Rev. B*. 41. 1990. S. 10468–10480.
- [24] Schulz, H.; Scheibe, H.-J.; Siemroth, P.; Schultrich, B. Pulsed arc deposition of super-hard amorphous carbon films. *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*. 78. 2004. S. 675–679. doi: 10.1007/s00339-003-2280-8.
- [25] Retzko, I.; Unger, W. E. S. Analysis of Carbon Materials by X-ray Photoelectron Spectroscopy and X-ray Absorption Spectroscopy. *Adv. Eng. Mater.*, 5. 2003. S. 519–522. doi: 10.1002/adem.200320138.
- [26] Anders, A. Energetic deposition using filtered cathodic arc plasmas. *Vacuum*. 67. 2002. S. 673–686. doi: 10.1016/S0042-207X(02)00260-9.
- [27] Schultrich B.; Scheibe H.-J.; Drescher D.; Ziegele H. Deposition of super-hard amorphous carbon films by pulsed vacuum arc deposition. *Surface and Coatings Technology*. 98. 1998. S. 1097–1101.
- [28] Chhowalla, M.; Weiler, M.; Davis, C. A.; Kleinsorge, B.; Amaratunga, G. A. J. Deposition of smooth tetrahedral amorphous carbon thin films using a cathodic arc without a macroparticle filter. *Appl. Phys. Lett.* 67. 1995. S. 894–896. doi: 10.1063/1.114728.
- [29] Brown, Ian G. Cathodic Arc Deposition of Films. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1998. S. 243–269.

- 
- [30] Sanders, D. M.; Anders, A. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium. *Surface and Coatings Technology*. 2000. S. 78–90.
- [31] Jüttner, B. Cathode spots of electric arcs. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. S. 103–123.
- [32] Fraunhofer IWS Dresden: Hochstrombogenentladungen verschiedener Puls­längen auf einer Metallkathode.  
URL: [http://www.iws.fraunhofer.de/de/geschaeftsfelder/pvd\\_nanotechnik/pvd-schichten.html](http://www.iws.fraunhofer.de/de/geschaeftsfelder/pvd_nanotechnik/pvd-schichten.html). zuletzt geprüft am 10.09.2015.
- [33] Schultrich, B. *Lexikon der Dünnschichttechnologie*. Wiley-VCH. 2010
- [34] Anders, A. Ion charge state distributions of vacuum arc plasma: The origin of species. *Phys. Rev. E*. 1997. S. 969–981.
- [35] Lafferty, J.M. *Vacuum Arcs-Theory and Applications*. Wiley. 1980
- [36] Anders, A. Cathodic Arc Plasma Deposition. *Vacuum Technology & Coating*. 3. 2002. S. 1–26.
- [37] Schuelke, T.; Anders, A.: Velocity distribution of carbon macroparticles generated by pulsed vacuum arcs. *Plasma Sources Science Technology*. 1999. S. 567–571.
- [38] Kutzner, J.; Miller, H. C. Integrated ion flux emitted from the cathode spot region of a diffuse vacuum arc. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25. 1992. S. 686–693.
- [39] Miller, H. C.; Kutzner, J. Ion Flux from the Cathode Region of a Vacuum Arc. *Contrib. Plasma Phys.* 31. 1991. S. 261–277.
- [40] Anders, A.; Yotsombat, B.; Binder, R. Correlation between cathode properties, burning voltage, and plasma parameters of vacuum arcs. *J. Appl. Phys.* 89. 2001. S. 7764–7771. doi: 10.1063/1.1371276.
- [41] Coll, B. F.; Sathrum, P.; Aharonov, R.; Tamor, M. A.: Diamond-like carbon films synthesized by cathodic arc evaporation. *Thin Solid Films*. 209.1992. S. 165–173.

- 
- [42] Schultrich, B. Amorphe Kohlenstoffschichten. Abscheideverfahren für ta-C. EFDS-Tutorial. 08.10.2013.
- [43] Anders, A.; Oks, E. M.; Yushkov, G. Yu.; Savkin, K. P.; Brown, Y.; Nikolaev, A. G. Determination of the specific ion erosion of the vacuum arc cathode by measuring the total ion current from the discharge plasma. *Tech. Phys.* 51. 2006. S. 1311–1315. doi: 10.1134/S1063784206100082.
- [44] Anders, S.; Raoux, S.; Krishnan, K.; MacGill, R. A.; Brown, I. G. Plasma distribution of cathodic arc deposition systems. *J. Appl. Phys.* 79. 1996. S. 6785–6790. doi: 10.1063/1.361523.
- [45] Anders, A.; Oks, E. M.; Yushkov, G. Yu.; Savkin, K. P.; Brown, I. G.; Nikolaev, A. G. Measurements of the total ion flux from vacuum arc cathode spots. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 33. 2005. S. 1532–1536. doi: 10.1109/TPS.2005.856502.
- [46] Vetter, J. 60years of DLC coatings. *Surface and Coatings Technology*. 257. 2014. S. 213–240. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.08.017.
- [47] Boxman, R.L; Zhitomirsky, V.; Alterkop, B.; Gidalevich, E.; Beilis, I.; Keidar, M.; Goldsmith, S. Recent progress in filtered vacuum arc deposition. *Surface and Coatings Technology*. 86-87. 1996. S. 243–253. doi: 10.1016/S0257-8972(96)03023-X.
- [48] Siemroth, P.; Schuelke, T.; Witke, T. High-current arc-a new source for high-rate deposition. *Surface and Coatings Technology*. 68/69. 1994. S. 314–319.
- [49] Martin, P.J.; Bendavid, A. Review of the filtered vacuum arc process and materials. *Thin Solid Films*. 394. 2001. S. 1–15.
- [50] Bueschel, M.; Grimm W. Influence of the pulsing of the current of a vacuum arc on rate and droplets. *Surface and Coatings Technology*. 2001. S. 665–668.

- [51] Scheibe, H.-J.; Leonhardt, M.; Leson, A.; Meyer, C.-F.; Stucky, T.; Weihnacht, V. Abscheidung superharter Kohlenstoffschichten mittels Laser-Arco® auf dem Weg vom Labor in die industrielle Serienfertigung. *Vakuum in Forschung und Praxis*. 20. 2008. S. 26–31. doi: 10.1002/vipr.200800370.
- [52] Jüttner, B. Erosion Craters and Arc Cathode Spots in Vacuum. *Beiträge aus der Plasmaphysik*. 1978. S. 25–48.
- [53] Hakovirta, M.; Tiainen, V.-M.; Pekko, P. Techniques for filtering graphite macroparticles in the cathodic vacuum arc deposition of tetrahedral amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials*. 8. 1999. S. 1183–1192.
- [54] Boxman, R.L.; Goldsmith, S. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: generation, transport and control. *Surface and Coatings Technology*. 1992. S. 39–50.
- [55] Anders, A. Approaches to rid cathodic arc plasma of macro- and nanoparticles: a review. *Surface and Coatings Technology*. 120-121. 1999. S. 319–330.
- [56] Beilis, I. I.; Keidar, M.; Boxman, R. L.; Goldsmith, S. Macroparticle separation and plasma collimation in positively biased ducts in filtered vacuum arc deposition systems. *J. Appl. Phys.* 85. 1999. S. 1358. doi: 10.1063/1.369267.
- [57] Daalder, J.E. Components of cathode erosion in vacuum arcs. *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*. 1976. S. 2379–2395.
- [58] Boxman, R. L. Recent Developments in Vacuum Arc Deposition. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 29. 2001. S. 762–767. doi: 10.1109/27.964471.
- [59] Drescher, D.; Koskinen, J.; Scheibe, H.-J.; Mensch, A. A model for particle growth in arc deposited amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials*. 7. 1998. S. 1375–1380. doi: 10.1016/S0925-9635(98)00211-8.
- [60] Aksenov, I. I.; Strel'nitskij, V. E. Properties of diamond-like coatings prepared by vacuum arc deposition. *Surface and Coatings Technology*. 47. 1991. S. 98–105.

- 
- [61] Boxman, R. L., Beilis, I. I., Gidalevich, E., Zhitomirsky, V. N. Magnetic control in vacuum arc deposition. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 33. 2005. S. 1618–1625. doi: 10.1109/TPS.2005.856532.
- [62] Anders, A. *From Fractal Spots to Energetic Condensation. Macroparticles.* New York: Springer. 2009. zuletzt geprüft am 05.08.2016.
- [63] Kamiya, M.; Yanagita, T.; Tanoue, H.; Oke, S.; Suda, Y.; Takikawa, H. et al. T-shape filtered arc deposition system with built-in electrostatic macroparticle trap for DLC film preparation. *Thin Solid Films.* 518. 2009. S. 1498–1502. doi: 10.1016/j.tsf.2009.09.091.
- [64] Anders, A.; MacGill, R. A. Twist filter for the removal of macroparticles from cathodic arc plasmas. *Surface and Coatings Technology.* 133-134. 2000. S. 96–100. doi: 10.1016/S0257-8972(00)00881-1.
- [65] Schuelke, T.; Anders, A.; Siemroth, P. Macroparticle Filtering of High-Current Vacuum Arc Plasma. 17th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. 1996. S. 914–917.
- [66] Anders, A. (08) *Cathodic Arcs. Macroparticle Filters: Springer Science+Business Media.* URL: <http://download.springer.com>. 2008. zuletzt geprüft am 06.06.2014.
- [67] Aksenov, I.I.; Belous, V.A.; Vasil'ev, V.V. A rectilinear plasma filtering system for vacuum-arc deposition of diamond-like carbon coatings. *Diamond and Related Materials.* 1999. S. 468–471.
- [68] Bilek, M.; Anders, A. Designing advanced filters for macroparticle removal from cathodic arc plasma. *Plasma Sources Science Technology.* 8. 1999. S. 488–493.
- [69] Bilek, M.M.M.; Anders, A.; Brown, I. G. Characterization of a linear venetian-blind macroparticle filter for cathodic vacuum arcs. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 27.1999. S. 1197–1202. doi: 10.1109/27.782300.
- [70] Zimmer, O.; Siemroth, P.; Berthold, J.; Hilgers, H.; Hentsch, W. Filtered cathodic arc deposition— long standing problems, new solution. *Vakuum in Forschung und Praxis.* 15. 2003. S. 202–208. doi: 10.1002/vipr.200300171.

- 
- [71] Welty, R. P. Rectangular vacuum-arc plasma source. Veröffentlichungsnr: US5480527.
- [72] Meyer, C.F.; Scheibe, H.-J. Vorrichtung und Verfahren zur Beschichtung von Substraten im Vakuum. Veröffentlichungsnr: WO 00/13201.
- [73] Schuelke, T.; Witke, T.; Scheibe, H.-J.; Siemroth, P.; Schultrich, B.; Zimmer, O.; Vetter, J.: Comparison of DC and AC arc thin film deposition techniques. *Surface and Coatings Technology*. 1999. S. 226–232.
- [74] DIN EN 1071-2. 02.2003. Hochleistungskeramik - Schichtdicke mit Kalottenschleifverfahren
- [75] Schneider, D.; Schultrich, B. Elastic modulus: a suitable quantity for characterization of thin films. *Surface and Coatings Technology*. 98.1998. S. 962–970.
- [76] Schneider, D.; Meyer, C.F.; Mai, H.; Schöneich, B.; Ziegele, H.; Scheibe, H.J.; Lifshitz, Y. Non-destructive characterization of mechanical and structural properties of amorphous diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*. 7. 1998. S. 973–980.
- [77] DIN EN 1071-3, 10.2005: Hochleistungskeramik – Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten – Teil 3: Bestimmung der Haftung und Formen des mechanischen Versagens mit dem Ritztest.
- [78] Förster, W. TU Bergakademie Freiberg. Bericht. 09.2011.
- [79] Stoney, G. G.: The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis. The Royal Society. 1909. S. 172–175. doi: 10.1098/rspa.1909.0021.
- [80] Englberger, G.; Meyer, C.-F. Vorrichtung zum Beeinflussen einer Ausbreitung eines bei einem Vakuumlichtbogenprozess gebildeten Plasmas. Patent. Veröffentlichungsnr.: DE 102015204592 B4. 2016
- [81] Boxman, R. L.; Zhitomirsky, V. N. Vacuum arc deposition devices. *Review of Scientific Instruments*. 77. 2006. S. 21101. doi: 10.1063/1.2169539.
- [82] Jüttner, B. On the variety of the cathode craters of vacuum arcs, *Physica*. 1982. S. 255–261.

- 
- [83] Weihnacht, V.; Schultrich, B. Verfahren zur Bearbeitung von Oberflächen einer Beschichtung aus hartem Kohlenstoff. Patent. Veröffentlichungsnr.: DE102006010916 A1. 2007.
- [84] Scheibe, H.-J. Neuartige Abscheidetechnik und -technologie für defektarme, glatte Kohlenstoffschichten. Sachbericht zum Verbundvorhaben (FKZ-Nr. 12808/2131). 2012.
- [85] Meeker, D.: Finite Element Method Magnetics.  
URL: <http://www.femm.info>. zuletzt geprüft am 17.01.2017.
- [86] Vakuum Technik Dresden-Technologien.  
URL: <http://www.vtd.de/de/technologien/>. zuletzt geprüft am 15.03.2014.
- [87] Hauzer-Zerstäubungstechnik.  
URL: <http://www.hauzertechnocoating.com/de/technik-erlautert/zerstaubungstechnik/>. zuletzt geprüft am 03.01.2017.
- [88] Anders, A. High power impulse magnetron sputtering and related discharges: Scalable plasma sources for plasma-based ion implantation and deposition. *Surface and Coatings Technology*. 204. 2010. S. 2864–2868.  
doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.01.047.
- [89] Xu, Shi; Tay, B. K.; Tan, H. S.; Zhong, Li; Tu, Y. Q.; Silva, S. R. P.; Milne, W. I. Properties of carbon ion deposited tetrahedral amorphous carbon films as a function of ion energy. *J. Appl. Phys.* 79. 1996. S. 7234.  
doi: 10.1063/1.361440.
- [90] Ager, J. W.; Anders, S.; Anders, A.; Brown, I. G. Effect of intrinsic growth stress on the Raman spectra of vacuum-arc-deposited amorphous carbon films. *Appl. Phys. Lett.* 66. 1995. S. 3444–3446. doi: 10.1063/1.113382.

## **Danksagung**

Diese Arbeit ist während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS entstanden. Ein besonderer Dank gilt daher Herrn Prof. Dr. E. Beyer für die Übernahme der Betreuung und die Möglichkeit, dieses Promotionsvorhaben unter den sehr guten Rahmenbedingungen im Institut durchführen zu dürfen. Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. A. Leson für das entgegengebrachte Vertrauen und die fachliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit bedanken. Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. V. Weihnacht für die wissenschaftliche Betreuung und die stetige Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit. Herrn Dr. C.-F. Meyer möchte ich für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und Ratschläge, die wesentlich zu der Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben, einen besonderen Dank aussprechen. Bei meinen Kollegen aus der Abteilung Kohlenstoffschichten, Herrn A. Brückner, Frau A. Döring, Herrn D. Hammer, Herrn M. Leonhardt, Herrn S. Makowski, Herrn F. Schaller, Herrn Dr. H.-J. Scheibe, Herrn Dr. D. Schneider, Herrn M. Schneider, und Herrn M. Zawischa, möchte ich mich für deren Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung von Versuchen und der Hilfestellung bei konstruktiven Problemstellungen sehr herzlich bedanken.

## Selbstständigkeitserklärung

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.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Peter Gawlitza: Durchführung der XRR- und Eigenspannungsmessungen

Stefan Makowski: Durchführung der E-Modul-Messungen mittels LAwave

Dr. Jörg Kaspar: Erstellung von REM- und TEM-Aufnahmen

Frank Schaller: Durchführung und Auswertung der Tribometerversuche

Martin Zawischa: Durchführung der Haftfestigkeitsuntersuchungen

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen vom 01. Juli 2001 wird anerkannt.

Dresden, 06. Juli 2017

.....

Unterschrift