

Neue Entwicklungen beim Hohlkatoden-Gasflussputtern

New Developments in Hollow Cathode Gas Flow Sputtering

Kai Ortner, Mario Birkholz und Thomas Jung

Zusammenfassung

Die Gasflussputtertechnik, vor einigen Jahren insbesondere zur kostengünstigen Herstellung hochwertiger Keramikschichten entwickelt, ist in der Zwischenzeit wesentlich leistungsfähiger geworden. Die im Laborbetrieb erreichte Reife ermöglicht nun den Einsatz in industriellen Fertigungsprozessen. Der vorliegende Artikel gibt einen Überblick über das bislang noch wenig bekannte Verfahren, seine Eigenschaften und die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten.

Summary

The gas flow sputter technique was invented a few years ago particularly for the inexpensive fabrication of sophisticated ceramic layers. Meanwhile, it has matured and become increasingly powerful. Today it is on the verge of being applied in industrial fabrication processes. The present article gives an overview over the method, its characteristics and the numerous applications.

1 Einleitung

Die Entwicklung der Gasflussputtertechnik resultierte aus dem Wunsch nach einer Beschichtungsquelle, die einen hohen Partikelfluss mit niedriger, aber kontrollierbarer Teilchenenergie liefern kann [1,2,3,4]. Diese Technik wird durch zwei grundlegende Charakteristika bestimmt:

die Hohlkatoden-Glimmentladung und einen gerichteten Inertgasstrom.

Die Eigenschaften der Hohlkatoden-Glimmentladung wurden bereits 1916 von Friedrich Paschen beschrieben [5]. Eine Hohlkatode ist eine Gasentladungskatode, deren aktive Oberfläche im Mittel konkav ist. Typische Beispiele für die Geometrie einer Hohlkatode ist ein Hohlzylinder (Rundquelle) oder zwei parallele Platten (Linearquelle), darüber hinaus sind aber weitere Geometrien möglich. In einer Hohlkatoden-Glimmentladung wird das negative Glimmlicht der Entladung weitgehend von der Katodenoberfläche umschlossen. Diese Anordnung bewirkt zum Einen eine starke Verringerung der Ladungsträgerverluste durch Wandrekombinationen und begünstigt zum Anderen die sekundäre Auslösung von Elektronen aus der Katodenoberfläche durch Ionen, metastabile Atome und Photonen. Das wesentliche Merkmal der Hohlkatodenglimmentladung ist daher eine im Vergleich zu ebenen Katoden vielfach höhere Strom- und Plasmadichte. Zur Aufrechterhaltung einer Hohlkatoden-Glimmentladung liegt das Produkt aus Gasdruck p und Katodenweite d im Bereich $0,5 \text{ mbar}\cdot\text{cm} < p\cdot d < 5 \text{ mbar}\cdot\text{cm}$ [6].

Beim Gasflussputtern wird nun mittels Katodenerzstäubung (Sputtering) in einer Hohlkatodenglimmentladung Material von der Katodenoberfläche (Target) freigesetzt und durch einen Inertgasstrom (meist Argon), der die Hohlkatode durchströmt, zum Substrat transportiert. Gleichzeitig wird

durch den Argonstrom das Restgas aus der Hohlkatode und aus der Beschichtungszone verdrängt.

Die besondere Stärke des Gasflussputterns erweist sich bei der Herstellung von Schichten aus keramischen Materialien, d.h. von Oxiden und Nitriden. Diese Materialien sind aufgrund ihres hohen Siedepunktes im Allgemeinen schwer zu verdampfen und durch ihre geringe elektrische Leitfähigkeit kaum zu zerstäuben. Eine Lösung besteht in der reaktiven Prozessführung, bei der verdampftes oder zerstäubtes Material aus einer Metallquelle mit einem geeigneten Reaktivgas (etwa Sauerstoff) umgesetzt wird. Dabei kommt es jedoch meist zu Wechselwirkungen des Reaktivgases mit der Metallquelle, was einen dramatischen Rückgang der Beschichtungsrate und Prozessinstabilitäten zur Folge haben kann und beispielsweise beim reaktiven Magnetron-Sputtern eine aufwändige Regeltechnik nach sich zieht. Beim Gasflussputtern hingegen sorgt der Inertgasstrom außerdem dafür, dass das Reaktivgas aus der Sputterzone in der Hohlkatode ferngehalten wird. Dadurch lassen sich hier Beschichtungsraten erreichen, die sogar über der rein metallischen Rate liegen, bei gleichzeitig sehr stabilem Entladungsverhalten.

Das Funktionsprinzip der Gasflussputtertechnik ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die darin skizzierten Katodenflächen können sowohl für einen Schnitt durch ebene Targetplatten (Linearquelle) oder aber durch ein zylindrisch geformtes

Tabelle 1: Typische Beschichtungsparameter beim Gasflusssputtern

Arbeitsdruck	0,4 mbar
Argonfluss	5 slm
Reaktivgasfluss	0,1 slm
Quellenspannung	400 V DC
Targetstromdichte	0,1 A cm ⁻²
Substratvorspannung	100 V DC/MF
Volumendepositionsrate	bis ca. 1000 mm ³ h ⁻¹

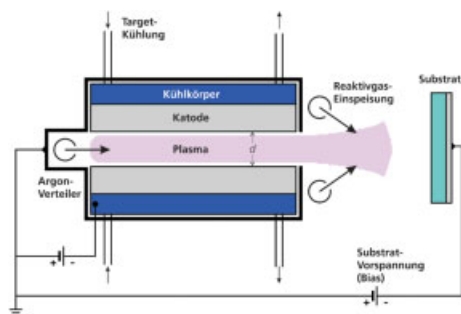


Abb. 1: Funktionsprinzip des reaktiven Gasflusssputterns



Abb. 2: Keramische Wärmedämmschicht aus Zirkondioxid (weiß) für Gasturbinenschaufeln

Target (Rundquelle) stehen. Die Anode ist meist identisch mit dem Quellengehäuse und Massepotenzial, kann aber auch als separate Anode gezielt platziert werden. Die in der elektrischen Beschaltung angeordnete Gleichspannungsquelle für die Substratvorspannung wird je nach Anwendung durch eine mittel- oder hochfrequente Wechsellspannungsquelle ersetzt.

In Tabelle 1 sind typische Beschichtungsparameter zusammengestellt. Beispiele für bisher erfolgreich realisierte Anwendungen reichen von Hochtemperaturschutzschichten für Gasturbinenschaufeln (Abb. 2), über dielektrische und metallische optische Schichten (Abb. 3), elektrisch leitfähige Schichten bis hin zu Verschleiß- und Korrosionsschutzschichten (Abb. 6). Dank der bisher erzielten außerordentlich hohen Beschichtungsraten wurden Schichtdicken zwischen wenigen 100 nm bis zu einigen 100 µm hergestellt.

2 Erzeugung hoher Beschichtungsraten

Ein wesentlicher Grund für die Attraktivität des Gasflusssputterns liegt im Erreichen von Depositionsraten, die die anderer Sputterverfahren um ein Vielfaches über-

treffen. Neben der stabilen vollreaktiven Prozessführung gibt es dafür mehrere Ursachen: Erstens sorgt die intensive Hohlkatoden-Glimmentladung für eine sehr hohe Plasmadichte und damit auch eine große Sputterrate. Eine besonders effektive Hohlkatode wird durch eine Zylindergeometrie, d. h. die Ausformung der Katode als Rohr realisiert, da Ladungsträgerverluste durch Wandrekombinationen hier minimal sind. In der Tat werden bei vergleichbarer Targetoberfläche und Plasmaleistung höhere Beschichtungsraten aus zylinderförmigen Quellen als aus Linearquellen beobachtet. Zweitens verteilt sich der Ionenstrom zur Targetoberfläche durch die Abwesenheit von Magnetfeldern auf die gesamte Targetfläche, wodurch eine deutlich höhere mittlere Leistungsdichte eingestellt werden kann. Drittens schließlich wird das zerstäubte Material von einem gerichteten Gasstrom wirkungsvoll aus der Hohlkatode zum Substrat transportiert. Da die Targetflächen - wie in Abb. 1 skizziert - dem Substrat nicht gegenüber liegen müssen, können große Targetflächen auf eine kleinere Substratfläche abgebildet werden.

Abhängig von den Dimensionen der Hohlkatode gibt es für die Rate einen optimalen Gasfluss, bei dem die Wiederanla-



Abb. 3: Hochreflektierende Silberschicht für optische Anwendungen

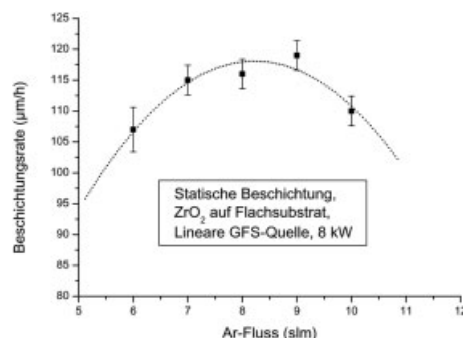


Abb. 4: Optimierung der Beschichtungsrate durch Einstellung des richtigen Gasflusses

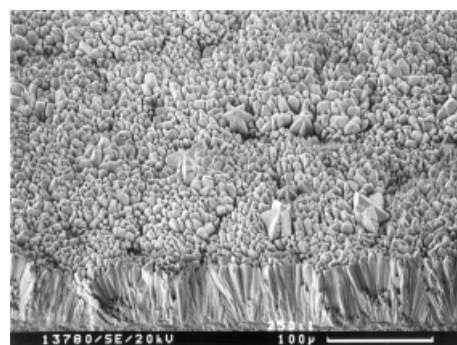


Abb. 5: Stängelige Struktur einer keramischen Wärmedämmschicht auf der Basis von Zirkondioxid für Gasturbinenschaufeln

gerung von zerstäubtem Material innerhalb der Quelle minimal wird (Abb. 4). Bei fester Quellengeometrie und optimiertem Gasfluss ist die Rate weitgehend proportional zur eingebrachten elektrischen Targetleistung. Diese wird oft nur durch die Effizienz der Quellenkühlung limitiert.

3 Anpassung von GFS-Quellen an die Bauteilgeometrie

Das Gasflusssputter-Prinzip erlaubt eine weitgehende Quellenanpassung an Größe und Form der zu beschichtenden Bauteile.

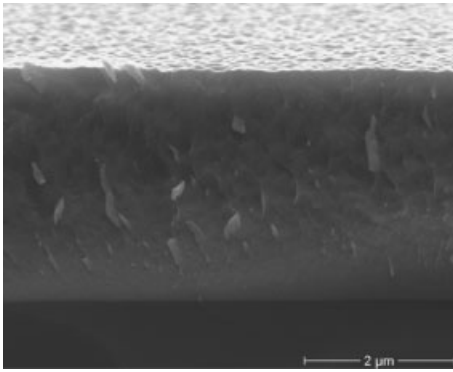


Abb. 6: Kompakter Aufbau einer TiO_2 -basierten Verschleißschicht auf Stahlsubstrat

Auch lassen sich spezifische Anforderungen an die Schichtverteilung auf dem Bauteil berücksichtigen. Möglichkeiten der Anpassung sind insbesondere die Skalierung der Quellenlänge, die Modulation der Gaseinspeisung und die gezielte Führung des Gasstroms.

Für die uniforme Beschichtung großer Flächen bedeutet dies, dass bei fester Targettiefe und -abstand die Quellenlänge an die Ausdehnung eines vor der Quelle bewegten Bauteils angepasst wird. Die Skalierbarkeit von Linearquellen wurde bereits durch den Bau von Quellen mit Längen zwischen wenigen Millimetern und 100 cm demonstriert [7].

Eine Modulation der Gaseinspeisung wirkt sich auf das Entladungsverhalten innerhalb der Sputterquelle aus und beeinflusst auch den Materialtransport aus der Quelle. Auf diese Weise lässt sich gezielt Einfluss auf die Schichtverteilung auf dem Bauteil entlang der Quellenlänge nehmen.

Eine gezielte Führung des Gasstroms kann entweder noch innerhalb der Quelle oder zwischen Quelle und Bauteil erfolgen. Ein schmaler Targetabstand d oder eine Verengung des Quellenausgangs bewirken eine scharfe Fokussierung des Strahlprofils. Rohrförmige Quellen mit einem Innendurchmesser von 5 mm lassen sich beispielsweise zur gezielten Beschichtung begrenzter Bauteilbereiche einsetzen, oder sogar für die Innenbeschichtung hohl ausgeformter Bauteile nutzen. Die Führung des Gasstroms erhöht den Material-Nutzungsgrad und schlägt die Brücke zwischen der Richtwirkung von Plasmaspritzverfahren und den Schichteigenschaften anderer Sputter- und Aufdampfverfahren.

4 Erzeugung komplexer Schichtzusammensetzungen

Wie bei allen Sputterverfahren ist auch beim Gasflusssputtern die Zerstäubungsrate dampfdruckunabhängig. Somit wird die Zusammensetzung des Targets in der Schicht weitgehend reproduziert. Dies ermöglicht eine im Vergleich zu thermischen Verfahren deutlich größere Vielfalt an Beschichtungselementen und -verbindungen. Daneben eröffnet das Gasflusssputtern einen weiteren, einzigartigen Vorteil bei der Herstellung komplexer Legierungen: Das Sputtertarget kann hier auch aus Segmenten reiner Elemente zusammengestellt werden. Der Gasstrom sorgt für eine ausreichende Durchmischung der Metallatome in der Hohlkatode. Dieser Umstand ist im Hinblick auf Kosten, Verfügbarkeit, Bearbeitbarkeit und thermischer Stabilität elementarer Metalle im Vergleich zu schmelzmetallurgisch oder durch Sinterverfahren hergestellten Mischtargets von Vorteil. Zusätzlich eröffnet die Segmentierung von Targets eine höhere Freiheit bei der Variation einzelner Legierungsbestandteile.

Ein alternativer Ansatz besteht darin, mehrere einfache GFS-Quellen simultan zu betreiben und auf das Substrat auszurichten (Co-Deposition). Dieser Ansatz wurde am Fraunhofer IST beispielsweise für die Herstellung von Nanokomposit-Schichten (vgl. Abschnitt 6) erfolgreich eingesetzt.

5 Erzeugung unterschiedlicher Schichtstrukturen

Die hohe Plasmadichte der Hohlkathodenglimmladung von bis zu 10^{14} cm^{-3} stellt einen Freiheitsgrad bereit, durch den die Anbindung und die kristalline Mikrostruktur gesputterter Schichten gezielt beeinflusst werden kann. Schichten, die ohne den Beschuss durch hochenergetische Argonionen hergestellt werden, erhalten eine stängelige Struktur, wie sie auch bei thermischen Aufdampfverfahren (z. B. Elektronenstrahlverdampfen) erzielt wird. Diese Struktur entsteht insbesondere bei Verfahren, bei denen die ankommenden Teilchen weitgehend thermalisiert sind, was beim Gasflusssputtern eine Folge des vergleichsweise hohen Arbeitsdruckes von ca. 0,1 bis 1 mbar ist. Derartige kolumnare Schichtstrukturen werden beispielsweise bei keramischen Wärmedämmschichten für Hochtemperaturanwendungen (z. B.

Gasturbinenschaufeln) benötigt, wo die Schicht die thermische Ausdehnung des metallischen Grundwerkstoffs tolerieren muss (Abb. 5).

Mit zunehmendem Ionenbeschuss, hervorgerufen durch eine negative Substratvorspannung, ändern sich Stängeldurchmesser und -form, gleichzeitig wird eine zunehmende Kompaktierung der Schichten erreicht (Abb. 6). Bei hohen Ionenenergien ähnelt die Struktur der mit Magnetron-Sputtern erzeugten Schichtstruktur, aber mit dem Vorteil deutlich höherer Depositionsraten. Kompakte bzw. dichte Schichten sind Voraussetzung für Verschleißschutz- und Barrierschichten, beispielsweise elektrische Isolationsschichten. Je nach elektrischer Leitfähigkeit und Dicke von Schichtsystem und Grundwerkstoff wird eine DC-, Puls-DC- oder Hochfrequenz-Biasspannung angelegt.

6 Erzeugung verschleißbarmer Oxidschichten (Nanokomposite)

Unter bestimmten Prozessbedingungen bilden sich beim Gasflusssputtern in der Gas-Plasma-Phase nanoskalige Oxidpartikel, d. h. Körner, die aus wenigen tausend Atomen bestehen. Werden solche Nanopartikel in eine amorphe Metallmatrix eingebettet, können sonst unvereinbare Eigenschaften wie keramische Härte und metallische Duktilität kombiniert werden. Die guten Verschleißseigenschaften eines solchen Gefüges kommen insbesondere dadurch zustande, dass Versetzungen an den Korngrenzen der Kristallite durch die amorphe Matrix nicht propagieren können. Solche Nanokompositsschichten sind zur Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen und finden insbesondere Anwendung in mechanisch und thermisch hochbelasteten Bauteilen, beispielsweise in der Automobilindustrie. Oxidische Verschleißschutzschichten haben den Vorteil, dass sie von Natur aus korrosionsresistent sind, und tatsächlich haben sich die Kompositsschichten als außergewöhnlich guter Verschleißschutz qualifiziert. Am Fraunhofer IST werden Nanokompositsschichten auf der Basis von Oxiden durch die Kombination zweier GFS-Quellen hergestellt. Dabei liefert eine im reaktiven Betrieb die keramische Phase (TiO_2 oder Al_2O_3), und die zweite die metallische Matrix (z. B. Cu oder W). Mittels GFS hergestellte TiO_2 :Cu-Schichten auf Stahl zeichnen sich durch

außergewöhnlich hohe Härte­werte ($H_{U,pl}$ bis 24 GPa) und geringe Verschleißkoeffizien­ten aus. Darüber hinaus wird eine sehr definierte und schmale Größenverteilungs­funktion der Oxidpartikel beobachtet [8].

7 Schlussfolgerung

Die Gasflusssputtertechnologie ist ein leistungsfähiger neuer PVD-Prozess, mit dem sehr hohe Depositionsraten realisiert werden können. Durch das Prinzip der Restgasverdrängung kann auf eine Hoch­vakuumumgebung verzichtet werden und es ergeben sich sehr kurze Pumpzeiten. Daher hat der Prozess ein besonderes Po­tenzial insbesondere für die wirtschaftliche Kurztaktbeschichtung in sehr kompakten Anlagen. Die Reinheit der Schichtzusam­mensetzung wird durch die Reinheit des Arbeitsgases und der Targetmaterialien si­chergestellt. Der Verzicht auf Hochva­kuumtechnik resultiert in einer preisgün­stigen Anlagentechnik. Durch die Gleich­strom-Anregung der Sputterquellen ist GFS ein sehr robuster und stabiler Prozess und garantiert eine hohe Reproduzierbarkeit. Die hohe Materialausnutzung durch den gleichmäßigen Targetabtrag und den ge­richteten Materialtransport ist nicht nur für hochpreisige Beschichtungsmaterialien vorteilhaft.

Gleichzeitig ist das Gasflusssputtern in vieler Hinsicht sehr flexibel in seinen Ein­satzmöglichkeiten. Die Beschichtungs­quellen lassen sich an die unterschied­lichsten Bauteilgeometrien anpassen, die Zusammensetzung und Struktur der mit GFS erzeugten Schichten sind weitgehend einstellbar. Damit erschließt sich ein großes Anwendungsfeld für den industriellen Einsatz.

Literatur

- [1] K. Ishii, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7, (1989), S. 256.
- [2] H. Koch, L. J. Friedrich, V. Hinkel, F. Ludwig, B. Politt, T. Schurig, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9, (1991), S. 2374.
- [3] T. Jung, A. Westphal, *Mat. Sci. Eng. A*, 140, (1991), S. 528.
- [4] T. Jung, A. Westphal, *Surf. Coat. Technol.*, 59, (1993), S. 171.
- [5] F. Paschen, *Ann. Phys., Lpz.*, 50, (1916), S. 901.
- [6] G. Schäfer, K. H. Schoenbach: Basic mecha­nisms contributing to the hollow cathode ef­fect. Physics and applications of pseudosparks. Plenum Press, New York, 1990, S. 55 - 76.
- [7] M. Höfer, A. Jung, T. Jung, H.-U. Kricheldorf, F. Schmidt; New DC sputter sources for the large scale deposition of oxide films. Society of Va­cuum Coaters; 43rd Annual Technical Confer­ence Proceedings, 2000.
- [8] M. Birkholz, U. Albers, T. Jung, *Surf. Coat. Technol.*, (2003), im Druck.

Autoren

Dr. *Thomas Jung*, Diplom-Physiker, Jahrgang 1952, ist seit 1991 Mitarbeiter der Fraunhofer-Gesellschaft und leitet die Gruppe Hohlkatoden-Verfahren am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST. Er ist Inhaber einer Vielzahl von Patenten zum Einsatz der Hohlka­tod­en-Glimmentladung für oberflächentechni­sche Prozesse.

Dr. *Kai Ortner*, Diplom-Physiker, ist Mitarbeiter der Gruppe Hohlkatoden-Verfahren mit den Schwerpunkten Gasflusssputtertechnik und Hochtemperatur-Schutzschichten.

Dr. *Mario Birkholz*, Diplom-Physiker, ist Mitar­beiter der Gruppe Hohlkatoden-Verfahren mit den Schwerpunkten Gasflusssputtertechnik und Nanokomposit-Schichten.

Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST, Bienroder Weg 54 E, 38108 Braunschweig, Germany