

Simultan betriebene Hohlkathodenentladungen zur Deposition von wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten in Sacklochgeometrien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Rafael Paul Gryga

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2023

Hauptreferent: Prof. Dr. Sven Ulrich

Korreferent: Prof. Dr. Martin Dienwiebel



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons
Namensnennung-Nicht kommerziell 4.0 International Lizenz (CC BY-NC 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Ein neuartiges Beschichtungsverfahren für die industrielle Anwendung zur simultanen Beschichtung von vier Sacklöchern mit einem Aspektverhältnis von $\gg 1$ mit amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten wird entwickelt und untersucht. Der Hohlkathodeneffekt wird ausgenutzt, um innerhalb der Kavitäten mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 27 mm Hohlkathodenentladungen zu betreiben. Zur Erzeugung der vier Hohlkathodenentladungen wird lediglich ein Netzteil verwendet. Durch die Hinzugabe von Reaktanten zur Hohlkathodenentladung lassen sich hohe Depositionsraten von bis zu 500 $\mu\text{m/h}$ erzielen.

Das Zündverhalten für die simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen wird ermittelt und ein Prozessfenster identifiziert. Ferner wird der Bereich, in dem ein stabiles Plasma erzeugt und verwendet werden kann, gefunden. Eine in-situ optische Emissionsspektroskopie wird verwendet, um die Prozesse in der Hohlkathodenentladung zu bestimmen. Es werden Hohlkathodenentladungen sowohl mit Argon als auch mit einem Reaktanten-Argon-Gasgemisch untersucht. Weiterhin werden an unterschiedlichen Positionen in der Hohlkathodenentladung optische Emissionsspektroskopie aufgenommen und die Mechanismen in der Hohlkathodenentladung diskutiert.

Zur Untersuchung der Schichteigenschaften werden Schichten mit verschiedenen Reaktanten (Methan, Acetylen, Butan und Tetramethylsilan) abgeschieden. Der Schichtaufbau wird mittels Raman-Spektroskopie untersucht und im Kontext mit den Ergebnissen der optischen Emissionsspektroskopie diskutiert. Es stellt sich heraus, dass mit dieser Technologie amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten mit Schichthärten zwischen 5 GPa und 20 GPa erzeugt werden können. Bedingt durch starke, lokale Unterschiede im Ionisierungsgrad und in den Ladungsträgern weisen die erzeugten Schichten inhomogene Schichtdicken und Schichteigenschaften auf. Die homogensten Schichten können mit dem Reaktanten Acetylen oder Tetramethylsilan hergestellt werden. Durch eine Prozessoptimierung kann die Homogenität der Beschichtung stark verbessert werden. Ein hoher Gasfluss und ein relativ geringer Ionisationsgrad wirken sich positiv auf die Homogenität sowohl der Schichtdicke als auch der Schichthärten aus.

Die simultane Beschichtung konnte erfolgreich nachgewiesen werden. Es zeigt sich jedoch, dass es Unterschiede im Plasmazustand der einzelnen Hohlkathodenentladungen gibt, die sich negativ auf die Homogenität der Schichteigenschaften auswirken. Die Nutzung eines Netzteils verursacht Unterschiede in der Lastimpedanz der einzelnen Entladungen. Durch ein geeignetes Anpassungsnetzwerk kann das Problem der Lastimpedanz gelöst werden.

Abstract

A new coating technology for industrial applications has been developed and tested. Four blind holes with an aspect ratio of $\gg 1$ can be coated simultaneously with an amorphous hydrogenated carbon film. For that, the hollow cathode effect is used to operate a hollow cathode discharge within the cavities with a diameter of 4 mm and a length of 27 mm. A single power supply is used to operate all four hollow cathode discharges. By inserting a precursor to the hollow cathode discharge high depositions rates up to 500 $\mu\text{m/h}$ can be achieved.

The ignition of the four hollow cathode discharges is investigated and a process area identified. Furthermore, the process area to sustain stable hollow cathode discharges is determined. In-situ optical emission spectroscopy is used to identify the processes in the hollow cathode discharges. Both argon discharges and discharges with a precursor argon mixture have been investigated. In addition, optical emission spectroscopy has been performed at different positions in the hollow cathode discharge and the plasma mechanism in the hollow cathode are discussed.

To investigate the film properties, amorphous carbon films are deposited by using different reactants (methane, acetylene, butane, tetramethylsilan). The film structure is investigated with Raman spectroscopy and the results are discussed in context of the measurement of the optical emission spectroscopy. It turns out, that this technology can be used to generate amorphous hydrogenated carbon films with a hardness of the coatings between 5 GPa and 20 GPa. Because of strong and local differences in the degree of ionization and charge carrier densities, the generated films have inhomogeneous film thicknesses and film properties. The most homogeneous films can be achieved by using the precursor acetylene or tetramethylsilan. By a process optimization the homogeneity of the films can be further improved. It shows that the most positive effect can be achieved by increasing the gas flow rate and a relative small ionization degree, which improves both the film thickness and the film hardness.

The simultaneous coating of in four blind holes could be demonstrated. It turns out, that there are differences in the plasma state of each hollow cathode, which results in further differences in the film properties. By the use of a single power supply, there are differences in the electric impedance in each hollow cathode discharges. however, a matchbox could solve the problem of the electrical impedance.

Danksagung

Ich möchte mich bei all denjenigen bedanken, die mich bei meinen Bemühungen und zum Gelingen meines Promotionsvorhabens unterstützt haben.

Besonders möchte ich mich bei Herrn apl. Prof. Dr. Sven Ulrich bedanken, der mein Promotionsvorhaben ermöglicht und mich durch den fachlichen Austausch immer auf neue Ideen gebracht hat. Durch sein Wesen konnte er auch in schwierigen Abschnitten der Arbeit stets auf den richtigen Pfad bringen. Darüber hinaus möchte ich mich bei Prof. Dr. rer. nat. Martin Dienwiebel für die Übernahme des Korreferats und das bekundete Interesse an meiner Arbeit bedanken.

Ich möchte mich auch bei meinen Bosch-Kollegen Dr. Matthias Müller und Klaus Boebel herzlichst bedanke, dass sie mir diese interessante Arbeit ermöglicht haben und bei der Umsetzung meiner Ideen mitgewirkt haben. Bei Patrick Hofmann und Dominik Tiedemann, dass der manchmal schwierige Weg gemeinsam deutlich einfach zu bewältigen war. Die spannenden und hilfreichen Diskussionen, welche häufig einen Blick über den Tellerrand ermöglicht haben, haben viel zum Erfolg der wissenschaftlichen Arbeit geführt.

Für die mentale Unterstützung, welche mich in herausfordernden Zeiten wieder angetrieben hat, möchte ich mich bei meiner Familie und Freunden bedanken. Ohne euch an meiner Seite wäre der Weg noch schwerer geworden.

Alle Personen haben in den letzten Jahren dazu beigetragen, dass ich wachsen und mich entwickeln konnte. Ich werde ich mich immer mit Freude und Stolz an diese Zeit erinnern.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	i
Abstract.....	ii
Danksagung.....	iv
Inhaltsverzeichnis.....	v
Symbolverzeichnis.....	ix
Abkürzungsverzeichnis.....	x
Eidesstattliche Versicherungen.....	xii
1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Niederdruck- und Niedertemperaturplasmen.....	3
2.1.1 Plasma.....	3
2.1.2 Plasmaerzeugung.....	5
2.1.3 Gasentladung.....	7
2.1.4 Plasmarandschicht.....	8
2.2 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung.....	11
2.3 Amorphe Kohlenwasserstoffschichten.....	12
2.3.1 Eigenschaften und Charakteristika.....	12
2.3.2 Wachstum von wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten.....	16
2.4 Die Hohlkathodenentladung.....	18
2.4.1 Charakteristiken der Hohlkathodenentladung.....	18
2.4.2 Hohlkathodeneffekt.....	19
3 Stand der Forschung.....	21
4 Zielsetzung.....	27
5 Methodik.....	29
5.1 Übersicht zum Ablauf der Arbeit.....	29
5.2 Beschichtungsexperimente.....	30
5.3 Probenpräparation.....	30
5.3.1 Versuchsdurchführung.....	30
5.4 Dünnschichtanalytik.....	31
5.4.1 Schichtdickenbestimmung mittels Reflektometrie.....	31
5.4.2 Härtebestimmung mit Mikro- und Nanoindentation.....	31
5.4.3 Raman-Spektroskopie zur Strukturaufklärung.....	33
5.4.4 Sekundärionenmassenspektroskopie zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung.....	34
5.5 Plasmadiagnostik.....	35
5.5.1 Strom-Spannung-Diagnostik.....	35
5.5.2 Passive Thermosonde.....	35
5.5.3 Optische Emissionsspektroskopie.....	36

6	Design der Innenbeschichtungsanlage.....	38
6.1	Konzeptionierung.....	38
6.2	Funktionsweise	39
6.3	Mechanische Komponenten	40
6.3.1	Aufbau	40
6.3.2	Gasverteilung.....	40
6.3.3	Bauteilhalterung.....	41
6.3.4	Hohlkathodengeometrie	42
6.4	Elektrische Komponenten	43
6.4.1	Spannungserzeugung.....	43
6.4.2	Monitoring von resultierenden elektrischen Strömen	44
6.4.3	Bestimmung des Sacklochdrucks.....	44
7	Untersuchungen.....	46
7.1	Wechselwirkungen simultan betriebener Hohlkathodenentladungen	46
7.1.1	Allgemeines.....	46
7.1.2	Plasmaintensität von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen.....	46
7.1.3	Plasmazündung von einzeln und simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen.....	48
7.1.4	Einfluss der Kapillarenposition auf simultan betriebene Hohlkathodenentladungen.....	50
7.2	Charakterisierung der Hohlkathodenentladungen	53
7.2.1	Einfluss von Prozessparametern auf Hohlkathodenentladungen.....	53
7.2.2	Energieeintrag der Hohlkathodenentladung in das Substrat	56
7.2.3	Plasmaätzen der Substratoberflächen	58
7.2.4	Plasmadichte bei unterschiedlichen Reaktanten/Argon Verhältnissen.....	60
7.2.5	Optische Emissionsspektroskopie von Argon-Hohlkathodenplasmen.....	61
7.2.6	Energieabhängigkeit von optischen Emissionsspektren.....	63
7.2.7	Druckabhängigkeit von optischen Emissionsspektren	65
7.2.8	Ortsspezifische optische Emissionsspektroskopie.....	67
7.2.9	Optische Emissionsspektroskopie von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen	70
7.2.10	Optische Emissionsspektroskopie von Argon-Kohlenwasserstoffplasmen	71
7.3	Amorphe mittels Hohlkathodenentladung abgeschiedene Kohlenstoffschichten.....	76
7.3.1	Allgemeines.....	76
7.3.2	Positionsabhängige Schichteigenschaften und Schichtaufbau	76
7.3.3	Einfluss der Kapillarenposition auf Schichtdicke und Schichthärte	79
7.3.4	Einfluss des Argongasflusses und des Drucks auf Schichteigenschaften.....	80
7.3.5	Einfluss des Reaktanten auf die Schichteigenschaften.....	82
7.3.6	Einfluss der Spannung auf die Schichteigenschaften.....	87
7.3.7	Depositionsraten	92
7.3.8	Einfluss von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen	94
8	Diskussion.....	97

8.1	Hohlkathodenentladung im Sackloch	97
8.1.1	Charakteristik der Entladung	97
8.1.2	Druckbereiche im Sackloch.....	99
8.1.3	Ionenenergien in der Hohlkathodenentladung	101
8.1.4	Stoffliche Zusammensetzung der Entladungen sowie Entladungszustände.....	103
8.1.5	Inhomogenität des Plasmas	104
8.1.6	Argon-Kohlenwasserstoff-Hohlkathodenentladungen.....	107
8.1.7	Fazit.....	109
8.2	Simultan betriebene Hohlkathodenentladungen.....	110
8.2.1	Intensitätsreduzierung.....	110
8.2.2	Abhängigkeiten der Hohlkathodenentladungen	111
8.2.3	Simultane Beschichtung.....	112
8.2.4	Fazit.....	112
8.3	Amorphe Kohlenstoffschichten	113
8.3.1	Schichtaufbau	113
8.3.2	Schichthomogenität	114
8.3.3	Wachstumsmechanismen	115
8.3.4	Fazit.....	117
9	Schlussfolgerungen	119
9.1	Optimierte Entladung für die Beschichtung	119
9.2	Optimierung der Schichteigenschaften	120
9.3	Monetäre Betrachtung	122
9.4	Fazit.....	123
10	Zusammenfassung.....	124
Anhang	127
Wissenschaftliche Beiträge	128
Literaturverzeichnis.....		129
Abbildungsverzeichnis		138
Tabellenverzeichnis.....		142

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit	Wert
d	Abstand, Durchmesser	mm	
\dot{T}_{heat}	Aufheizrate	K/s	
\dot{T}_{cool}	Abkühlrate	K/s	
N_A	Avogadro-Konstante	1/mol	6.02214E+23
k_B	Boltzmann-Konstante	J/K	1.38065E-23
λ_D	Debye-Länge	μm	
D_r	Depositionsrate	$\mu\text{m/h}$	
p	Druck	Pa	
D	Duty-Cycle	%	
h_c	Eindringtiefe	mm	
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	As/Vm	8.85419E-12
E	Elektrische Feldstärke	V/m	
e	Elementarladung	C	1.60218E-19
J	Energiedichte/Ionenstromdichte	W/cm ²	
E_{kin}	kinetische Energie	eV	
E_{mean}	dissipierte Energie	eV	
f	Frequenz	kHz	
ω_e, ω_I	Elektronenkreisfrequenz, Ionenkreisfrequenz	Hz	
v_e	Elektronengeschwindigkeit	m/s	
A_c, A_p	Fläche	mm ²	
E_{Grenz}	Grenzflächenenergie	eV	
H	Härte oder Vickers Härte	GPa, HV	
I_D	Intensität des D-Peaks		
I_G	Intensität des G-Peaks		
I	Strom	A	
i_e	Elektronenstrom	A	
i_i	Ionenstrom	A	
I_{Plasma}	Ionisationsgrad	%	
j	Teilchenflüsse		
f	Frequenz	Hz, kHz	
F	Kraft	mN	
L	Länge	mm	
P	Leistung	W	
λ	Mittlere freie Weglänge, Wellenlänge	μm	
λ_{e0}	λ von Elektronen bei Normaldruck	μm	
M	Mach-Zahl		
m_e, m_I	Elektronenmasse, Ionenmasse	kg	
τ_{ppd}	Puls-Pause-Dauer	μs	
Θ	Quellgasfluss, Bedeckung	sccm	
γ_{SE}	Sekundärelektronenkoeffizient		
U	Spannung	V	
p_{Stau}	Staudruck	mbar	
sccm	Standardkubikzentimeter	cm ³ /min	
E_{sub}	Sublimationsenergie	eV	
n_b	Brechungsindex		
n, n_i, n_e	Teilchendichte, Ionendichte, Elektronendichte	1/cm ³	
T_n, T_e, T_i	Temperatur von Neutralteilchen, Elektronen und Ionen	eV	
α	Erster Townsend-Koeffizient		
V_{HK}	Volumen, in dem der Hohlkathodeneffekt stattfinden kann	m ³	
C_p	Wärmekapazität	J/K	
x	Wasserstoffgehalt	at. %	

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
ArI	angeregtes Argon
ArII	ionisiertes Argon
a-C	amorphe Kohlenstoffschicht,
a-C:H	amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht
DC	Gleichspannung (engl.: direct current)
CVD	chemical vapor deposition (deutsch: chemische Gasphasenabscheidung)
DLC	diamond like carbon (deutsch: diamantartige Kohlenstoffschichten)
ECR	Elektron-Zyklotron-Resonanz (engl.: electron cyclotron resonance)
FWHM	Halbwertsbreite (engl.: full width at half maximum)
GE	Glimmentladung
HK	Hohlkathode
HKE	Hohlkathodenentladung
LSM	Laserscanning Mikroskop (deutsch: Laserrastermikroskop)
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
sb	simultan betrieben
ta-C	überwiegend tetraedrisch gebundene, amorphe Kohlenstoffschicht,
ta-C:H	Überwiegend tetraedrisch gebundene, wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschicht
TMS	Tetramethylsilan
PA-CVD	plasma assisted chemical vapor deposition (deutsch: plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung)
PE-CVD	plasma enhanced chemical vapor deposition (deutsch: plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung)
PSII	plasma source ion implantation (deutsch: Plasma-Immersionen-Ionenimplantation)
PTFE	Polytetrafluorethen
RF	Radiofrequenz

Eidesstattliche Versicherungen

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich und inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Stuttgart 02.10.2023

Rafael Gryga

Ort Datum

Unterschrift

Hiermit erkläre ich, dass keine Promotionsverfahren außerhalb der Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) weder anhängig sind noch erfolglos abgeschlossen wurden.

Stuttgart 02.10.2023

Rafael Gryga

Ort Datum

Unterschrift

1 Einleitung

Die Anforderungen hinsichtlich Leistungsfähigkeit, Effizienz und Lebensdauer von Maschinen, Autos, Flugzeugen, etc. steigen sukzessiv an [Bew14][Rob08]. Dadurch erhöht sich die Belastung der Kontaktflächen einzelner Komponenten, das häufig einen starken Verschleiß nach sich zieht bzw. sogar ein Bauteilversagen hervorruft. Darüber hinaus führen erhöhte Reibkräfte zu Entropie, welche die Effizienz von Reibkontakten einschränken. Die Ansprüche an belastete Oberflächen, um den steigenden Anforderungen gerecht zu werden, sind eine hohe Verschleißbeständigkeit sowie ein geringer Reibungskoeffizient. Daher stieg die Bedeutung der Beschichtung mit dünnen Schichten in der Vergangenheit deutlich an, um den Anforderungen gerecht zu werden [Bew09][Kol08]. Amorphe Kohlenstoffschichten (diamond like carbon, DLC) heben sich hierbei aufgrund der Kombination von hoher Härte und geringem Reibungskoeffizienten besonders hervor und werden deswegen in zahlreichen Industriebranchen eingesetzt [Bew09] [Tre05][Wei17]. Vor allem konnten sehr gute tribologische Eigenschaften ermittelt werden, wenn beide Kontaktflächen mit einer amorphen Kohlenstoffschicht beschichtet wurden. Diese Schichten werden meist durch die plasmaunterstützte physikalische Gasphasenabscheidung oder plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung aufgebracht. Beide Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass sich Schichten herstellen lassen, die eine gute Schichthaftung besitzen, und dass das Substrat geringen thermischen Belastungen bei Temperaturen unter 200°C ausgesetzt wird. Darüber hinaus werden dünne Schichten mit geringem Aufmaß appliziert, so dass bei endkonturgetreuen Geometrien mit engen Form- und Maßtoleranzen keine Nachbehandlung erforderlich ist. Nachteilig sind jedoch die hohen Investitionskosten für die komplexen Beschichtungsanlagen sowie die Beschichtungskosten aufgrund geringer Beschichtungsraten gegenüber anderen Verfahren [Bob10 S83]. Weitere Grenzen dieser Technologie werden durch die Geometrie der Substrate gesetzt. Bohrung, Sacklöcher oder Nuten mit Aspektverhältnissen » 1 sind schwer zu beschichten. Das Plasma kann zum einen nicht in die Hohlräume eindringen und zum anderen findet ein geringer Gas- bzw. Materialaustausch statt. Durch die üblichen Verfahren sind solche Hohlraumbeschichtungen nicht praktikabel und reduzieren das Anwendungsspektrum der verschleiß- und reibungsminimierenden Beschichtungssysteme erheblich. Insbesondere können Düsenkörper für Einspritzsysteme mit den herkömmlichen Beschichtungssystemen nicht beschichtet werden. Eine Beschichtung würde den Verschleiß an den Einspritzlöchern reduzieren, so dass eine konstante Einspritzmenge über die gesamte Lebensdauer gewährleistet werden könnte.

Einige Arbeitsgruppen haben das Problem gelöst, indem sie ein Plasma direkt in der Kavität zünden und so eine Beschichtung derselben ermöglichen [Lus09][Pot11][Bab14]. Wachtendorf leitet zudem über eine Kapillare die Gase direkt in die Kavität ein [Wac09]. Über die Verwendung des

Hohlkathodeneffekts kann ein hoher Ionisationsgrad des Plasmas erzielt werden, so dass hohe Beschichtungsraten möglich sind. Hoffmann beschreibt eine ähnliche Quelle, mit der zudem Sacklöcher beschichtet werden können [Hof16]. Benkenstein setzte diese Arbeit fort und hat amorphe Kohlenstoffschichten mit guten Eigenschaften innerhalb des Sacklochs gezielt abgeschieden [Ben19]. Diese Untersuchungen an kapazitiv gekoppelten Hohlkathodenplasmaquellen zur Deposition von amorphen Kohlenstoffschichten fanden jedoch im Labormaßstab statt und sind für die industrielle Anwendung nicht praktikabel. Eine wirtschaftliche Nutzung dieser Technologie setzt eine Reduzierung der Taktzeit voraus, weshalb diese Technologie vom Laborstadium in ein industrielles Stadium übertragen werden muss. Die Betrachtung der Optimierungsmöglichkeiten zeigt, dass eine simultane Beschichtung von mehreren Komponenten gleichzeitig das höchste Potential besitzt, um in der Industrie angewendet zu werden. Kostenintensive Anlagenkomponenten, wie zum Beispiel Spannungsversorgung, Rezipient oder Pumpstand, werden bei diesem Konzept nicht dupliziert, es wird lediglich die Anzahl der zu beschichteten Bauteile erhöht.

Dieses neue Konzept wird in dieser Arbeit entwickelt, erfolgreich umgesetzt und auf seine Einsatzmöglichkeiten hin untersucht. Gleichzeitig werden Untersuchungen zur Hohlkathodenentladung durchgeführt, um das physikalische Verständnis dieser Entladungsform zu erweitern und auf die Prozessauslegung zu übertragen. Darüber hinaus werden wasserstoffhaltige, amorphe Kohlenwasserstoffschichten durch die Verwendung unterschiedlicher Reaktanten abgeschieden, ihre Schichteigenschaften und Schichtaufbau ermittelt und daraus die Wachstumsmechanismen dieser Schichten in der Hohlkathodenentladung abgeleitet. Abschließend werden die Grenzen und Möglichkeiten dieser Technologie bewertet und in einen wirtschaftlichen Kontext gesetzt, um eine Bewertung für die industrielle Anwendung zu ermöglichen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Niederdruck- und Niedertemperaturplasmen

2.1.1 Plasma

Gase, die durch Stossprozesse auch positive und negative Ladungsträger enthalten, nach außen quasineutral sind und ein kollektives Verhalten aufweisen, werden als Plasmen bezeichnet. Aufgrund der freien Ladungsträger ist das Plasma elektrisch leitfähig, wechselwirkt mit magnetischen Feldern, schirmt elektrische Felder durch die Ausbildung entgegengesetzter Raumladungszonen ab [Bla10 S.51] und wird wegen der veränderten Natur des Gases auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet.

Plasmen, bei denen die Elektronentemperatur T_e deutlich höher ist als die Ionentemperatur, werden als Ungleichgewichtsplasmen bezeichnet. Verglichen zu Gleichgewichtsplasmen beträgt die Ionen- und Neutralteilchentemperatur, T_i und T_n nur einige hundert Grad Celsius und die Elektronentemperatur, T_e , einige 10.000 K, weshalb dieses Plasma in der Industrie zahlreiche Anwendungen findet. Diese Ungleichgewichtsplasmen werden im Vakuum erzeugt und werden häufig auch als Niedertemperatur- und Niederdruckplasmen bezeichnet. Es gelten folgende Zusammenhänge¹:

$$n_e = n_i \text{ und } T_e > T_i \approx T_n \quad (1),$$

wobei n_e die Elektronendichte und n_i die Ionendichte sind.

Die Wahrscheinlichkeit für Stoßprozesse, durch die geladene Teilchen Energie verlieren, ist aufgrund des geringen Drucks gering. Ferner wird wegen des hohen Massenunterschieds bei elastischen Stößen nur wenig Energie von den Elektronen auf die Atome oder die Ionen übertragen [Fra09 S.46][Arz72 S.14][Cha80 S.51]. Die Ionentemperatur liegt nur wenig über der Raumtemperatur, so dass man bei einem Niedertemperaturplasma davon ausgehen kann, dass die Elektronen aufgrund ihrer höheren Mobilität den größten Einfluss auf die Temperatur des Plasmas besitzen. Wird der Druck erhöht, steigt die Anzahl an Stößen von Elektronen und schweren Teilchen und die Ionen- und Neutralteilchentemperatur steigt dramatisch an. Der Temperaturunterschied der Ionen und der Elektronen ist der Hauptunterschied zwischen einem Niederdruck- und einem Hochdruckplasmen. Hochdruckplasmen beginnen ab einem Druck von 1 bar (10^5 Pa)[Fra09 S.48].

In Plasmen induzieren die geladenen Teilchen elektromagnetische Felder, die zu Wechselwirkungen mit anderen geladenen Teilchen führen. Dies führt zu einem kollektiven Verhalten der Ladungsträger. [Str11][DIN1326][Bla10]. Es wird hierbei zwischen drei Feldern unterschieden, welche die Eigenschaften des Plasmas verändern können: das Mikrofild, das ambipolare Feld und das Feld der Randschicht. Statistische Prozesse führen zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Ladungsträger, so

¹ Ladungsträgerdichte = Plasmadichte = Ionendichte = Elektronendichte

dass sich eine lokale Raumladung mit Mikrofeldern herausbildet. Bei dieser mikroskopischen Betrachtung wird die Quasineutralität nicht eingehalten. Für die Erfüllung der Quasineutralität muss die potentielle Energie des Plasmariums die kinetische Energie infolge von Wärme übersteigen [Arz72 S.16]. Dieses Kriterium wird bei Niederdruckplasmen erst dann erfüllt, wenn der Plasmaraum einen Vielfaches der Debye-Länge λ_D entspricht [Kauf13][Fra09 S.51].

$$\lambda_D \approx \lambda_{De} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}} \quad (2)$$

Dabei sind λ_{De} die Debye-Länge von Elektronen, ε_0 die elektrische Feldkonstante, k_B die Boltzmann-Konstante, T_e die Elektronentemperatur in Kelvin, e die Elementarladung und n_e die Elektronendichte. Die Debye-Länge beschreibt eine Abschirmlänge, auf welcher das Potential eines Mikrofeldes um den Faktor $1/e$ -fach abfällt [Fra09]. Erst ab der Erfüllung dieses Kriteriums kann von einem Plasma gesprochen werden. Für eine Elektronentemperatur von 1 eV und Drücken von 1 bzw. 60 mbar ergeben sich für die Hohlkathodenentladung eine Debye-Länge von 15 μm bzw. 2 μm . Die ambipolaren Felder bilden sich durch Gradienten in der Plasmadichte. Zur Einhaltung der Quasineutralität werden dadurch Ionen und Elektronen beschleunigt bzw. abgebremst. Ferner bilden sich Felder am Übergang vom Plasma zu einer Oberfläche aus. Diese spielen für Beschichtungsprozesse eine große Rolle und werden im Kapitel Randschicht gesondert besprochen.

Die zuvor beschriebene dynamische statistische Verteilung der Ladungsträger führt zu einer ständigen Änderung von lokalen Raumladungszonen. Diese Plasmaschwingungen werden durch die Plasmafrequenz beschrieben und können sowohl durch Elektronenschwingungen als auch durch Ionenschwingungen erzeugt werden. Diese Schwingungen werden durch

$$\omega_e = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}} \text{ und } \omega_I = \sqrt{\frac{n_I e^2}{\varepsilon_0 m_I}} \quad (3)$$

charakterisiert, wobei ω_e die Elektronenkreisfrequenz und ω_I die Ionenkreisfrequenz sind [Smi15]. In elektromagnetischen Wechselfeldern kann der Effekt verwendet werden, um die Elektronenbewegung von den Ionenbewegungen zu entkoppeln. Im MHz-Bereich können beispielsweise Ionen auf Grund ihrer Massenträgheit dem Signal nicht folgen, Elektronen hingegen schon.

Plasmen erreichen abhängig von der Anzahl und Energie der Ladungsträger verschiedene Zustände, die unterschiedliche Eigenschaften besitzen und die Vielzahl der Anwendungsmöglichkeiten eines Plasmas ausmachen. Für die Beschreibung von Plasmen sind der Ionisationsgrad oder die Ladungsträgerdichte und die Plasmatemperatur, die überwiegend durch die Elektronentemperatur bestimmt wird, wichtige Parameter. Der Ionisationsgrad I_{Plasma} gibt Aufschluss über die Anzahl der Ionen im Verhältnis zur Gesamtteilchenzahl [Bla10 S.52]:

$$I_{\text{Plasma}} = \frac{n_i}{n_n + n_i} \quad (4)$$

Der Ionisationsgrad ist normalerweise bei technischen Plasmen gering und liegt im Bereich von 10^{-6} bis 0,1. Bei der Hohlkathodenentladung hingegen können Ionisationsgrade erzielt werden, die ein Vielfaches größer sind [Muh15]. Die Elektronentemperatur beschreibt die kinetische Energie der Elektronen und beeinflusst den Ionisationsgrad (Saha-Gleichung), die Verteilung der Teilchengeschwindigkeit (Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung), die Besetzung der Energieniveaus von Atomen und Ionen (Boltzmann-Verteilung) und die spektrale Verteilung der elektromagnetischen Strahlungsenergie (Planck-Verteilung für Hohlraumstrahlung). Sie wird beschrieben mit

$$T_e = \frac{E_e}{k_B} = \frac{m_e v_e^2}{2k_B} \quad (5)$$

, wobei m_e die Elektronenmasse und v_e die Elektronengeschwindigkeit sind. In Hohlkathodenentladungen liegen die Elektronentemperaturen üblicherweise im Bereich zwischen 1 eV und 10 eV [Muh15 S177].

2.1.2 Plasmaerzeugung

In der kapazitiv gekoppelten Plasmaerzeugung werden Elektronen durch das angelegte elektromagnetische Feld beschleunigt, so dass sie durch unelastische Stöße Neutralteilchen ionisieren können. Weitere Elektronen werden freigesetzt und können nach Erreichen der Ionisationsenergie wieder zur Ionisation von Neutralteilchen beitragen. Dieser Lawineneffekt wird durch den ersten Townsend-Koeffizienten α beschrieben [Str11][Fra09].

$$\alpha = \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dx} = \frac{1}{\lambda_{e0}^*} \frac{p}{p_{norm}} \exp\left\{-\frac{U_{ion}}{\lambda_{e0}^* E_0} \frac{p}{p_{norm}}\right\} \quad (6),$$

wobei λ_{e0}^* für die mittlere freie Weglänge bei Normaldruck steht. Der ersten Townsend-Koeffizient steht für die relative Zahl der pro Streckeneinheit durch Ionisation entstandenen Elektronen und hängt von der Art des Gases, dem Druck und der elektrischen Feldstärke ab [zit. [Str11 S.282]]. Diese qualitative Betrachtung des Townsend-Koeffizienten wurde in experimentellen Betrachtungen quantitativ untersucht und kann in der Form

$$\frac{\alpha}{p} = C_1 \exp\left(-C_2 \frac{p}{E}\right) \quad (7)$$

beschrieben werden. C_1 und C_2 sind hierbei experimentell bestimmte Konstanten, die von dem verwendeten Gas abhängen. Für Argon können die Werte 16 mPa^{-1} für C_1 und 239 V/mPa für C_2 verwendet werden [Str11 S.308]. Durch Rekombination und Diffusion an den Wänden werden freie Elektronen vernichtet. Entladungen, die durch α -Prozesse erzeugt werden, können dadurch erlöschen und werden dann als unselbstständige Entladungen bezeichnet. Für eine selbständige Entladungsform ist die Erzeugung von weiteren Ladungsträgern durch Photoemission und Sekundärelektronen durch

Ionenstöße an der Kathode notwendig. Die Sekundärelektronen-Erzeugung wird über den zweiten Townsend-Koeffizienten γ_{SE} beschrieben. Er gibt an, wie viele Elektronen durch Ionen im Mittel herausgeschlagen werden und liegt im System Argon-Eisen bei $\sim 0,1$. Das Plasma ist erst dann stabil, wenn die Erzeugungsrate der Ladungsträger mindestens der Verlustrate dieser entspricht [Cha80]. Ist dies der Fall, kann die Zündspannung mit Hilfe der Formel

$$U_t = \frac{C_2 p d}{\ln(p d) + \ln\left(\frac{C_1}{\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_{SE}}\right)}\right)} \quad (8)$$

ermittelt werden. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Zündspannung, dem Druck p und dem Kathodenabstand d . Dieser Zusammenhang wird häufig in Form eines Graphen dargestellt und als Paschen-Kurve bezeichnet. Sie zeigt einen charakteristischen Verlauf und besitzt bei gewissen pd -Werten ein Paschen-Optimum, bei dem die geringste Spannung notwendig ist, um ein Plasma zu zünden. Betrachtet man hingegen keinen Plattenkondensator, sondern eine Hohlkathodenentladung, kommen weitere Betrachtungsaspekte hinzu. In der Hohlkathodenentladung werden Plasma-Wandverluste reduziert und Elektronen werden von den negativ geladenen Oberflächen abgestoßen. Diese führen vermehrt zur Ionisation [Eic13], so dass mehr geladene Teilchen zur Entladung beitragen. Werden diese Aspekte analog zur Herleitung der Paschenkurve für Plattenkondensatoren mit einbezogen, erhält man eine Paschen-Kurve für eine eindimensionale Hohlkathodenentladung, wie in Abbildung 1 dargestellt. Die Paschen-Kurve der Hohlkathodenentladung besitzt einen ähnlichen Verlauf zu der der Glimmentladung, jedoch verschiebt sich die Zündspannung aufgrund der oben beschriebenen zusätzlichen Aspekte zu niedrigeren Werten hin.

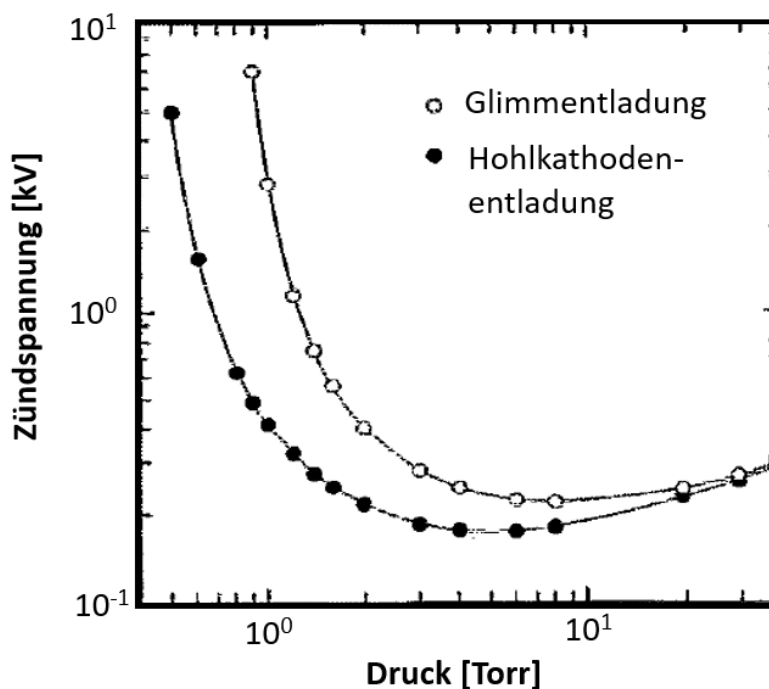


Abbildung 1: Paschen-Kurve einer eindimensionalen Hohlkathodenentladung und einer Glimmentladung in Helium [Eic93]

2.1.3 Gasentladung

Technische Plasmen werden durch Energiezufuhr erzeugt und erhalten. Handelt es sich hierbei um ein elektromagnetisches Feld, so spricht man von einer Gasentladung [Bla10 S.48]. Durch das elektromagnetische Feld beschleunigte Ladungsträger können ihre Energie bzw. Teile ihrer Energie durch unelastische Stöße abgeben. Die Wahrscheinlichkeit für Stoßprozesse ist abhängig von der Geschwindigkeit bzw. Energie der Ladungsträger sowie der Größe der Ladungsträger und wird als Wirkungsquerschnitt beschrieben. Die Energieübertragung durch unelastische Stöße kann zu Anregungsprozessen, Ionisation und Dissoziation führen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron ein Argonatom ionisiert ist bei einer Elektronenenergie von 100 eV am höchsten [Cha80 S29]. Für Argon beträgt die minimale Anregungsenergie 11,56 eV, was zu dem gascharakteristischen Leuchten führt [Cha80 S.31].

Damit die Ladungsträger für die Ionisationsprozesse ausreichend kinetische Energie erhalten können, müssen sie eine bestimmte Strecke ohne Stoß, bei dem sie ihre Energie verlieren würden, zurücklegen. Diese stoßfreie Strecke wird als mittlere freie Weglänge λ bezeichnet [Cha80 S.11]:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi (r_1 + r_2)^2 p} \quad (9)$$

Hierbei stellen d den Durchmesser und r den Radius von Gasmolekülen oder Gasatomen dar. Die mittlere freie Weglänge verkürzt sich mit der Teilchenzahl n , also gemäß der Zustandsgleichung des idealen Gases auch mit steigendem Druck und sinkender Temperatur. Ferner verkürzt sich der Weg, den die Elektronen zurücklegen müssen, um ionisieren zu können, mit steigender elektromagnetischer Feldstärke, da sie schneller die benötigte Ionisationsenergie erreichen können. Für 10 mbar und ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von 40 μm für Elektronen und 10 μm für Ionen.

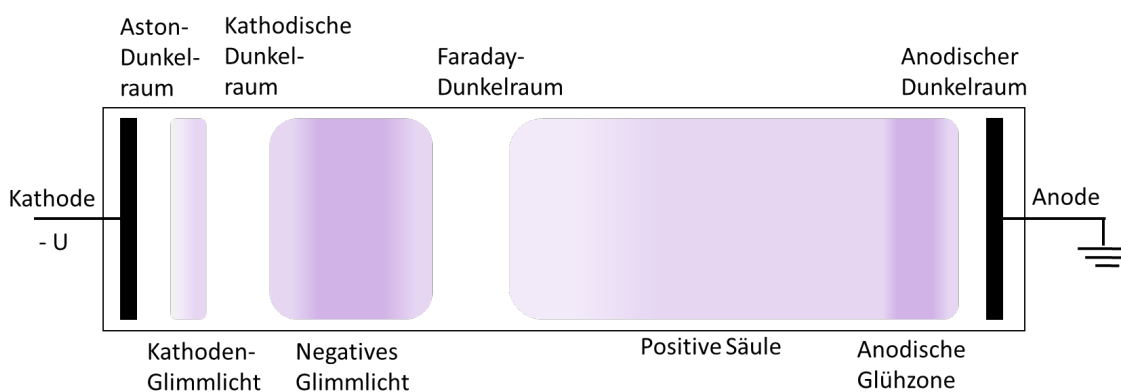


Abbildung 2: Aufbau zur Erzeugung einer Gleichspannungsentladung in einem Glaszylinder (nach [Str1 Abb. 9.2])

Bei bestimmtem Druck und Elektrodenabstand bilden sich in Plattenkondensatoren infolge von Teilchenbeschleunigung und Stoßprozessen und den daraus resultierenden Elektronen- und Ionenströmen Abschirmungseffekte des elektrischen Feldes, die zu charakteristischen

Raumladungszonen (Abbildung 2) führen. Diese Raumladungszonen besitzen unterschiedliche Elektronen- bzw. Ionendichten, wodurch die Plasmapotentiale und somit die kinetische Energie der Ladungsträger variieren.

An der Kathode ist ein schwach leuchtender Bereich zu erkennen: der Aston-Dunkelraum. Hier finden aufgrund der geringen Energie der Ladungsträger nur wenige Anregungs- und Ionisationsprozesse statt. Im Kathoden-Glimmlicht hingegen besitzen die Ladungsträger (überwiegend Elektronen) ausreichend Energie für Anregungsprozesse und ein Leuchten ist dann zu erkennen. Im Kathoden-Dunkelraum besitzen die Elektronen zu wenig Energie für Ionisations- und Anregungsprozesse. Erst im negativen Glimmlicht konnten die die Elektronen ausreichend Energie aufnehmen, um Ionisationsprozesse zu ermöglichen. Hier entstehen neue Ladungsträger, die wiederum neue Ladungsträger erzeugen können. Dieser Lawineneffekt intensiviert den Ionisationsgrad in diesem Plasmaraum und führt zudem zu einem sehr intensiven Leuchten. Von hier aus werden die entstandenen Ionen zur Kathode und die Elektronen zur Anode beschleunigt. Aufgrund der Ionen wird das Plasmapotential in Richtung Kathode immer positiver. Da die Elektronen, die in Richtung der Anode beschleunigt werden, ihre Energie in negativen Glimmlicht verloren haben, besitzen sie zu wenig Energie für unelastische Stoßprozesse und es bildet sich der Faraday-Dunkelraum. Sobald sich ein Gleichgewicht zwischen Beschleunigung und Abbremsung über alle Elektronen erreicht wird, entsteht die positive Säule, die schwach leuchtet und einen positiven Ladungsüberschuss besitzt. An der Anode baut sich ein starkes elektromagnetisches Feld auf, das die Elektronen zur Ionisationsenergie beschleunigen kann, die anodische Glühzone. Hier werden die Ionen erzeugt, die für das positive Potential in der positiven Glimmsäule verantwortlich sind. Im anodischen Dunkelraum haben die Elektronen zu wenig Energie für unelastische Stöße, so dass kein Leuchten zu erkennen ist [Fra09][Str11 S.281][Bla10 S.66]. Für Beschichtungsprozesse ist der Bereich bis zum negativen Glimmlicht essentiell, da hier zum einen die größte Beschleunigung stattfindet und zum anderen der Lawineneffekt zur Vervielfältigung der Ladungsträger beiträgt.

2.1.4 Plasmarandschicht

In Niedertemperaturplasmen besitzen Elektronen eine höhere Temperatur als Ionen und somit auch eine höhere Geschwindigkeit. Zudem erreichen die Elektronen durch den Beschleunigungsprozess aufgrund der viel geringeren Masse eine höhere Geschwindigkeit. So erreichen deutlich mehr Elektronen die Oberfläche und bilden bei einer nicht geerdeten Oberfläche ein negatives Potential aus, das weiteren Verlust von Elektronen entgegenwirkt [Bla10 S.56][Cha80 S.53]. Zwischen dem Oberflächenpotential und dem Plasma entsteht ein elektrisches Feld über die Plasmarandschicht. Positiv geladene Ionen werden entlang der Feldlinien in Richtung der Oberfläche beschleunigt und Elektronen in die entgegengesetzte Richtung.

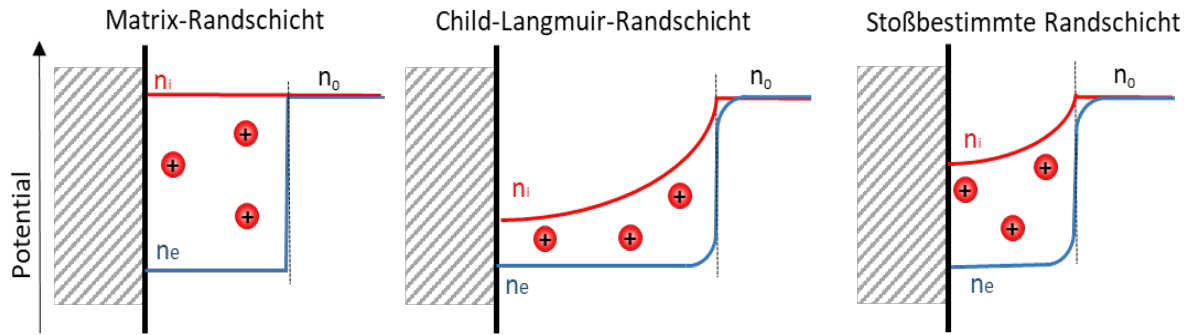


Abbildung 3: Schematische Verläufe von Ladungsträgerdichten unterschiedlicher Plasmarandschichten (nach [Bla10 S.59])

Durch eine negative Spannung an der Oberfläche wird das Oberflächenpotential beeinflusst und die Ionengeschwindigkeit bzw. Geschwindigkeit von Sekundärelektronen kann gezielt gesteuert werden. [Bla10 S.58]. Dies ist für die plasmaunterstützte Beschichtung ein essentieller Parameter und muss daher genauer betrachtet werden.

Im Fall von negativen Hochspannungspulsen verlassen aufgrund ihrer geringen Masse alle Elektronen die Plasmarandschicht, so dass die trägeren Ionen eine positive Raumladung erzeugen [Bla10 S.59]. Diese Plasmarandschicht wird als Matrix-Randschicht bezeichnet (Abbildung 3). Die Randschichtdicke s_{Matrix} kann beschrieben werden durch:

$$s_{Matrix} = \left(\frac{2\epsilon_0 U}{en}\right)^{1/2} = \lambda_D \left(\frac{2eU}{k_B T_e}\right)^{1/2} \quad (10)$$

Werden neben den Elektronen auch die Ionen beschleunigt, zeigt sich ein Abfall der Ionendichte in Richtung der Wand, der zu einem fallenden Potential führt. Die Ionendichte nimmt mit steigender Beschleunigung der Ionen ab. Diese Randschicht wird als Child-Langmuir-Schicht bezeichnet. Diese ist größer als die Matrix-Randschicht, da durch die graduelle Ionendichte für die gleiche Ladungsmenge ein größeres Volumen benötigt wird. Die Randschichtdicke $s_{Child-Langmuir}$ lässt sich mit

$$s_{Child-Langmuir} = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left(\frac{2eU}{k_B T_e}\right)^{3/4} \quad (11)$$

ermitteln. Die Randschichtdicke nimmt mit steigender Spannung zu, mit steigender Elektronendichte, Elektronentemperatur und Druck jedoch ab [Bla10 S61]. Die Ladungsträgerdichteverläufe sind in Abbildung 3 qualitativ dargestellt.

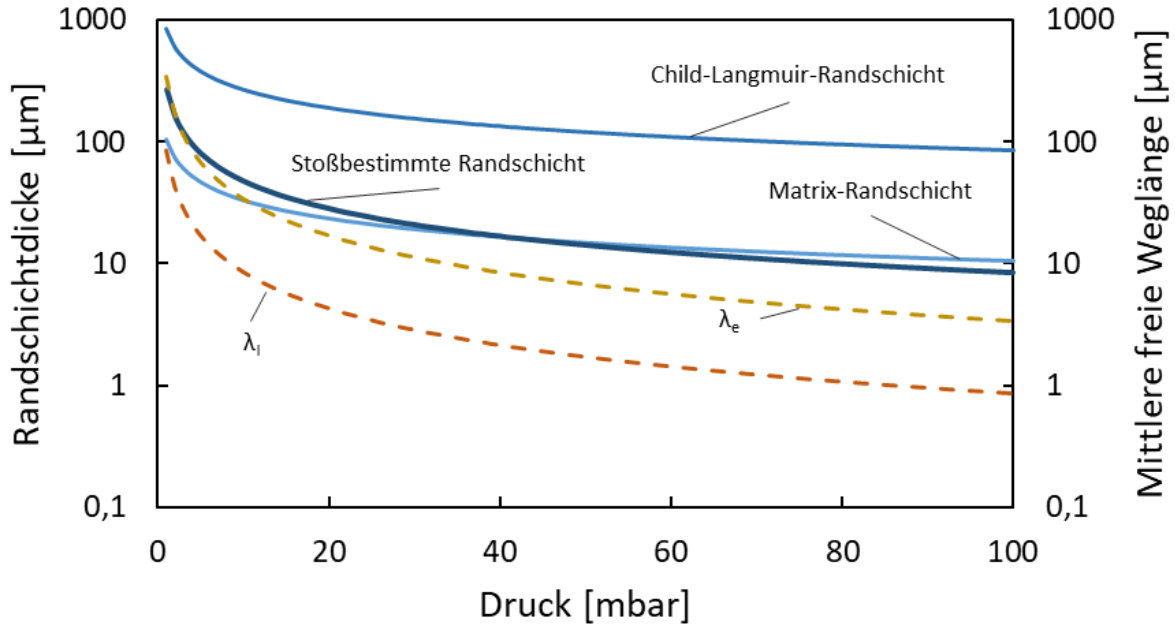


Abbildung 4: Kalkulierte mittlere freie Weglängen und Plasmarandschichtdicken für eine Spannung von 280 V, T_e von 0,9 eV und einem angenommenen Ionisationsgrad von 2% bei unterschiedlichem Druck. In diesem Druckbereich ist die mittlere freie Weglänge kleiner als die Plasmarandschichtdicken, was auf eine Stoßbestimmte Randschicht hindeutet-

Die vorherigen Betrachtungen der Randschicht gehen davon aus, dass Ionen stoßfrei durch die Randschicht gelangen können und sich ihre Geschwindigkeit kontinuierlich erhöht. Mit zunehmendem Druck sind Stöße mit Neutralteilchen nicht mehr vernachlässigbar und man muss eine stoßbestimmte Randschicht betrachten. Der Zusammenhang ist analog zur Child-Langmuir-Randschicht. Die Geschwindigkeit der Ionen ist nun durch die Stoßfrequenz im elektrischen Feld der Randschicht gegeben [Bla10 S.62]. Bei relativ kleinem Druck und großer freier Weglänge ist die Stoßfrequenz durch die Driftgeschwindigkeit im Feld beeinflusst und bei relativ großem Druck durch die thermische Geschwindigkeit. Das hier verwendete System stellt den ersten Fall dar und die stoßbestimmte Plasmarandschichtdicke ist zur Child-Langmuir-Randschichtsdicke um den Faktor $(\lambda_i/s_{\text{Child-Langmuir}})^{1/2}$ verringert [Bla10 S.60]. In Abbildung 4 sind die unterschiedlichen Randschichtdicken und mittleren freien Weglängen der geladenen Teilchen für das hier verwendete System in Abhängigkeit des Drucks dargestellt. Die mittlere freie Weglänge der Ionen ist geringer als die Randschichtdicke. Die beschleunigten Ionen verlieren durch Stöße in der Randschicht Energie. Die Elektronen hingegen besitzen aufgrund ihres geringeren Wirkungsquerschnitts eine höhere mittlere freie Weglänge und diese ist bei geringerem Druck größer als die Randschichtdicke. Bei höherem Druck hingegen verlieren auch die Elektronen in der Randschicht durch Stöße Energie, was gegebenenfalls zu Instabilitäten in der Entladung führen kann.

2.2 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition: CVD) ist ein Verfahren zur Schichtbildung, bei dem das Beschichtungsmaterial (Reaktanten) dem Substrat gasförmig zugetragen wird. Der Reaktant wird oberflächennah durch Energiezufuhr für chemische Reaktionen aktiviert und eine Schicht scheidet sich auf der Oberfläche ab. Für den Energieeintrag eignen sich unterschiedliche Verfahren, welche die Untergruppen dieser Prozesse bilden [Lie05 S.621][Bla10 S.322]. Der Energieeintrag kann entweder durch thermische Energie (Heizung), Stoßenergie (Plasma) oder Photonenenergie (Laser) erfolgen. Wird ein Plasma als Energiequelle verwendet, ändert sich die Nomenklatur zu „plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung“ (plasma-assisted chemical vapor deposition: PA-CVD oder: plasma-enhanced chemical vapor deposition: PE-CVD).

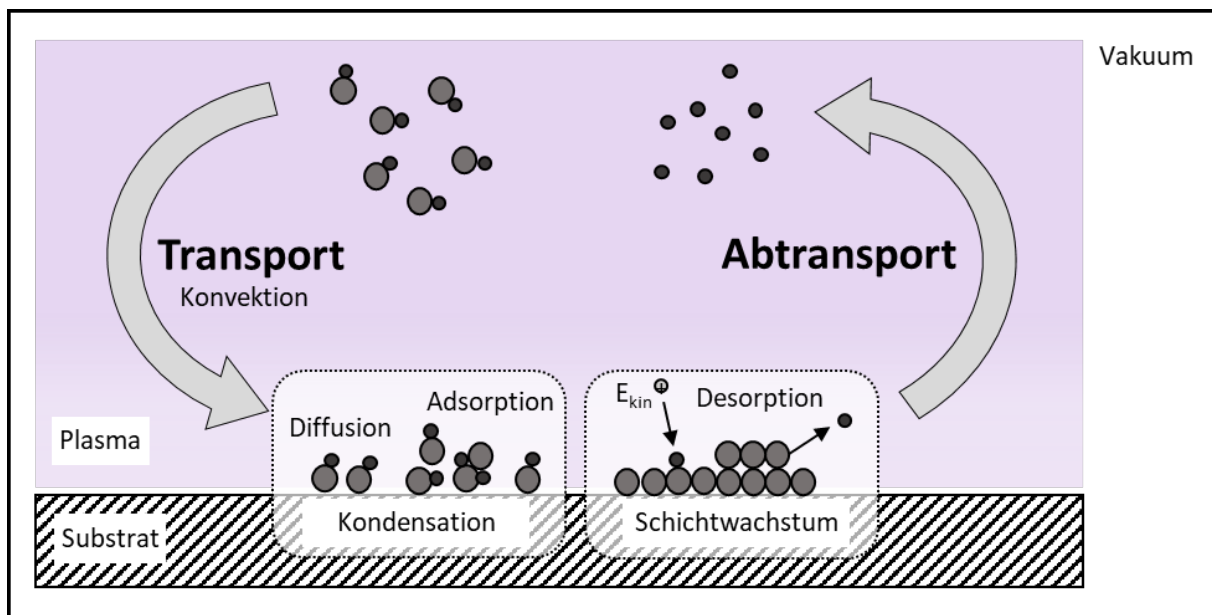


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Abscheidung von Schichten mittels plasmaunterstützter Gasphasenabscheidung

Beim PA-CVD Verfahren kann die Oberfläche durch Ionenbeschuss gereinigt werden. Rekontaminationen sind dann durch das notwendige Vakuum stark reduziert, so dass es bei der anschließenden Schichtbildung zu festen atomaren Bindungen mit dem Substratmaterial kommt. Der Energieeintrag in das Substrat ist bei diesen Verfahren relativ gering, so dass auch temperaturempfindliche Substrate beschichtet werden können. Zudem lassen sich Geometrien mit Kanten, Vertiefungen, Bohrungen, etc. beschichten. Die Kontur wird sehr gut gewahrt und häufig wird keine Nachbearbeitung der Oberfläche benötigt [Fre05 S.134][Coy01 S.63]. Die Grenzen hierbei werden jedoch vom Plasmarand und dem Gasaustausch gesetzt, so dass Bohrungen mit einem Aspektverhältnis > 1 mit herkömmlichen PA-CVD-Verfahren nur begrenzt beschichtet werden können.

Die Abscheidung von Schichten mittels PA-CVD ist ein komplexer Prozess, bei dem die Zusammensetzung der Schicht und die Schichteigenschaften gezielt durch die Prozessparameter

gesteuert werden können. Einflussfaktoren sind der Druck, der Partialdruck des Reaktanten, die Art des Reaktanten, die Temperatur (Substrat- und Depositionstemperatur), die Beschichtungszeit, die Substratgeometrie und der Gasfluss [Cho01 S.90] Alle Parameter müssen aufeinander abgestimmt sein, um die gewünschten Schichteigenschaften für die jeweilige Anwendung zu erhalten. Die chemische Gasphasenabscheidung kann in folgende Hauptschritte unterteilt werden (Abbildung 5) [Fre95 S.135][Bla10 S.323]:

1. Transportphase
2. Adsorption
3. Schichtwachstum
4. Abtransportphase

In der Transportphase werden die Reagenzien durch Diffusions- und Konvektionsprozesse an die Oberfläche gebracht und können an der Oberfläche adsorbieren. Durch einen Energieeintrag finden weitere Vorgänge statt: chemische Reaktionen, Oberflächendiffusion, Keimbildung und Keimwachstum, Einbau in die Kristallstruktur und Schichtwachstum. Nicht gebundene Atome und Moleküle desorbieren und werden durch den Absaugstrom abtransportiert [Bla10 S.323]. Die Reaktionskinetik bei der Schichtbildung ist zum einen von der Reaktionsgeschwindigkeit (Depositionsrate), die überwiegend durch die Ionendichte und die Beschleunigungsspannung bestimmt wird, begrenzt. Zum anderen wird sie von der Zufuhr des Reaktanten zur Oberfläche, das durch den Partialdruck des Reaktanten und die Substratgeometrie beeinflusst wird, eingeschränkt. Man spricht dabei von der reaktionsbegrenzten bzw. diffusionsbegrenzten Abscheidung [Bla10 S.325]

2.3 Amorphe Kohlenwasserstoffschichten

2.3.1 Eigenschaften und Charakteristika

Unter den Hartstoffschichten haben sich die Kohlenstoffschichten (häufig auch: diamond-like carbon, DLC) aufgrund ihrer guten tribologischen Eigenschaften in der Industrie etabliert. Diese Schichtgruppe besitzt für tribologische Anwendungen aufgrund ihrer hohen Härte, ihrer chemischen Resistenz, ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit sowie geringen Reibwerten eine sehr gute Kombination von Eigenschaften, die einer Vielzahl von Verschleißmechanismen entgegenwirken kann [Cho01 S.114][Kol08] [Bla10 S.344][Bew14][Rob02]. Sie finden industrielle Anwendungen auf Gläsern, Festplatten, automobilen Bauteilen, biomedizinischen Komponenten und mikroelektronischen Bauteilen [Rob02][Bew09][Tre05][Wei17]. Die große Bandbreite an Eigenschaften von Kohlenstoffschichten resultiert dabei aus der großen Varianz von strukturellen Zusammensetzungsmöglichkeiten, die sich mit unterschiedlichen Beschichtungstechnologien erzeugen lassen. In Tabelle 1 sind einige Kohlenstoffschichten in ihren Eigenschaften und Zusammensetzungen zur Übersicht aufgeführt.

**Tabelle 1: Eigenschaften unterschiedlicher Kohlenstoffmodifikationen im direkten Vergleich
(nach [Rob02][VDI2840])**

	Graphit	a-C:H (weich)	a-C:H (hart)	ta-C	ta-C:H	Diamant
sp ³ -Anteil [%]	0	30 – 75	40-60	75 – 88	70	100
Wasserstoffanteil [at. %]	0	10 – 40	30-50	0 – 3	30 - 40	0 – 0,01
Dichte [g/cm ³]	2,267	1,6 – 2,2	1,6-2,0	2,7 – 3,3	2,4	3,515
Härte [GPa]	0,2 – 2	10 – 20	10-35	40 – 90	≤ 50	~100
Elastizitätsmodul [GPa]	10	100 – 300		300 – 500	≤ 300	1000
Verschleißschutz	-	+	+	++	++	++
Reibungsreduzierung	+	++	+	+	+	++

Kohlenstoffschichten bestehen überwiegend aus kovalent gebundenem Kohlenstoff, gegebenenfalls aus Wasserstoff und bei speziellen Varianten aus weiteren Elementen. Die Hybridisierung des Kohlenstoffs sowie der Wasserstoffgehalt bestimmen überwiegend die Eigenschaften der Schicht. Diese können beim Kohlenstoff in drei Formen entstehen: sp³, sp² und sp¹ (Abbildung 6). Bei der sp²-Hybridisierung bilden drei Valenzelektronen in einer Ebene trigonal gerichtete σ -Bindungen (kovalente Bindungen). Das vierte Elektron liegt im p-Orbital, welches normal zur Basalebene liegt und eine schwache π - Bindung (0,86 eV) mit anderen Atomen bildet. Sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome können sich sowohl in Ringe (Aromaten) als auch in Ketten (Olefine) miteinander verbinden. Sind mehrere Ringe miteinander verbunden, spricht man von Cluster, die eine graphitische Struktur aufweisen. Die sp³-hybridisierten Kohlenstoffe sind räumlich kovalent gebunden (σ -Bindung). Ihre Bindungsenergie ist mit 7,02 eV geringer als bei den kovalenten sp²- Bindungen mit 7,03 eV, jedoch ermöglicht diese Bindungsstruktur eine dreidimensionale Festigkeit. Auch die sp³-gebundenen Kohlenstoffatome können Cluster bilden. Die Cluster sind in einer amorphen Matrix aus sp²-Ringen, -Ketten und sp³-C-H-gebundenem Kohlenstoff eingebettet [Rob92]. Die sp¹-Hybridisierung bildet lediglich mit zwei Valenzelektronen eine starke kovalente Bindung, wobei die anderen zwei Valenzelektronen eine schwache π -Bindung bilden [Rob86]. Sie trägt nicht zur Festigkeit bei und wird üblicherweise vernachlässigt.

Kohlenstoffschichten, die überwiegend aus sp³-hybridisiertem Kohlenstoff bestehen, werden als tetraedrische amorphe wasserstofffreie Kohlenstoffschicht bezeichnet und werden mit ta-C abgekürzt. Sind Anteile von Wasserstoff in dieser Schichtgruppe enthalten, ändert sich die Nomenklatur zu ta-C:H. Die hohe Härte wird hier durch den großen Anteil an sp³-Hybridisierung erzielt.

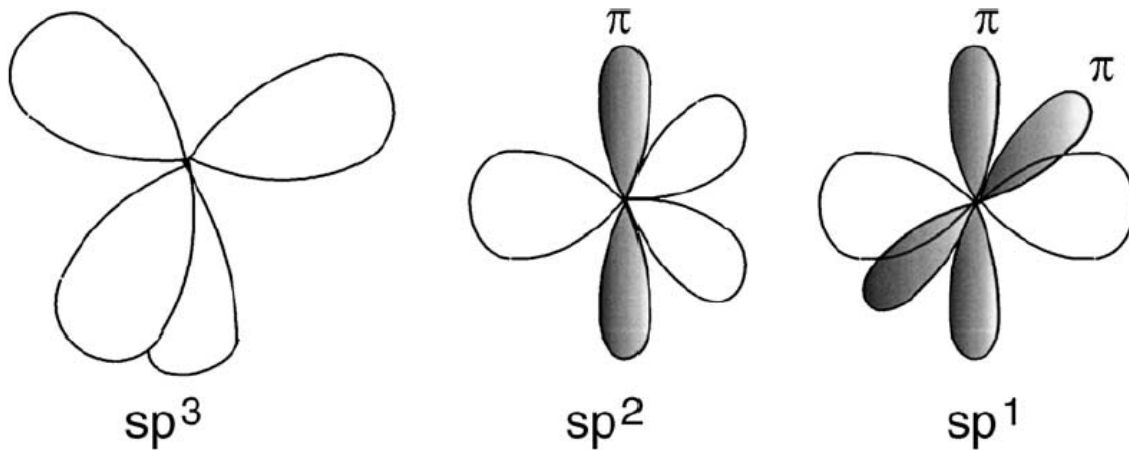


Abbildung 6: sp^3 , sp^2 und sp^1 Hybridisierung (aus [Rob02 Abb.1]).

Kohlenstoffschichten, die in großem Anteil sowohl aus sp^3 - als auch sp^2 -Hybridisierungen bestehen und deren Struktur überwiegend amorph ist, heißen amorphe Kohlenstoffschichten und ihre Nomenklatur ist a-C bzw. a- C:H. Ihre mechanischen Eigenschaften sind aufgrund des höheren sp^2 -Anteils schlechter als bei den ta-C- bzw. ta-C:H-Schichten, jedoch besitzt diese Schichtgruppe aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Bindungen häufig bessere trockenreibende Eigenschaften. Bei diesen Schichten steigt das sp^3/sp^2 - Verhältnis mit steigendem Wasserstoffanteil [Ang91]. Der Wasserstoff, der die metastabile sp^3 - Hybridisierung stabilisiert, ist häufig an dieser Hybridisierung beteiligt und trägt durch das lose Ende des Wasserstoffes nicht zur Verfestigung bei [Ang91]. Eine Erhöhung des Wasserstoffanteils führt zudem zu einer Reduzierung der Dichte [Fer00][Ney06]. Trotz hoher sp^3 -Anteile können somit weiche Schichten entstehen. In Abbildung 7 sind die Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil und ihrer Hybridisierung dargestellt.

Die mechanischen Eigenschaften werden durch das sp^3/sp^2 -Verhältnis, den Wasserstoffanteil und die Dichte der Schicht bestimmt. Nach dem Zwangsmodell (Fully Constrained Network Model) von Angus und Jansen bestimmt der im Netzwerk gebundene Wasserstoff das sp^3/sp^2 -Verhältnis in der amorphen Kohlenstoffschicht. Hierbei wird zugrunde gelegt, dass ein zufälliges kovalentes Netzwerk seinen energieärmsten Zustand erreicht, wenn die Anzahl der Bindungen pro Atom gleich der Anzahl der mechanischen Freiheitsgrade pro Atom ist [Ang88]. Gebundener Wasserstoff unterbricht das Netzwerk und erhöht die mechanischen Freiheitsgrade, so dass mit steigendem Wasserstoffanteil der sp^3 -Gehalt zunehmen kann. Den Zusammenhang von Wasserstoffgehalt x und sp^3/sp^2 -Verhältnis beschreibt die Formel [Ang91]

$$\frac{sp^3}{sp^2} = \frac{539x - 79}{657 - 657x} \quad (12)$$

Für ein bestimmtes amorphes wasserstoffhaltiges Kohlenstoffnetzwerk, das aus sp^2 - und sp^3 - Hybridisierungen besteht, sind Wasserstoffanteile von 37,5 % - 62 % erlaubt [Ang91][Ang88]. Wenn die Anzahl der Bindungen pro Atom größer als die mechanischen Freiheitsgrade ist, ist das

Netzwerk überbestimmt. Überbestimmte Netzwerke sind hart und besitzen hohe Eigenspannungen. Unterbestimmte Netzwerke sind weich und duktil.

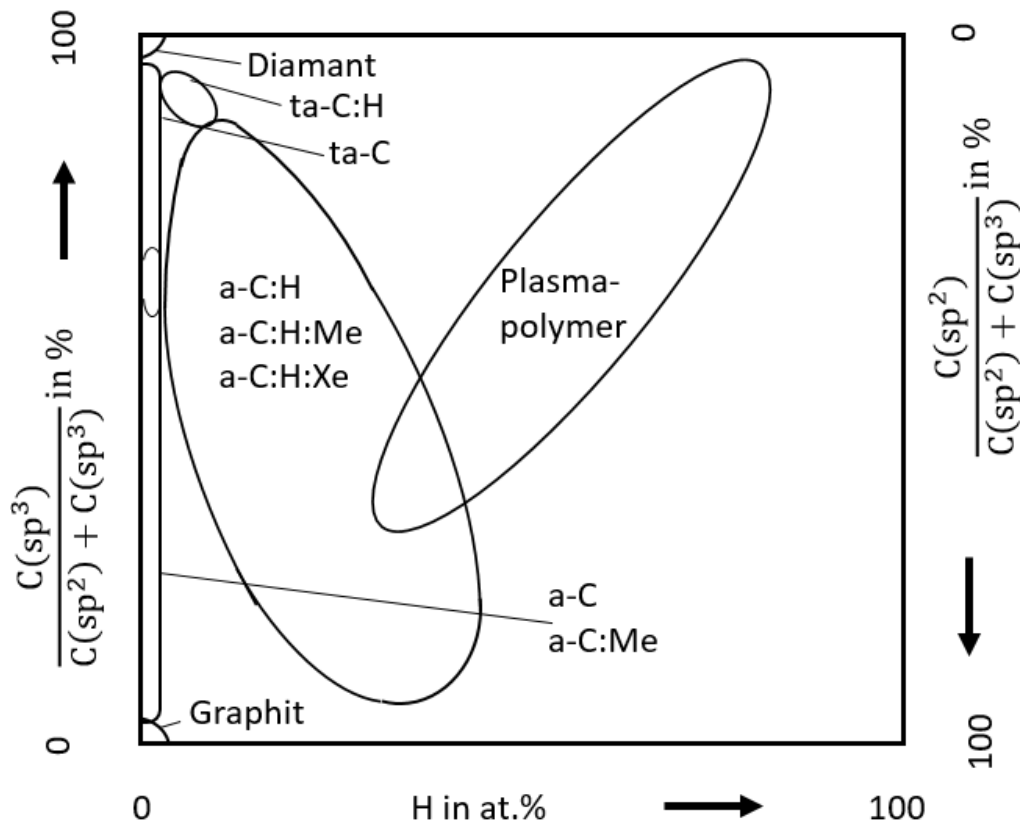


Abbildung 7: Übersicht der Kohlenstoffsichten in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt und vom Verhältnis der sp^2 - sp^3 -Hybridisierung der C-C-Bindungen (nach [VDI2840 Abb.5])

Wird der a-C- bzw. a-C:H-Schicht ein Metall hinzudotiert wird die Nomenklatur mit der Metallbezeichnung a-C:Me bzw. a-C:H:Me erweitert. Wird ein nicht metallisches Element Xe hinzugefügt, wird diese auf die gleich Weise ergänzt: a-C:H:Xe. Für eine wasserstoffhaltige, amorphe Kohlenstoffsicht, die beispielsweise mit Silizium dotiert wurde, wird also die Bezeichnung a-C:H:Si verwendet. Durch die Dotierung der Schichten können Eigenschaften gezielt verändert werden. Reine amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffsichten sind, je nach Wasserstoffgehalt und sp_3/sp_2 Bindungsverhältnis, bis 300°C – 400°C temperaturstabil. Durch die Hinzugabe von Silizium kann die Schicht jedoch auch bei höheren Temperaturen bis zu 500°C stabil bleiben [Hof13]. Ferner können die Schichthaftung, die Oberflächenenergien, das Reibverhalten, das Verschleißverhalten, die optischen Eigenschaften sowie die elektrische Leitfähigkeit durch das Dotieren von Kohlenstoffsichten gezielt beeinflusst werden.

2.3.2 Wachstum von wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten

Zur Abscheidung von wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten auf Substratoberflächen wird überwiegend die plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung mit wasserstoff- und kohlenstoffhaltigen Reaktanten, bspw. Methan oder Acetylen, verwendet. Der Reaktant wird im Plasma durch Stöße mit geladenen Teilchen ionisiert, dissoziiert oder angeregt und es finden chemische Reaktionen statt, so dass diese auf der Oberfläche adsorbieren können. Nicht aktivierte Reaktanten spielen dabei aufgrund ihres geringen Adhäsionskoeffizienten eine untergeordnete Rolle. Für die Schichtbildung nach der Modellierung von Möller und Mantzaris für CH_4 -Moleküle sind CH_3 -Radikale [Moe93][Man96] und bei Acetylenplasmen C_2H -Radikale maßgeblich für die Schichtabscheidung. Für Mischplasmen, bestehend aus einem Reaktant/Argon-Gasgemisch, können weitere schichtbildende Radikale durch Ar^+ -Stöße entstehen. Simultan zur Schichtbildung treffen energiereiche Ionen (CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+) auf die Oberfläche auf und dringen in die wachsende Schicht ein [Keu96]. Sie können sowohl zur Schichtbildung beitragen als auch durch Stöße die Schicht abtragen. Gleichzeitig führt atomarer Wasserstoff zu einer Reaktion mit der wachsenden Schicht [Keu02][Hop03]. Wasserstoff lagert sich an freien C-Bindungen an, was zur Bildung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen führen kann, die von der Oberfläche desorbieren [Win92]. Zudem kann der atomare Wasserstoff sich mit einem gebundenen Wasserstoff zu H_2 verbinden und so den Wasserstoffanteil in der Schicht reduzieren. Bei der Deposition von amorphen Kohlenstoffschichten finden simultane Reaktionen des Reaktanten mit der Oberfläche statt, die sowohl zum Schichtwachstum als auch zum Schichtabtrag beitragen; jedoch müssen zur Schichtbildung die Wachstumsprozesse dominieren. Das Schichtwachstum ist dabei unabhängig von der Substrattemperatur. Das Ätzen durch Wasserstoff hingegen wird mit steigender Substrattemperatur gestärkt und die Schichtabtragsrate während der Schichtbildung steigt daher durch wasserstoffinduzierte chemische Erosion an [Keu96].

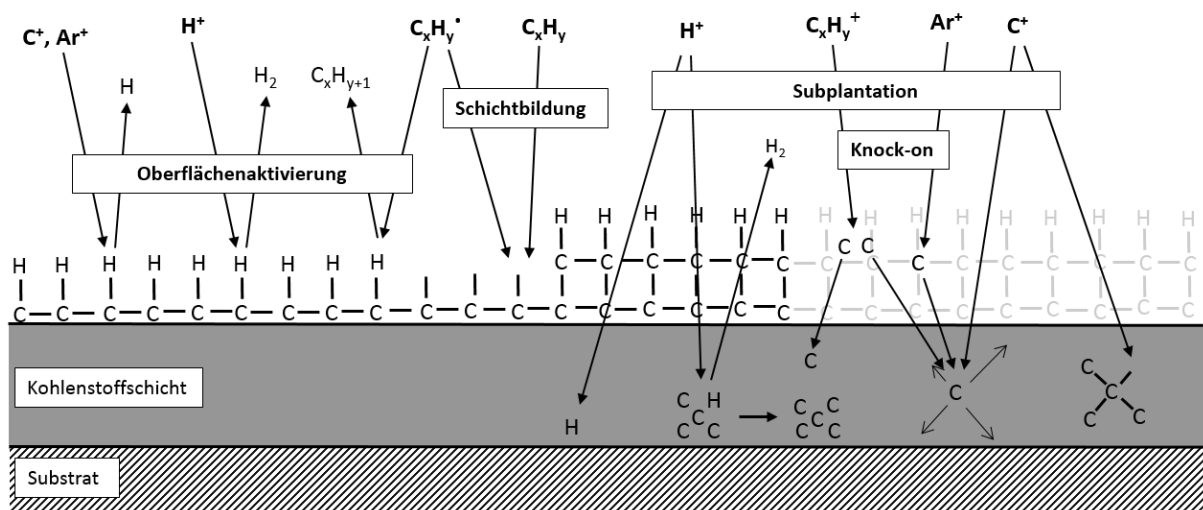


Abbildung 8: Schichtwachstumsprozesse bei der Deposition von amorphen Kohlenstoffschichten
(nach [Keu02][Rob93][Rob94])

Robertson beschreibt in seinem Subplantationsmodell [Rob93][Rob94][Lif90], dass beschleunigte Ionen in die Schicht eindringen (subplantieren) und die Schichtstruktur dadurch verändern. Die Wachstumsprozesse sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Wasserstoffionen führen zu einer Wasserstoffreduktion in der Schicht [Keu02]. Die Wasserstoffionen dringen aufgrund ihrer geringen Größe tief in die Schicht ein, können Wasserstoffbindungen lösen, welche in der Schicht nicht gebunden bleiben, oder zu H_2 rekombinieren, welches das System verlassen kann. Die freigewordene C-H- sp^3 -Bindung kann mit einem Kohlenstoffatom eine C-C- sp^3 -Bindung eingehen. Kohlenstoffionen werden äquivalent zu den Wasserstoffionen zur Substratoberfläche beschleunigt und können in die Schicht subplantieren. Durch diese Subplantation wird die Dichte der Schicht erhöht, was auch zu einer Erhöhung der Eigenspannungen führt und sp^3 -Hybridisierungen stabilisiert. Das Energieoptimum für diesen Prozess liegt bei ~ 100 eV pro Kohlenstoffatom. Besitzen sie geringere Energien, können nur wenige Ionen in die Schicht eindringen und bleiben eher an der Oberfläche haften, was zu einer geringeren Schichtdichte führt. Ist die Ionenenergie deutlich höher, wird die überschüssige Energie in Wärme umgewandelt, was zu Relaxationsprozessen führt, sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffe wandeln sich in stabile sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffe um und die Schicht wird weicher [Rob02]. Dieser Wert ist unabhängig vom verwendeten Reaktanten. Bei Beschichtungsprozessen, bei denen die Plasmaerzeugung mit den Beschichtungsparametern gekoppelt ist, kann die Wahl des Reaktanten helfen, das Optimum zu erreichen. Ferner stellt der Reaktant für die Prozesse neben Kohlenstoff auch den Wasserstoff zur Verfügung. Der Reaktant beeinflusst dadurch den Wasserstoffgehalt der Schicht, aber auch die Wasserstoffätzrate. Neben der direkten Subplantation kann Kohlenstoff auch indirekt subplantiert werden. Ionen (Atome und Moleküle) werden auf die Schicht beschleunigt und treffen auf ein oberflächennahes Kohlenstoffatom. Dieses kann durch Impulsübertragung aus seiner Position in die Schicht subplantieren. Moleküle werden bei dem Aufprall dissoziiert und übertragen ihre Energie auf das Kohlenstoffatom. Dieser Prozess wird als Knock-on bezeichnet.

Die Subplantation führt beim Schichtwachstum neben der Verdichtung zu Eigenspannung. Bei zu hohen Eigenspannungen kann es zur geringen Schichthaftung oder sogar zur Schichtenthaftung führen. Eine Möglichkeit die Spannungen zu reduzieren, ist die Verwendung einer Haftvermittlerschicht. Ferner lassen sich die Entspannung der Schicht während des Beschichtungsprozesses durch einen Ionenbeschuss reduzieren. Die Schicht kann durch gepulste Hochspannung mit Ionen beschossen werden. Diese hochenergetischen Ionen führen zu einer Spannungsreduktion [Don08 S.21].

2.4 Die Hohlkathodenentladung

2.4.1 Charakteristiken der Hohlkathodenentladung

Die Hohlkathodenentladung wird in einer Reihe von Anwendungen beschrieben: als Lichtquelle [Alb10], als Elektronenquelle [Kom75][Kom76][Wil74][Nis02][Wal06][Bur99][Ciu98], als Ionenquelle [Oks04][Tan83][Dud04][Gus10][Tur05][Tur11][Zhe03], zum Nitrieren [Ben97][Nik14][Gav11][She13], für Raumfahrtantriebe [Goe07][Goe08][Kov01], zum Vakuumschweißen [Tas07] sowie für Beschichtungsanwendungen [Buu99][Mor98][Tic09]. Sie zeichnet sich überwiegend durch ihre hohe Plasmadichte aus, die von 10^{11} cm^{-3} bis zu $> 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ betragen kann [Koh75][Mih10][Ras05]. Die Hohlkathodenentladung kann sowohl mit planaren Kathoden als auch mit zylindrischen Kathoden und in Kavitäten erzeugt werden. Aufgrund der geometrischen Anordnung sind die Verluste von geladenen Teilchen geringer als bei herkömmlichen Aufbauten. Üblicherweise wird die Hohlkathodenentladung durch den superlinearen Anstieg des Entladungsstroms gegenüber der Glimmentladung charakterisiert. In Abbildung 9 ist die Strom-Spannungskennlinie des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus bei einem Argongasfluss von 200 sccm dargestellt. Der Entladungsstrom steigt linear bis zu einer negativen Spannung von 220 V an. Ab dieser Spannung findet der Hohlkathodeneffekt statt und der Anstieg erfolgt superlinear. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Photoemission zu und im Bereich der Hohlkathodenentladung sind zusätzliche Farben zu erkennen. Der Grund für den starken Anstieg der Ladungsträgerdichte ist der sogenannte Hohlkathodeneffekt. Dieser wird im folgenden **Kapitel** näher erläutert. Bei einer weiteren Zunahme der Spannung würde die Hohlkathodenentladung zu einer Lichtbogenentladung, was jedoch in Abbildung 9 nicht dargestellt ist.

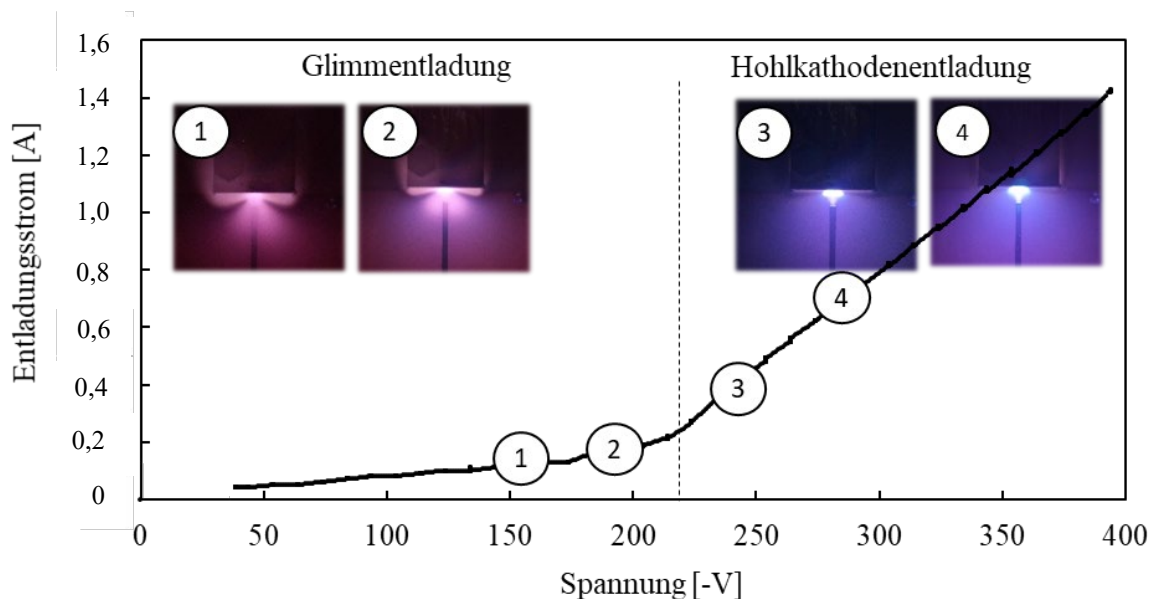


Abbildung 9: Entladungsstrom-Spannungskennlinie einer Glimm- (Bild 1 und 2) und Hohlkathodenentladung (Bild 3 und 4) bei einem Argongasfluss von 200 sccm in einer Sacklochgeometrie und mit einer Kapillarenposition - 4 mm außerhalb des Sacklochs.

2.4.2 Hohlkathodeneffekt

Die Hohlkathodenentladung besteht aus Neutralteilchen, Ionen sowie langsamen und schnellen Elektronen. Die langsamen Elektronen werden durch Stoßprozesse erzeugt und haben eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung. Die schnellen Elektronen werden durch Photoemission, durch thermische Emission oder durch Ionenstöße an der Kathodenwand oder innerhalb der Plasmarandschicht erzeugt [Bag02]. Diese Sekundärelektronen werden anschließend in der Plasmarandschicht beschleunigt [Söd08][Bag05][Vel83] und erhalten so Energien im Bereich der Kathodenfallspannung [Gil77]. Somit besitzen lediglich die schnellen Elektronen ausreichend kinetische Energie für Ionisationsprozesse. In Abbildung 10 sind die Hauptprozesse in der Hohlkathodenentladung für den hier verwendeten Aufbau schematisch dargestellt. Durch α -Prozesse werden Ionen im Volumen-Plasma durch Elektronenstöße erzeugt. Elektronen werden zudem durch das negative Potential der Kathode reflektiert, und können dadurch pendeln. Durch Photoemission, thermische Emission und γ -Prozesse werden Elektronen an der Wand erzeugt. Ferner können Zerstäubungsprozesse (Sputtern) an der Substratoberfläche stattfinden.

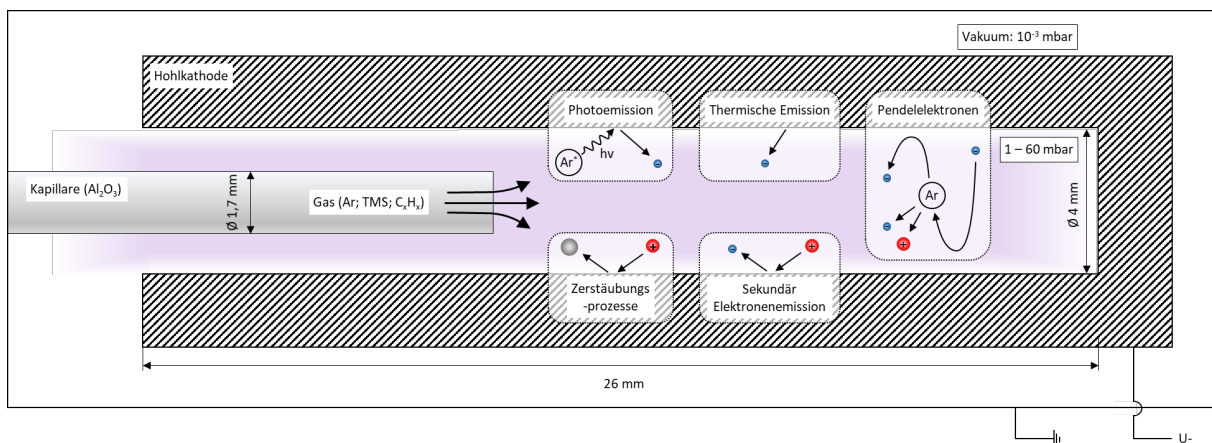


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Prozesse in der Hohlkathodenentladung

Analog zu der normalen Glimmentladung bilden sich in der Hohlkathodenentladung charakteristische Plasmazonen aus. Ausgehend von der Kathode entstehen Aston-Dunkelraum, Kathoden-Glimmlicht, Kathoden-Dunkelraum und das negative Glimmlicht in der Kavität. Der Faraday-Dunkelraum, die positive Säule, das anodische Glühen sowie der anodische Dunkelraum bilden sich gegebenenfalls außerhalb der Hohlkathode bei der Anode aus [Li10]. Mit steigender Spannung erhalten die schnellen Elektronen mehr Energie und das negative Glimmlicht breitet sich aus (Abbildung 11). Erst wenn sich die negativen Glimmlichter der gegenüberliegenden Kathoden überlappen, besitzen die schnellen Elektronen ausreichend Energie, um bis zur gegenüberliegenden Kathode vorzudringen. Dort werden die Elektronen von dem negativen Potential der Kathode reflektiert und oszillieren so im Hohlkathodenplasma. Dabei geben sie ihre gesamte Energie durch unelastische Stöße ab, was zu Ionisation führen kann und so die Plasmaintensität erhöht. Die schnellen Elektronen oszillieren dabei

ein bis mehr als drei Mal [Sto01][Has87][Lis92]. Im Allgemeinen wird dieser Effekt der Pendelelektronen als Hohlkathodeneffekt bezeichnet.

Die Überlappung der negativen Glimmladungen ist abhängig vom Druck und vom Abstand der Kathoden zueinander und wird als Hohlkathodenbedingung pd bezeichnet. Die Hohlkathodenglimmladung wird bei $pd = 0,5$ mbar cm bis 5 mbar cm mit 0,1 mbar bis 10 mbar und einer mittleren freien Weglänge von 10 μm bis 1 mm betrieben [Bla10 S.280-282]. Hierdurch wird klar, dass Elektronen, die durch Photoemission, thermische Emission oder Ionenstöße an der Wand erzeugt werden, eine deutlich größere Rolle in der Hohlkathodenentladung spielen als bei herkömmlichen Glimmladungen [Lom39]. Hinzu kommt noch, dass die Mehrfachionisation in der Hohlkathode durch die hohe Plasmadichte und dem erhöhten Druck wahrscheinlicher ist. Zudem besitzen mehrfachionisierte Ionen eine höhere Wahrscheinlichkeit Sekundärelektronen zu erzeugen [Mu15]. Zudem sind Rekombinationsprozesse, die weitere Ladungsträger vernichten würden, aufgrund der Energie- und Impulserhaltung sehr unwahrscheinlich. Verglichen zur gewöhnlichen Glimmladung wird die Verweildauer der Ionen durch das starke elektromagnetische Feld reduziert und die Ionen werden zur Kathode hin beschleunigt. Bei einer mittels Hochfrequenz-erzeugten Hohlkathodenentladung bildet sich in der Mitte der Hohlkathode eine virtuelle Anode aus, die ein ähnliches Potential wie die eigentliche Anode besitzt [Fra09][Boe95][Bar97]. Daraus kann man schlussfolgern, dass die Hohlkathodenentladung somit von der realen Anode entkoppelt ist. Dieser Effekt entsteht, wenn sich die negativen Glimmladungen überlappen und die Wahrscheinlichkeit für Ionisationsprozesse in der Mitte der Hohlkathode am größten sind. Aufgrund des Hochfrequenz-Signals verlassen die Elektronen diesen Bereich und die trägeren Ionen bilden eine positive Raumladungszone.

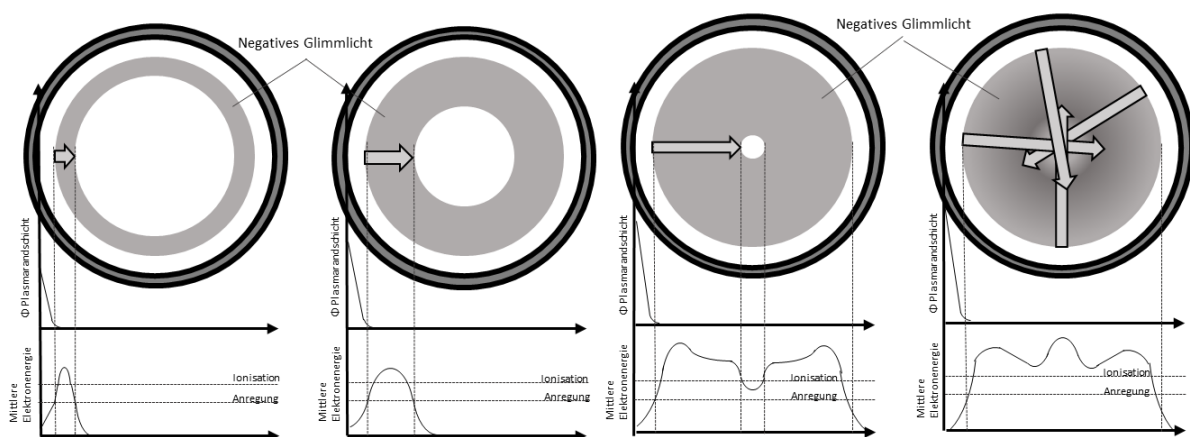


Abbildung 11: Schematische Abbildung des Übergangs von der Glimmladung zur Hohlkathodenentladung in einer zylindrischen Hohlkathode (nach [Muh15 S.185])

3 Stand der Forschung

Die Innenbeschichtung von Zylindern und Sacklöchern mit geringen Innendurchmessern und großen Tiefen stellt in der plasmaunterstützten Beschichtung eine große Herausforderung dar. Bei Beschichtungsprozessen mittels Kathodenerstäubung dringen aufgrund von Abschattungseffekten nur wenige schichtbildende Teilchen in Kavitäten ein. Die Beschichtungszeit und somit die Kosten erhöhen sich dementsprechend mit steigendem Aspektverhältnis drastisch. Bei der Schichtdeposition aus der Gasphase finden oberflächennahe Reaktionen mit dem Plasma statt. Die Plasmarandschicht, die für die Beschleunigung der geladenen Teilchen notwendig ist, dringt bei geringem Druck jedoch nicht in die Kavität ein, so dass die schichtbildenden Reaktionen dort nicht stattfinden können. Ferner wird ein Gasaustausch in der Kavität erschwert, da Konvektion aufgrund der Geometrie nur reduziert stattfinden kann. Reaktionsprodukte werden daher nicht abtransportiert und neue schichtbildende Spezies nicht neu zugeführt. Aus diesen Gründen ist das Innenbeschichten von Zylindern und Sacklöchern mit den etablierten Beschichtungstechniken nicht realisierbar. Neue Konzepte müssen daher entwickelt und erforscht werden, um eine Beschichtung von Kavitäten mittels plasmaunterstützter Beschichtungstechnik zu ermöglichen. In Tabelle 2 sind die in den letzten Jahren vielversprechendsten Konzepte zur Innenbeschichtung aufgeführt. Dabei werden nur plasmaunterstützte Beschichtungsverfahren betrachtet. Plasmaspritzverfahren sind hierbei nicht mit bewertet worden, da sie eine eigene Gruppe darstellen.

Es wurden sowohl PVD- als auch CVD-Verfahren entwickelt, um Bohrungen mit einem großem Aspektverhältnis innen zu beschichten. Bei der Gruppe der PVD-Verfahren gibt es zwei Ansätze. Beim ersten wird ein zylindrisches Target in die Löcher zentrisch positioniert und eine Glimmentladung, wird zwischen Substrat und Target gezündet [Hag08][Ued17]. Dabei können Depositionsraten von bis zu 17 $\mu\text{m}/\text{h}$ erzielt werden. Ensinger et. al. entwickelten den zweiten Ansatz, bei dem ein schräges Target innerhalb der Kavität, verwendet wird [Ens01]. Durch einen Ionenbeschuss und den eingestellten Winkel lagern sich die zerstäubten Atome auf der innenliegenden Substratoberfläche ab. Das Target wird für eine homogene Beschichtung innerhalb der Kavität bewegt. Die Durchmesser der Kavität sind bei den PVD-Beschichtungen limitiert, da sich das Target innerhalb der Kavität befinden muss. Fujiyama konnte ein Rohr mit 8 mm Innendurchmesser beschichten, andere Beschichtungsverfahren bewegen sich im Zentimeterbereich. Bisher wurde eine Länge von 20 cm mit Innen-PVD-Verfahren beschichtet. Der Vorteil der PVD-Verfahren liegt in der großen Bandbreite an Materialien, die zur Abscheidung genutzt werden können.

Bei den CVD-Verfahren wird zwischen der Art der Plasmaerzeugung und der Energieeinkopplung unterschieden. Kapazitiv gekoppelte Glimmentladungen innerhalb der Kavitäten weisen geringe Depositionsraten auf [Wan06][Wen10]. Diese Depositionsraten sind jedoch etwa gleich hoch wie die

Depositionsraten von außenbeschichteten Oberflächen. Durch die Nutzung des Hohlkathodeneffekts wird die Plasmadichte erhöht und die Depositionsrate kann deutlich auf bis zu $2,7 \mu\text{m/h}$ erhöht werden [Tia10][Lil14]. Eine weitere Erhöhung der Depositionsrate kann durch die Verwendung von Spannungspulsen im kV-Bereich in Glimmentladungen erzielt werden. Dabei werden Depositionsraten von bis zu $70 \mu\text{m/h}$ erreicht [Xu17]. Ein ähnlicher Effekt kann auch durch eine Pulserhöhung in Hohlkathodenentladungen erzielt werden [Lus09]. Benkenstein konnte extreme Depositionsraten von $200 \mu\text{m/h}$ – $800 \mu\text{m/h}$ nachweisen, indem eine Hohlkathodenentladung mit Direktgaseinspeisung in Sacklöchern verwendet wurde [Ben19]. Eine weitere Methode, um ein Plasma innerhalb der Kavität zu erzeugen, ist die Einspeisung von Mikrowellen und gleichzeitiger Ausnutzung der Elektron-Zyklotron-Resonanz. Die Mikrowellen werden entweder über eine Antenne direkt in die Kavität geleitet oder das erzeugte Mikrowellenplasma wird über elektromagnetische Felder in die Kavität geführt. Die Depositionsraten sind dabei ähnlich hoch wie die Depositionsraten von üblichen Mikrowellenplasmen bei einer Batchbeschichtung und liegen bei ca. $1 \mu\text{m/h}$. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass bei Mikrowellenplasmaquellen auch Beschichtungsraten von $40 \mu\text{m/h}$ erzielt werden können, wenn das Substrat sich direkt vor der Plasmaquelle befindet.

Alle CVD-Beschichtungsverfahren arbeiten bei relativ hohem Druck. Dadurch wird die Plasmarandschichtdicke soweit heruntersetzt, dass sie sich in der Kavität ausbilden kann. Die geladenen Teilchen werden daher innerhalb der Kavität vor der Oberfläche beschleunigt, so dass dort die Wachstumsprozesse oberflächennah stattfinden können. Ferner werden aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften überwiegend DLC-Schichten erzeugt. Schichthärten von 5 GPa bis 40 GPa werden erreicht. Dieser große Härtebereich zeigt, dass die richtige Wahl des Verfahrens und der Prozessparameter wichtig sind, um die für die Applikation gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Ferner hängt die Wahl des Beschichtungsverfahrens auch von der Geometrie des zu beschichtenden Körpers ab. Mit den Beschichtungsverfahren können Durchmesser von wenigen Millimetern bis zu 50 cm beschichtet werden. Die Längen variieren von einigen Millimetern bis zu drei Metern. Details zu Parametern, Geometrien und Ergebnissen sowie die Quellenangaben sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Literaturrecherche zu plasmaunterstützten Innenbeschichtung

Verfahren	Gas	Druck [Pa]	Schicht	Depositions- rate [$\mu\text{m/h}$]	Härte [GPa]	Substrat			Elekt. Parameter	Ref.
						Material	d [mm]	L		
Gepulte GE CVD	C ₂ H ₂		DLC	0,6		GCr15	42	40	20-30 kV, 50-350 Hz, 60 μs	[Wan06]
DC-GE CVD	Ar, CH ₄	20-30	DLC	2,4		1.4301	10			[Wen10]
Gepulste GE CVD	Ar, SiH ₄ , C ₂ H ₂	0,6–0,93	DLC	0,35		1.4301	100	2000	350-650 V, 21 kHz 15 μs	[Pil19]
Gepulste GE CVD	Ar, C ₂ H ₂	3-10	DLC	0,7	6-40	1.4542	0,9, 2	20	2-8 kV, 5 kHz, 20 μs	[Yan04]
Pulsed filamentray CVD	Ar, CH ₄					Quarz	6	106	0-20 kV, 22 Hz	[Pot09]
Pulsed filamentray CVD	Ar, CH ₄	1,8	DLC			Quarz	6	140	22 Hz	[Pot11]
Bipolar gepulte HKE	N ₂ , H ₂ , CH ₄	30-110	a-C:H:Si/ a- C:H	0,1-0,9	5-20	1.4301	50	1300	400 V, 25 kHz, 50 %	[Tra09]
HKE-CVD	Ar, TMS, C ₂ H ₂	200-400	a-C:H:Si/ a- C:H		12-20	Stahl	3	30	200 kHz, 30-80 W	[Wac09]
Pulsed HKE CVD	Ar, TMS, C ₂ H ₂	100 -400	a-C:H:Si/ a- C:H		10-30	Stahl	4	27	50-100 W	[Hof16]
Pulsed HKE CVD	Ar/TMS/C ₂ H ₂	500	a-C:H:Si/ a- C:H	200-800	8-28	Stahl	4	27	240-300 V 200 kHz, 0,4 μs	[Ben19]
RF HKE CVD	Ar, C ₂ H ₂	0,8	a-C:H	2,7		Stahl	20 - 40	140 - 500	200 W	[Tia10]
HKE-CVD	Ar, CH ₄	10-100	DLC	1,7		1.4404	12	20	300-400 V	[Shi14]
HK-PSII	Ar, TMS, C ₂ H ₂	13,3	SiC/DLC	60	22	1.4401	>20	>80	100 V-10 kV, < 30 μs	[Lus08]
HK-PSII	Si-Precursor, C ₂ H ₂	70-11	SiC/DLC	30		1.4301	9,5, 215,9	304,8“		[Lus09]
HK-PSII			DLC		1250 HV	Gusseisen		30, 90		[Rej12]
HK-PSII	CH ₄ , H ₂ , Ar, N ₂	4-5	DLC			1.4301	16, 36, 106	150	1,5-2 kV, 500 Hz, 20 μs	[Mar19]
PSII										[Sun96]
Duplex-PSIII	C ₂ H ₂	2	DLC			2Cr13	42	100	20-30 kV, 350 Hz, 20 μs	[Wan08]

Verfahren	Gas	Druck [Pa]	Schicht	Depositions- rate [$\mu\text{m/h}$]	Härte [GPa]	Substrat			Elekt. Parameter	Ref.
						Material	d [mm]	L		
GE-PSIII	C ₂ H ₂	0,002	DLC	60		Quarz	0,9, 4, 6	1000	10 kV, 50 Hz, 100 μs	[Xu15]
GE-PSIII	Ar, C ₂ H ₂	0,002-1,5	DLC	78		Quarz	0,9	100	50 Hz, 2-50 μs	[Xu17]
PSII	Ar, CH ₄ , N ₂	6,6	TiN, DLC				63, 5	127	400 W, 5 kV, 100 Hz, 100 μs	[Mal97]
PSII	Ar, C ₂ H ₄	1,6	DLC, Ag			1.4301	25	100	12 kV, 500 Hz, 20 μs	[Hat14]
Waveguide Entladung + Mikrowelle	CH ₄ , C ₂ H ₂	1,6	a-C:H	0,097-2,7				2500	150-750 W, 2,45 GHz, 500 Hz, 0,09-1 μs	[Hyt94]
Moving coil waveguide discharge+ Mikrowelle	Ar, N ₂ , CH ₄	1	a-C:H	4,68					100-300 W, 2,45 GHz	[Hyt93]]
Moving coil waveguide discharge+ Mikrowelle	CH ₄ , C ₂ H ₂	1,6	a-C:H	2,5-2,8				3000	100-300 W, 2,45 GHz	[Hyt95]
Microwave sheath voltage combination plasma [MVP]	Ar, CH ₄ , TMS	80	DLC	0,5-2	5-10	1.4401	5	50	800, 1000 V, 2,45 GHz, 10, 800 Hz	[Mat13]
ECR Plasma	TMS, Si(CH) ₃		DLC		5-10	1.4401	4,4	50	2,45 GHz	[Kou13]
Transportiertes koaxiales ECR Plasma	Ar	13,3	Ti	0,9				30, 480	100W 400 V	[Mor98]
PSII + ECR	N ₂ , O ₂ , C ₂ H ₂	0,4	DLC		14,7	1.4401	20, 35	1000	80 W, 20 kV, 100Hz, 1Hz, 2,45 GHz	[Bab00]
PSII + ECR	C ₂ H ₂		DLC			1.4404	0,9, 2, 1,6	30	15 kV, 1 kHz, 10 μs 2,45 GHz	[Bab02]
PSII + ECR	C ₂ H ₂		DLC			1.4301	0,5, 0,9	15	60 W, 10 kV, 1 kHz, 10 μs , 2,45 GHz	[Bab03]
PSII + ECR	C ₂ H ₂	6	DLC			1.4301	4,5, 9	100, 150, 200	18 kV, 100 Hz, 100 μs	[Bab11]
PSII + ECR	C ₂ H ₂	1,3	DLC			1.4301	20	100, 200	5-18 kV, 1 kHz, 10 μs , 100 Hz, 100 μs , 1 kHz, 10 μs	[Bab14]

Verfahren	Gas	Druck [Pa]	Schicht	Depositions- rate [μm/h]	Härte [GPa]	Substrat		Elekt. Parameter	Ref.	
						Material	d [mm]			L
PSII + ECR	Ar, N ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂	0,5	DLC	0,5-1	17,5- 18,9	Stahl	30	180	20 kV, 10 Hz, 1 kHz, 50 μs	[Miy02]
PSII + ECR + Magnetic field enhanced plasma	CH ₄ , C ₂ H ₂ , SiH ₄	2	SiC/DLC				9-25	710	4 kV, 2 kHz, 20 μs	[Wei04]
Transportiertes koaxiales ECR Plasma	Ar	13,3	Ti	0,9		Glass	30, 480		100 W, 400 V	[Mor98]
Coaxial magnetron pulsed plasma (CMPP) + Coaxial ECR Plasma	Ar, N ₂	4	Ti, TiN, W, Au	3		Glass	8, 27	600, 480	200 W, 1,5-2,5 kV, 1 kHz 10 μs, 2,45 GHz	[Fuj00]
Double ended anode coaxial pulsed plasma	N ₂ , Ar	6,6- 666	TiN			Glass	8	400	400-900 V, 10 kHz, 1 μs	[Fuj98]
Coaxial ECR Plasma + Coaxial magnetron plasma	Ar	0,26	TiN			HSS	27	35	0,9 kW, 2,45 GHz	[Fuj93]
Magnetron assistes sputtering process	Ar	20-70	Cu	17		Al	10		600 V	[Hag08]
Ion beam PVD			Pt C, Si, Cu,			Tantal	10	60, 120	50 kV	[Ens96]
Ion Beam + PII	Ar, CH ₄ , N ₂	0,1	Pt, Nb, a- C:H Zr _{0x} N _y , TiN, TiC			1.4841, Tantal	12-20	50-150	1250 W, 30-35 kV	[Ens01]
Ion Beam + PII	Ar, Kr		C			Al, Stahl	16	170	40-180 kV	[Ens02]
ION Beam PVD	Ar		a-C, Niob		15,3- 20,5	Al	16	170	80-180 kV	[Ens04]
Ion beam PVD	N ₂	0,008	TiN		16-20		16	140	40-180 kV	[Kra03]
PVD			Cu	1,6			12, 20	30	1,5 kV	[Loe04]

Verfahren	Gas	Druck [Pa]	Schicht	Depositions- rate [$\mu\text{m/h}$]	Härte [GPa]	Substrat		Elekt. Parameter	Ref.	
						Material	d [mm]			L
PSII + HKE + GE	N ₂	1,5 – 4,6				1.4301, Ti, Ti6Al4V	40, 110, 160	200	2-6 kV, 30 μs , 1 kHz	[Ued17]
PSII	N ₂	2,7 – 5			4-12	1.4301	11-160	200	1,4-4 kV, 30 μs	[Ued18]
Magnetron HKE-PVD/CVD			Ti/DLC			Cu	20	100		[Kaw91]

4 Zielsetzung

Zielgeometrie

Als mögliches Produkt für diese Technologie wird ein Düsenkörper für Dieseleinspritzsysteme herangezogen, weil eine lokale Innenbeschichtung die Lebensdauer dieses Produkts deutlich erhöhen könnte. Dieses Produkt besitzt den Charakter eines Sacklochs, da die Einspritzbohrungen im Nanometerbereich liegen und die Gasströmung dadurch kaum beeinflussen werden. Fast alle beschriebenen Innenbeschichtungsverfahren befassen sich mit der Beschichtung von Rohren, die zwei offene Enden besitzen. Lediglich Hofmann und Benkenstein haben sich mit dem Thema der Sacklochbeschichtung beschäftigt [Hof16][Ben19]. Beide Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass eine Hohlkathodenentladung direkt in der Kavität gezündet wird und ein Gasaustausch über eine Kapillare direkt in der Kavität realisiert wird. Dadurch können sehr hohe Depositionsraten von bis zu 800 $\mu\text{m}/\text{h}$ erreicht werden. Daher wird dieser Ansatz für die industrielle Serienbeschichtung von Düsenkörpern verfolgt.

Untersuchung der Hohlkathodenentladung

Die Hohlkathodenentladung unterscheidet sich aufgrund der sehr hohen Plasma- oder Ladungsträgerdichte von anderen Plasmen. Auch ein direkter Vergleich von Hohlkathodenentladungen untereinander ist durch die starke geometrische Abhängigkeit nicht einfach. Jede Hohlkathodenentladung reagiert aufgrund des Hohlkathodeneffekts bei anderem Druck und Spannungen. Daher ist eine Analyse des Plasmas mit geeigneten Mitteln notwendig, um die Plasmaeigenschaften bestimmen zu können. Durch die geringen Abmaßen der Zielgeometrie können nur optische Spektren und die Eintragsenergie über eine Temperatursonde in diesem Plasma eingesetzt werden. Hofmann hat beispielsweise in Ihrer Arbeit ein Spektrum des Remote-Plasmas, das aus der Kavität austritt, zum Monitoring der Entladung aufgenommen, jedoch keine Plasmaeigenschaften ermittelt. Im Remote-Plasma findet jedoch kein Hohlkathodeneffekt statt und kann zur Bestimmung der Prozesse in der Hohlkathodenentladung nicht herangezogen werden. Für ein besseres Verständnis der Vorgänge innerhalb der Hohlkathodenentladung werden daher in dieser Arbeit optische Emissionsspektren direkt in der Entladung an unterschiedlichen Positionen ermittelt. Daraus werden zum einen Plasmaeigenschaften, wie die Elektronentemperatur und die Elektronendichte, abgeschätzt, um mit diesen Erkenntnissen die mittlere freie Weglänge und die Plasmarandschichtdicken bei unterschiedlichen Druckbereichen zu ermitteln. Daraus lassen sich Wirkzusammenhänge in der Hohlkathodenentladung ableiten und Phänomene, wie das Kathodenerstäuben oder inhomogene Beschichtung, lassen sich beschreiben. Zum anderen werden die Emissionslinien verwendet, um Plasmazustände wie die Glimm- oder die Hohlkathodenentladung voneinander zu separieren.

Schicht

Die Gruppen, die sich mit der Innenbeschichtung mittels Hohlkathodenentladung beschäftigen, verwendet überwiegend nur eine Art des Reaktanten. Der Reaktant trägt maßgeblich zu den Schichteigenschaften bei und ist für die Ermittlung der Grenzen dieser Technologie notwendig zu untersuchen. Aus diesem Grund werden kurzkettige Reaktanten wie Methan und Acetylen sowie langkettige Reaktanten wie Butan und Tetramethylsilan in dieser Arbeit zur Schichterzeugung verwendet und sowohl die Schichteigenschaften und Schichtaufbau als auch optische Spektren der Gasgemische aufgenommen. Dadurch können Wachstumsmechanismen abgeleitet und den für die Anwendung optimalen Reaktanten ermittelt werden. Zudem zeichnen sich alle CVD-Innenbeschichtungsverfahren dadurch aus, dass die Schicht entlang der kompletten Probekörper inhomogen aufwächst. Für einige Anwendungen, die eine homogene Schichtdicke erfordern, müssen daher Parameter ermittelt werden, die eine möglichst homogene Schicht erzeugen. Ferner ist häufig eine hohe Härte für eine verschleißreduzierende Beschichtung notwendig. Beide Aspekte werden in zuvor gehenden Untersuchungen von der Innenbeschichtung von amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten nur vereinzelt betrachtet, weshalb eine Parametervariation der Hauptparameter bei der Beschichtung durchgeführt wird. Dabei werden zum einen der Druck, das Gasgemischverhältnis, die Reaktanten und die Spannung variiert, um im Anschluss die Wirkzusammenhänge zu ermitteln und so für die Applikation die optimalen Prozessparametern zu ermitteln.

Zielmotivation

Für die industrielle Anwendungen zeigen die Beschichtungsverfahren, die im Kapitel 3 beschrieben werden, interessante Ansätze, um in der Serienfertigung eingesetzt zu werden. Vor allem die Verfahren, die eine hohe Depositionsrate aufweisen, sind für diesen Zweck geeignet. Üblicherweise werden in der Industrie bei Plasma unterstützten Beschichtungsverfahren mehrere tausend Bauteile gleichzeitig beschichtet, was die relativ geringen Beschichtungsraten von $< 1\mu\text{m/h}$ auf das Bauteil bezogen kompensiert. Durch diese „Batch“-Beschichtung können Beschichtungskosten im Bereich von einigen Zehn-Cent realisiert werden, was jedoch bei den beschriebenen Innenbeschichtungsverfahren trotz hoher Depositionsrate nicht möglich sein wird. Daher wird in dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, um Bauteile simultan zu beschichten, damit die Beschichtungskosten vergleichbar mit der Außenbeschichtung zu halten und so den Einsatz in der Serienfertigung zu ermöglichen. Die Anforderungen an ein industrielles Beschichtungsverfahren zeichnen sich neben den ausreichend guten Schichteigenschaften dadurch aus, dass der Prozess reproduzierbar ist, dass das Handling für die Serienfertigung ausgelegt ist und die Taktzeit ausreichend gering ist. Daraus ergeben sich neue Anforderungen an die Anlagen- und Prozessauslegung, die in dieser Arbeit mitberücksichtigt werden.

5 Methodik

5.1 Übersicht zum Ablauf der Arbeit

Aufgrund der Aufgabenstellung ist ein chronologisches Vorgehen zur Untersuchung von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen zwingend notwendig. Die Aufgaben lassen sich grob in drei Hauptgruppen unterscheiden: Anlagentechnik, Plasmauntersuchung und Untersuchungen zur Beschichtung. Der Versuchsplan ist in Abbildung 12 im Detail dargestellt. Zunächst wird eine fähige Anlage anhand von Machbarkeitsuntersuchungen und notwendigen Anforderungen konzeptioniert, konstruiert und gefertigt. Im Anschluss werden die Hohlkathodenentladungen auf ihr Verhalten und ihre Einsatzgrenzen hin untersucht. Wichtig hierbei ist die Feststellung der Reproduzierbarkeit und das Verhalten der Hohlkathodenentladungen bei unterschiedlichen Prozessparametern. Insbesondere sind die unterschiedlichen Verhaltensweisen des simultanen Betriebs gegenüber der singular betriebenen Hohlkathodenentladung wichtig. Abschließend werden die Hohlkathodenentladungen zur Beschichtung von amorphen Kohlenstoffschichten verwendet. Die Identifizierung der Einflussgrößen auf die Beschichtung, wie der Ätztvorgang, die Prozessparameter und die Reaktanten auf die Schichteigenschaften, ist wichtig, um die Schichteigenschaften für die Applikation zielgerichtet steuern zu können. Alle Untersuchungen werden in Kontext zu aktuellen Plasma- und Schichtwachstumstheorien gesetzt und diskutiert.

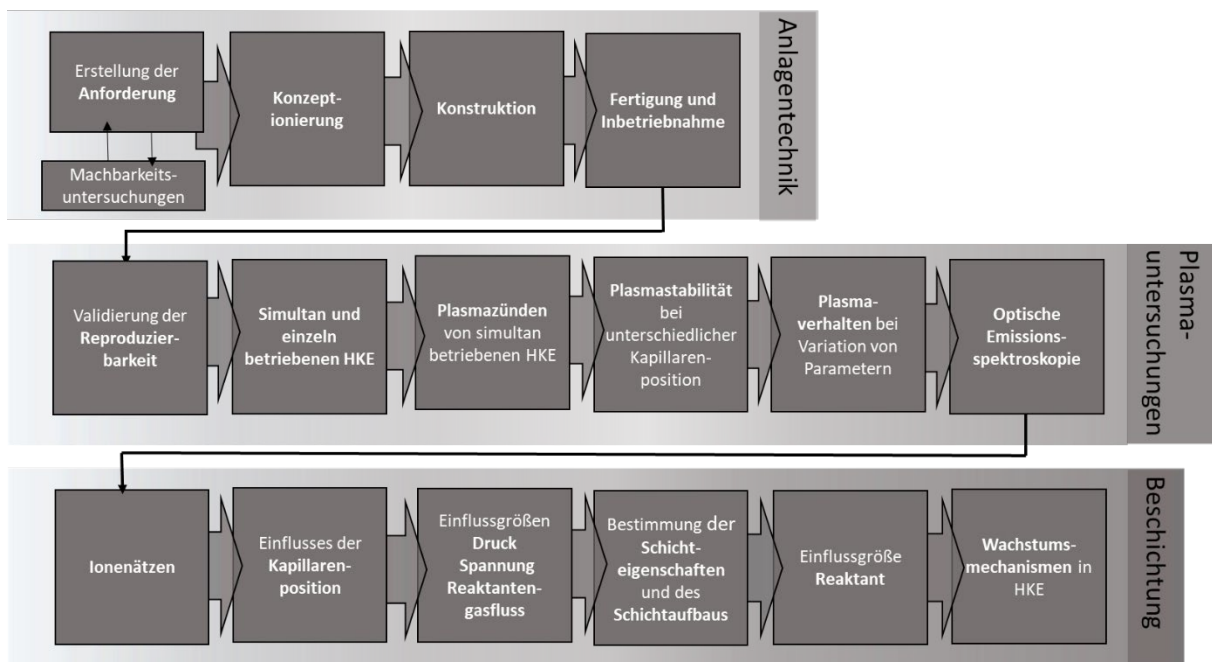


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung, gegliedert in Anlagentechnik, Plasmauntersuchungen und Beschichtung. (HEK: Hohlkathodenentladung)

5.2 Beschichtungsexperimente

5.3 Probenpräparation

Die Oberflächen der Prüfkörper (siehe Kapitel 6.3.4) für die Beschichtungsversuche bestehen aus gehärtetem X40CrMoV5-1 Warmarbeitsstahl mit einer Vickershärte $>800 \text{ HV}_{10}$ und werden in einem definierten Schleif- und Läpp-Prozess so behandelt, dass sie eine Oberflächengüte von $R_a = 0,004 \mu\text{m}$ und $R_z = 0,03 \mu\text{m}$ besitzen. Im Anschluss werden sie im Isopropanol-Ultraschallbad 10 min gereinigt. Vor jedem Beschichtungsprozess werden sie mit einem fusselfreien Tuch und Isopropanol abgewischt, um lose Verschmutzungen zu entfernen.

5.3.1 Versuchsdurchführung

Die Versuche lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Plasmauntersuchungen und Untersuchungen der Schichteigenschaften. Die Plasmauntersuchungen werden an einem rotationssymmetrischen Probekörper mit einem Innendurchmesser von 4 mm durchgeführt. Die Probekörper haben vor jedem Versuch Raumtemperatur. Für eine Versuchsreihe werden die gleichen Probekörper verwendet, da bereits kleinste geometrische Schwankungen das Plasma verändern würden, so dass keine Vergleichbarkeit mehr gegeben sein könnte. Die Versuche werden mindestens drei Mal durchgeführt. Alle Ergebnisse werden miteinander verglichen und auf Plausibilität überprüft. Für die Ergebnisdarstellung wird jedoch überwiegend ein Versuch dargestellt, da die Zusammenführung der Ergebnisse die Übersichtlichkeit deutlich reduzieren würde und gewisse Effekte in den Schwankungen nicht erkennbar wären. Dies tritt überwiegend in den Versuchen mit simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen auf, da sich nicht reproduzierbare Hohlkathodenschwankungen in jedem Versuch zeigen. Die Untersuchungen zu Schichteigenschaften werden an segmentierten Modellhohlkathoden, die eine Hohlkathode mit einem Innendurchmesser von 4 mm simulieren, durchgeführt (siehe Kapitel 6.3.4). Der segmentierte Aufbau kann dazu führen, dass Leckagen zwischen den Segmenten entstehen. Alle Kontaktflächen werden vor dem Versuch poliert, um den Effekt zu reduzieren. Daraus resultierende Druckschwankungen lassen sich nicht gänzlich vermeiden und müssen daher in der Diskussion miteinbezogen werden. Der segmentierte Aufbau ermöglicht eine wiederholbare Oberflächengüte auf den Probekörpern. Ferner ermöglicht die ebene Oberfläche des Probekörpers wiederholbare Messungen an der Schicht, ohne die Genauigkeit durch geometrische Einflüsse zu reduzieren. Bei der Erzeugung der Schichten werden immer die gleichen Vorbeschichtungsprozesse verwendet. Die Reinigung und die Temperatur des Substrats sind somit immer etwa gleich. Zur Bestimmung der Einsatzgrenzen der Hohlkathodenentladungen bei unterschiedlichen Prozessparametern wird überwiegend eine singuläre Hohlkathodenentladung betrieben, um die Effekte von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen auszuschließen. Ein simultaner Betrieb führt zu einer Instabilität des Plasmas, so dass sich mögliche Grenzen nicht mehr identifizieren ließen.

5.4 Dünnschichtanalytik

5.4.1 Schichtdickenbestimmung mittels Reflektometrie

Die Schichtdickenbestimmung durch ein Reflektometer ist ein schnelles und zerstörungsfreies Messverfahren, mit dem transparente bzw. teiltransparente dünne Schichten vermessen werden können. In einem Winkel von $\alpha = 0^\circ$ wird die Schicht mit Weißlicht bestrahlt. An den Grenzflächen Luft/Schicht und Schicht/Substrat wird das Licht teilweise reflektiert. Abhängig von der Schichtdicke d und Brechungsindex n interferiert das reflektierte Licht bei bestimmten Wellenlängen konstruktiv, welches durch ein Spektrometer aufgenommen werden kann [Bey12]. Mit der Formel

$$d = \frac{\lambda * m}{2 n_b} \quad (13),$$

wobei λ die Wellenlänge, m ein ganzzahliges Vielfaches und n_b der Brechungsindex sind, kann die Schichtdicke bestimmt werden. In Abbildung 13 ist das Wirkprinzip dieses Messverfahrens schematisch dargestellt. Jede Messung wird drei Mal an einem Reflektometer der Firma A.S.&Co GmbH, das aus einem umgebauten Mikroskop (Carl Zeiss Axio Imager A1m) besteht und den Wellenlängenbereich eines Interferometers von 350 nm bis 1700 nm abdeckt, durchgeführt. Der Brechungsindex n des Normals wird mit der Ellipsometrie bei unterschiedlichen Schichtdicken und a:C:H Schichten mit unterschiedlichen Wasserstoffgehalten bestimmt und in der Software hinterlegt. Die Richtigkeit der Messmethodik wird mittels Kalottenschliffverfahren überprüft.

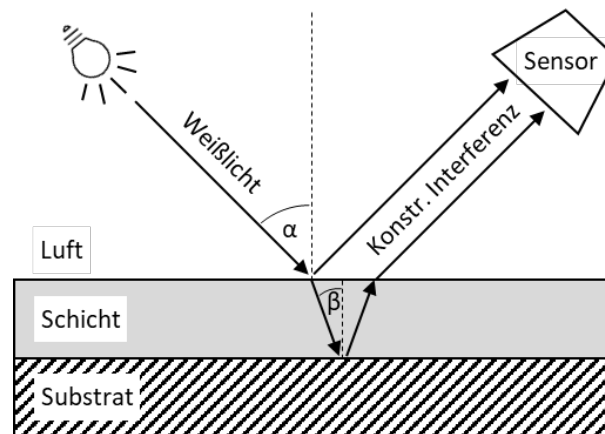


Abbildung 13: Wirkprinzip der Reflektometrie an teiltransparenten Schichten. Im experimentellen Aufbau ist $\alpha = 0^\circ$. Zur Verbesserung des Verständnisses wurde die Darstellung angepasst.

5.4.2 Härtebestimmung mit Mikro- und Nanoindentation

Die Härtebestimmung einer Schicht durch Mikro- oder Nanoindentation ist ein zerstörendes Prüfverfahren, bei dem ein Diamantindenter mit einer vorher definierten Kraft in die Schicht eindringt. Durch die Aufzeichnung der Kraft-Eindringkurve werden die Elastizität und Härte bestimmt (Abbildung

14). Die Härte wird als Quotient aus maximal aufgebrachtener Last und projizierter Kontaktfläche unter Last definiert [Gök15]:

$$H = \frac{F_{max}}{A_c(h_c)} \quad (14)$$

Beide Verfahren unterscheiden sich üblicherweise lediglich in der Kraft, die zur Indentation verwendet wird. Bei zu geringen Eindringtiefen entsteht durch die Oberflächenrauheit eine Messunsicherheit. Die Messabweichungen nehmen mit kleineren Lasten zu, so dass zum einen eine hohe Oberflächengüte für die Messung notwendig ist und zum anderen möglichst hohe Kräfte verwendet werden müssen. Übersteigt die Eindringtiefe jedoch den Wert von 10% der Schichtdicke, ist der Einfluss des Substrats nicht mehr vernachlässigbar und die Messung wird verfälscht. Daher werden die Proben für eine reproduzierbare, geringe Rauigkeit poliert, ausreichend hohe Kräfte verwendet und Messungen, die stark von den üblichen Messwerten abweichen, entfernt.

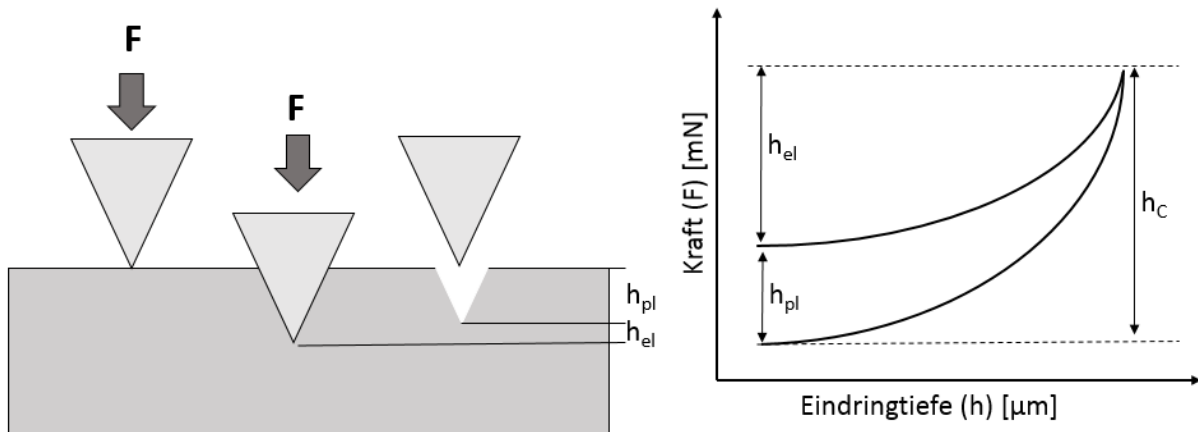


Abbildung 14: Funktionsweise der Indentationsmesstechnik zur Bestimmung der Härte von dünnen Schichten

Die Mikrohärtmessung erfolgt durch ein Fischerscope H100 mit der Verarbeitungssoftware WIN-HCU der Firma Helmut Fischer GmbH. Für die Messung wird ein Vickers-Diamant verwendet und jede Messung wird 25 Mal in einer Linie mit der Länge 1 mm durchgeführt. Die Position wird genau in der Mitte der beschichteten Fläche gewählt. Eine Kraft von 30 mN wird auf die Schicht ausgeübt und innerhalb von 20 Sekunden stetig erhöht. Nach Erreichen der maximalen Kraft wird die Kraft anschließend in derselben Zeit stetig reduziert, bis sie den Wert Null erreicht hat. Aus allen Messungen wird der Durchschnittswert ermittelt und in dieser Arbeit verwendet. Die Nanohärtmessung erfolgt mittels eines Härtemessgeräts der Firma ASMEC Advanced Surface Mechanics GmbH sowie mittels eines Berkovich-Diamanten. Es wird eine Kraft von 10 mN verwendet und jede Messung wird in einem Abstand von 20 µm 25-mal wiederholt.

5.4.3 Raman-Spektroskopie zur Strukturaufklärung

Die Raman-Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode, um die Struktur von Kohlenstoffmolekülen zu charakterisieren [Fer02]. Dabei wird ein monochromatisches Licht auf die Oberfläche gerichtet. Bei der Messung muss darauf geachtet werden, dass der Energieeintrag durch die Photonen die Schicht nicht verändert. Durch Wechselwirkungen der elektromagnetischen Strahlung mit der Elektronenhülle der Moleküle bzw. der Kristallgitter entsteht der Raman-Effekt. Elektronen werden durch das monochromatische Licht auf ein virtuelles Energieniveau gehoben und geben bei der anschließenden Relaxation Photonen ab, unter anderem die Stokes-Linie [Bau17]. Stokes-Linien, die charakteristisch für Kristallstrukturen sind, werden in der Schicht erzeugt und können detektiert werden. Bei amorphen Kohlenstoffschichten entstehen zwei charakteristische Peaks, der D-Peak bei 1.360 cm^{-1} und der G-Peak bei 1.560 cm^{-1} , die Informationen über die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffe geben (Abbildung 15)[Fer02]. Stokes-Linien, die durch die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffe entstehen, werden durch die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Stokes überstrahlt und können nicht separiert werden [Wad80][Shr90][Sal96]. Daher gibt die Raman-Spektroskopie mit nur einer Welllänge Informationen über die sp^2 -Hybridisierung an. Der G-Peak entsteht durch Bindungsausdehnung von sp^2 -Atomen von sowohl Kohlenstoffringen als auch Kohlenstoffketten [Fer02]. Der D-Peak entsteht durch die Bindungsausdehnung von Kohlenstoffringen. Die Intensität des G-Peaks ist von der Qualität und nur indirekt von der Quantität der sp^2 -Bindungen abhängig [Fer02].

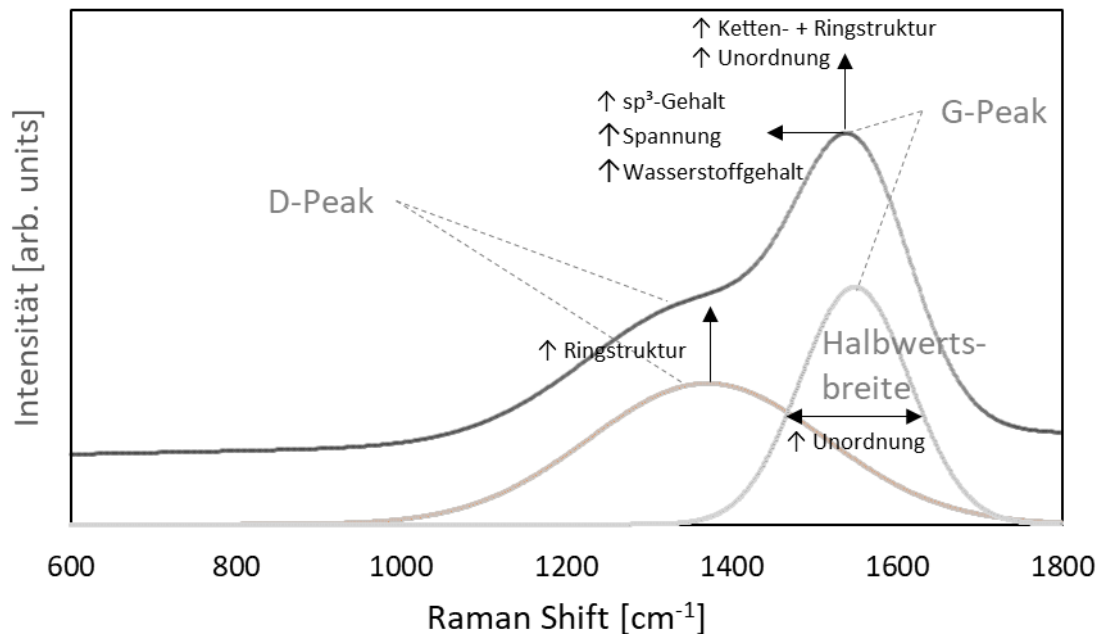


Abbildung 15: Raman-Spektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht

Aus dem Raman-Spektrum lassen sich für amorphe Kohlenstoffschichten unterschiedliche Informationen schließen. Die Bedeutung der jeweiligen Kennwerte ist abhängig von dem Wasserstoffgehalt der Schicht und muss daher mit einbezogen werden. Die in dieser Arbeit erzeugten Schichten besitzen einen

Wasserstoffgehalt < 20 at. %. Die Kennwerte der Raman-Spektroskopie können daher folgenderweise gedeutet werden (Abbildung 15):

- Das Verhältnis I_D/I_G korreliert mit der Unordnung im Schichtaufbau. Sinkt das Verhältnis, so sind mehr Kohlenstoffketten zu finden und die Unordnung steigt. Empirische Korrelationen zeigen darüber hinaus, dass der Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff mit sinkendem Verhältnis zunimmt [Cas05 S.2].
- Die Halbwertsbreite (FWHM) kann mit der strukturellen Unordnung korrelieren. Strukturelle Unordnung entsteht hier durch Bindungswinkel und Bindungslängen, nicht durch die Größe und Form der sp^2 -Cluster, wovon die topologische Unordnung herrührt. Mit steigender Halbwertsbreite nimmt die Unordnung der Kohlenstoffschicht zu [Cas05 S.4].
- Die G-Peak-Position korreliert empirisch mit dem sp^3 -Anteil in der Schicht. Eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen deutet auf einen höheren sp^3 -Anteil hin. Ferner kann eine Verringerung der Eigenspannungen, aber auch eine Erhöhung des Wasserstoffgehalts in der amorphen Kohlenstoffschicht, eine Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen verursachen. [Cas05 S.2]
- Der Zusammenhang zwischen der Steigung der Grundlinie m und I_D ist hier nicht zulässig, da diese empirische Korrelation erst ab einem Wasserstoffgehalt von > 20 at. % gilt. Der Wasserstoffgehalt würde mit steigendem Verhältnis m/I_D zunehmen [Cas05 S.4].
- Bei a-C:H:Si Schichten nimmt das Verhältnis I_D/I_G mit steigendem Siliziumgehalt ab. [Bab09].

Es wird das Renishaw-Raman-Spektroskop mit einem 514,5 nm Laser (Lasermodule, Typ Aries-163) verwendet. Das Spektrum wird zwischen 800 cm^{-1} und 1.800 cm^{-1} aufgenommen. Zur Auswertung wurde die Software WIRE V.1.3.18 verwendet und die Spektren werden mit zwei Gaußkurven gefittet. Jede Messung wurde drei Mal durchgeführt. Die Messparameter wurden so gewählt, dass der Energieeintrag durch den Laser keine Auswirkungen auf die Schichtstruktur besitzt.

5.4.4 Sekundärionenmassenspektroskopie zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung

Die Sekundärionenmassenspektroskopie ist eine Methode zur Analyse der Schichtzusammensetzung. Dabei können Wasserstoff oder seine Isotope nachgewiesen werden. Durch einen Ionenstrahl wird die Schicht Lage für Lage abgetragen und die hierbei entstandenen Sekundärteilchen über ihre Masse bestimmt [Fre95 S.294]. Die verwendeten Primärionen sind Cs^+ bei 5 kW und 93 mA, die Messfläche ist $250 \times 250\ \mu\text{m}^2$ und die Sekundärionen sind CsM^+ mit $M=H, C, O, Si, Ar$ und Fe . Eine Kalibrierung der Konzentrationskalen erfolgte durch entsprechende Kalibrierungsstandards und mittels unterschiedlicher Kohlenstoffschichten, so dass der Wasserstoffgehalt auch bei DLC-Schichten quantitativ bestimmt werden kann. Die Messungen wurden am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST durchgeführt.

5.5 Plasmadiagnostik

5.5.1 Strom-Spannung-Diagnostik

Zur Abschätzung der Plasmadichte stellt die Strom-Spannungskurve ein probates Mittel dar. Die im Plasma geladenen Teilchen erzeugen an der Spannungsversorgung einen Stromfluss. Mit steigender Plasmadichte steigt der Strom aufgrund der Erhöhung der Anzahl der geladenen Teilchen an. Elektronen werden von positiv geladenen Oberflächen angezogen und vom System abgeführt. Ionen rekombinieren an der Substratoberfläche. Ferner entstehen Sekundärelektronen an der Oberfläche. Der Entladungsstrom, der an der Kathode abfließt, ist die Summe aus Elektronen- und Ionenstrom und wird mit der Formel [Str11 S.312]

$$I = I_e + I_i = \frac{I_e^{pe} e^{\alpha d}}{1 - \gamma_{SE}(e^{\alpha d} - 1)}, \quad (15)$$

beschrieben, wobei I_e^{pe} der Beitrag ist, der von der Photoemission erzeugt wird, γ_{SE} der Sekundärelektronenkoeffizient, α der erste Townsend-Koeffizient und d der Durchmesser sind. Der Sekundärelektronenkoeffizient für Stahl und Argon liegt bei circa 0,1.

5.5.2 Passive Thermosonde

Aufgrund des Versuchsaufbaus ist die Wahl der plasmatechnischen Messverfahren limitiert. Die passive Thermosonde bietet die Möglichkeit den Energieeintrag J_{in} auf der Substratoberfläche zu messen [Bla10 S84]. Das Thermoelement (Typ K) wird hierbei zwischen der Aufnahme und dem Prüfkörper eingeklemmt. Die Kontaktierung beider Kabel erfolgt durch eine gezielte Verspannung, so dass ein definierter Kontakt entsteht. Dafür werden die Aufheiz- und Abkühlraten ermittelt. Die Messwerte werden mit 1 Hz mittels eines Datenloggers aufgezeichnet. Der Energieeintrag J_{in} während des Plasmaprozesses besteht aus der Summe eingebrachter Energien unterschiedlicher Plasmaprozesse:

$$J_{in} = J_e + J_i + J_{rec} + J_{cond} + J_{mol} + J_{sput} + J_{rad} \quad (16)$$

Dabei ist J_e der Elektronenfluss, der aus der Maxwell'schen Elektronenverteilungsfunktion resultiert, J_i der Ionenstrom, J_{rec} der Einfluss von Ionenrekombinationen an der Oberfläche, J_{cond} die Kondensation bei Depositionsprozessen, J_{mol} der Einfluss von Desorptionsprozessen, J_{sput} der Einfluss von Zerstäubungsprozessen und J_{rad} der Photoneneintrag [Bor12]. Der Energieeintrag J_{in} pro Fläche kann durch die Formel

$$J_{in} = \frac{C_p * [\dot{T}_{heat} - \dot{T}_{cool}]}{A_p} \quad (17)$$

bestimmt werden. Für die Wärmekapazität C_p wird 8212,4 J/K für den verwendeten Stahl genommen. Zur Bestimmung der Aufheizrate \dot{T}_{heat} wird eine Hohlkathodenentladung für 10 Sekunden betrieben

und zur Bestimmung der Abkühlraten \dot{T}_{cool} wird so lange abgekühlt, bis das Substrat die Raumtemperatur erreicht. A_p ist die Mantelfläche der verwendeten Hohlkathode.

5.5.3 Optische Emissionsspektroskopie

Mit der optischen Emissionsspektroskopie können typische Übergänge zwischen Energieniveaus von Atomen und Molekülen gemessen werden. Charakteristische Emissionsspektren werden aufgenommen und den jeweiligen Prozessen zugeordnet. Dadurch lassen sich Rückschlüsse über die im Plasma vorhandenen Spezies und Energien ziehen, aber auch Informationen über die Teilchendichte in verschiedenen Anregungszustände und dem Grundzustand ableiten [Bla10 S.86].

Zur Messung der Spektren wird der Prüfkörper durch ein Quarzglas-Plättchen (Corning 7989) der Firma Korth Kristalle GmbH gleicher Abmaße ersetzt. Ein Glasfaserkabel mit einem Durchmesser von 2,5 mm der Firma Thorlabs (UM22-400) kann mit Hilfe eines Glasfaseradapters (ADAF1 Thorlabs) an vier Messpositionen (3, 5, 10, 16 und 25 mm) angebracht werden. Über eine Glasfaserdurchführung wird das Glasfaserkabel in die Atmosphäre und zum Spektroskop geführt. Der Aufbau ist in Abbildung 16 schematisch dargestellt.

Das verwendete Spektroskop ist ein Ocean Optics S2000 und wurde mittels einer Argonlampe und einer Quecksilberdampfampe, die eine Wellenlängen von 300 nm bis 900 nm aufweist, kalibriert.

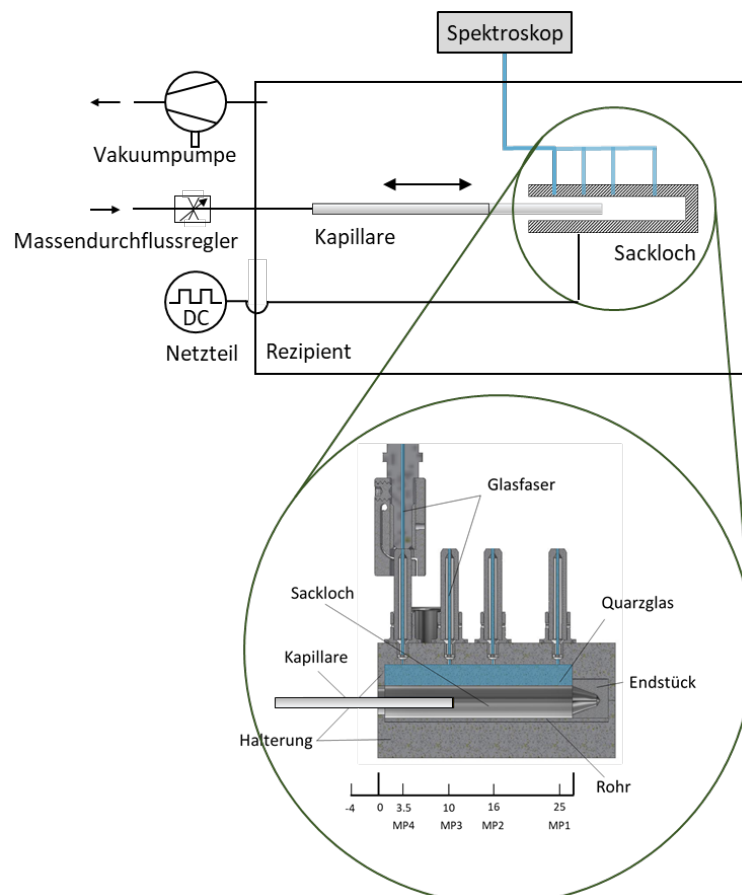


Abbildung 16: Aufbau zur Messung des optischen Emissionsspektrums

Bei diesem Aufbau kann jeweils nur eine Messposition gemessen werden. Vor jeder Messung wird sichergestellt, dass das Quarzglas nicht beschichtet ist. Gegebenenfalls wird die Schicht mit Schleifpapier mit einer 2.500 Körnung entfernt und das Quarzglas mit Isopropanol gereinigt. Bei der Aufnahme der Spektren wird darauf geachtet, dass das Quarzglas möglichst wenig vom Plasma beeinträchtigt wird und dass das gemessene Plasma nach der Zündung, bzw. Spannungserhöhung, stabilisiert ist. Der Gasfluss wird mehrere Sekunden vor dem Plasmazünden eingestellt, so dass sich ein stabiler Druck und eine stabile Gasströmung gebildet haben.

6 Design der Innenbeschichtungsanlage

6.1 Konzeptionierung

Ziel der Konzeptionierung einer parallelisierten Innenbeschichtungsanlage ist es, ein wirtschaftliches Konzept zu entwickeln, mit dem es möglich ist, die Kavitäten von Bauteilen im industriellen Maßstab zu beschichten. Zur Konzeptionierung der Anlage wurde eine Produktentwicklungssystematik verwendet, die eine Reihenfolge von Schritten vorsieht, welche in Abbildung 17 dargestellt ist.

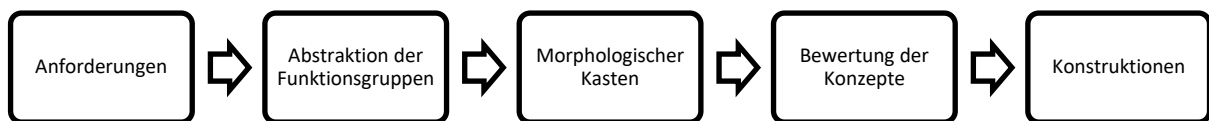


Abbildung 17: Verwendete Systematik zur Konzeptionierung

Zuzüglich zu den funktionstechnischen Anforderungen werden wirtschaftliche Kriterien bei der Auslegung der Anlage betrachtet. Dazu zählen Faktoren, wie geringe Anlagenkosten und Prozesstaktzeiten, als auch Qualitätsaspekte, wie die Sicherstellung von gleichbleibender Qualität, das Monitoring zur Prozess- und Anlagenkontrolle sowie die Ausschussreduzierung. Zur funktionstechnischen Auslegung wurden Machbarkeitsuntersuchungen an einer Versuchsanlage durchgeführt, um die Anforderungskennwerte zu bestimmen. Wichtige Aspekte sind dabei die Zündung von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen mit einer einzelnen Spannungsversorgung, das Monitoring von simultan betriebenen Entladungen, konstruktive Aspekte zu Vermeidung von Lichtbogenentladungen und prozesstechnische Anforderungen.

Nach Durchlaufen der Produktentwicklungssystematik hat sich ein Konzept von den anderen hervorgehoben. Bei diesem Konzept sind kostentreibende Komponenten, wie der Rezipient, die Spannungsversorgung, die Massendurchflussregler, der Vakuumpumpstand etc., nur einmal vorhanden, um die Anlagenkosten möglichst gering zu halten. Ferner sieht dieses Konzept ein Schubladensystem zur schnellen Bauteilchargierung vor, so dass die Bauteile außerhalb des Rezipienten und unabhängig vom Prozess chargiert werden können. Das Prozessmonitoring erfolgt für jede einzelne Hohlkathode durch Stromkennlinien, die sowohl Informationen über den Beschichtungsprozess als auch über anlagentechnische Schwankungen geben. Zur Überprüfung des Gasflusses sind Drucksensoren nach der Gasaufteilung vorgesehen. Die Parallelisierung der Beschichtung erfolgt zunächst durch vier simultan betriebene Hohlkathodenentladungen. Die Wirtschaftlichkeit und mögliche Erhöhung der Hohlkathodenanzahl wird nach Abschluss der Untersuchung der funktionellen Aspekte in Kapitel 9.3 diskutiert.

6.2 Funktionsweise

Die Innenbeschichtung beruht auf dem Prinzip, dass eine Hohlkathodenentladung in einem Sackloch gezündet und aufrechterhalten wird und ein Gasaustausch durch das direkte Einströmen des Arbeitsgas-Reaktanten-Gasgemisches an der zu beschichtenden Stelle stattfindet. Hierfür sind vier Sacklöcher, die an einer Spannungsversorgung elektrisch angeschlossen sind, in einem Feinvakuum vertikal angeordnet. Die Sacklöcher sind voneinander elektrisch isoliert. Zur Strommessung wird die Spannungsversorgung außerhalb des Rezipienten in vier Einzelleitungen aufgeteilt, mit einem Stromsensor versehen, separat in den Rezipienten eingeführt und an die Sacklöcher angeschlossen. Durch Kapillaren, die konzentrisch zur Mittelachse der Sacklöcher angeordnet sind, strömt das Gas direkt in die Sacklöcher, so dass sich dort ein Staudruck bildet, der zwei Zehnerpotenzen größer ist, als der Druck im Rezipienten. Eine Vertikalbewegung des Sackloch-Arrays wird durch einen Linearantrieb realisiert. In Abbildung 18 ist der schematische Aufbau der Innenbeschichtungsanlage dargestellt.

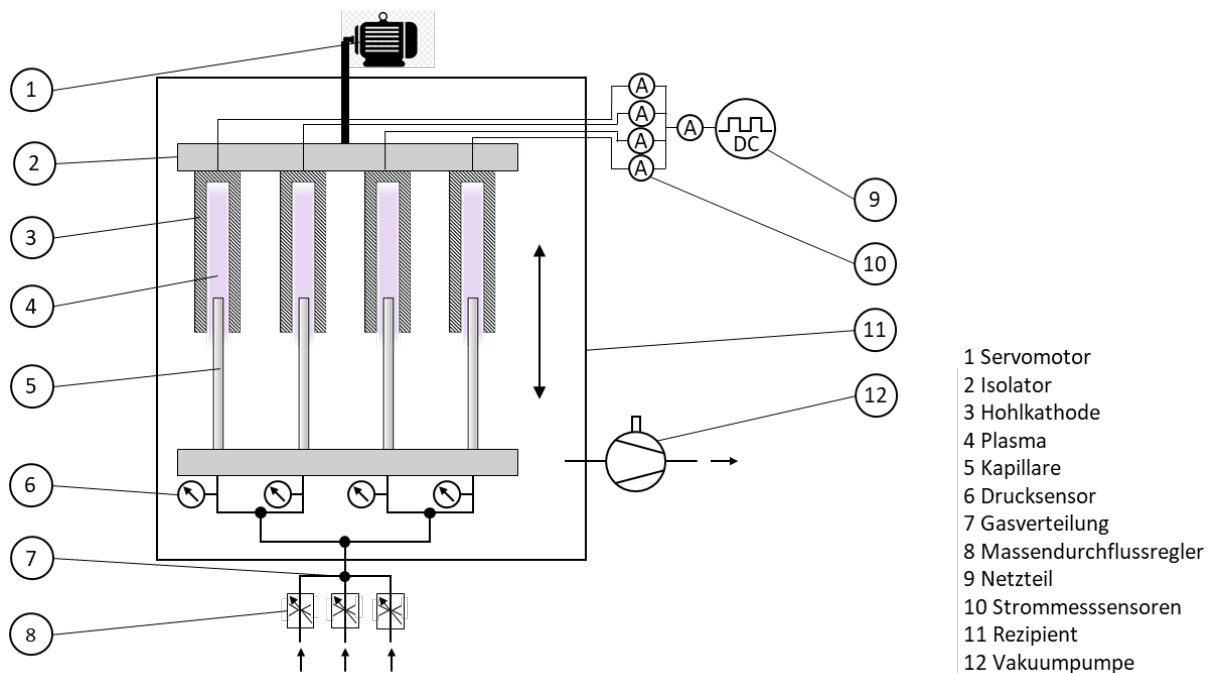


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der Innenbeschichtungsanlage

Für das Zünden und Aufrechterhalten der Hohlkathodenentladung wird Argon in die Sacklöcher geleitet und eine Spannung angelegt. Die Kapillare befindet sich dabei außerhalb des Sacklochs. Erst wenn die Hohlkathodenentladung stabil ist, wird das Sackloch-Array heruntergefahren und die Kapillaren dringen in die Sacklöcher ein. Wenn die gewünschte Kapillarenposition erreicht ist, wird ein Reaktant zum Argon gemischt und eine Schichtabscheidung kann stattfinden. Die Plasmaerzeugung und die Schichtabscheidung sind durch den Aufbau miteinander gekoppelt, so dass bei der Wahl der Beschichtungsparameter immer auch die Plasmastabilität mit eingebunden werden muss. Die Haupteinflussparameter auf das Plasma sind die durch die Spannungsversorgung eingebrachte Energie, der Druck, der durch den Gasfluss und Kapillarenposition bestimmt wird, und die Gasspezies.

6.3 Mechanische Komponenten

6.3.1 Aufbau

Der Aufbau der Innenbeschichtungsanlage ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Anlage besteht aus einem Rezipienten, einer Vorvakuum pumpenstation, dem Innenaufbau, vier Massendurchflussreglern, einer Spannungsversorgung, einem Linearantrieb sowie diversen Drucksensoren. Der Rezipient kann durch den Vakuumpumpenstand einen Druck von 0,001 mbar erreichen. Der Innenaufbau der Beschichtungsanlage ist in zwei Baugruppen unterteilt: die Bauteilhalterung und die Kapillarenhalterung mit einer Gasverteilung. Der Innenaufbau ist mit vier Schrauben am Rezipienten fixiert und kann komplett aus der Kammer entnommen werden, um ihn außerhalb der Kammer zusammenzubauen bzw. zu warten. Die Bauteilhalterung wird an zwei Stangen fixiert und mit einer Kupplung am Axialantrieb befestigt, so dass sie mittels des Servomotors entlang der Stangenführung in vertikaler Richtung bewegt werden kann. Ein Abschirmblech, das auf den Kapillarenhalterungen angebracht ist, schützt diese vor unerwünschtem Energieeintrag durch Ionen und aktive Spezies aus den Beschichtungsprozessen.

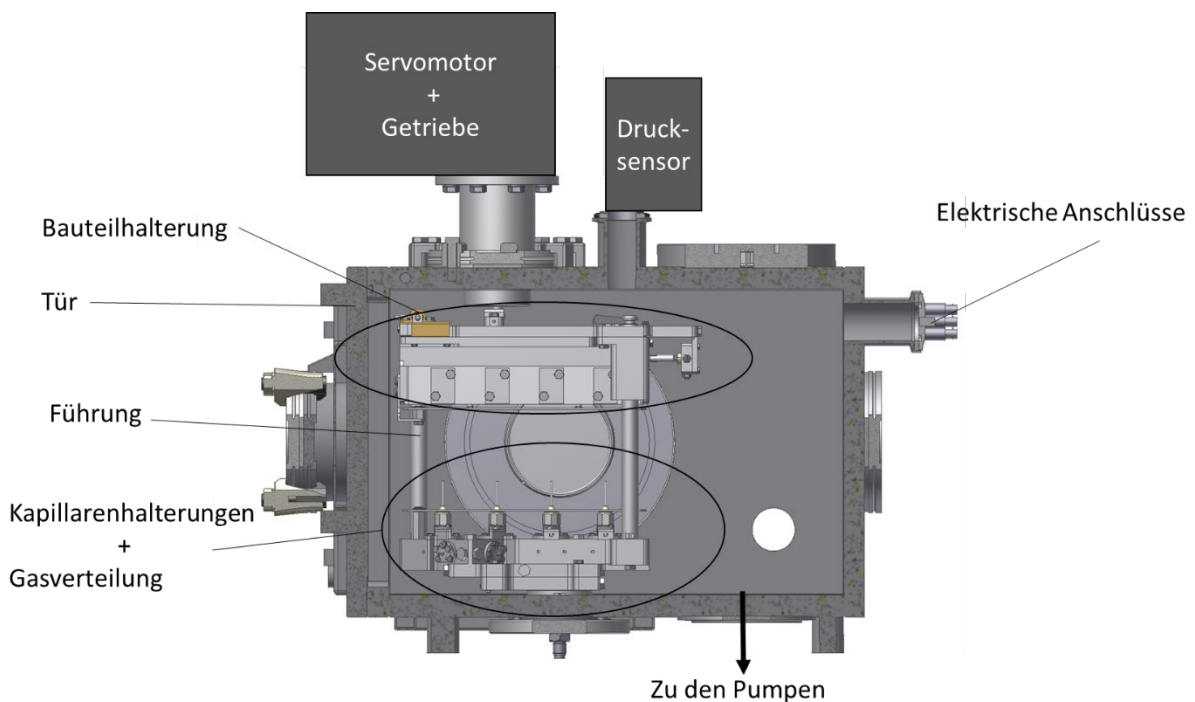


Abbildung 19: Aufbau der Innenbeschichtungsanlage

6.3.2 Gasverteilung

Der Aufbau der Gasverteilung ist in Abbildung 20 dargestellt und besteht aus einer Y-Gasverteilung, Zentrierringen, Spannzangen und Kapillaren. Die verwendeten Gase werden durch jeweils einen Massendurchflussregler der Firma Bronkhorst Deutschland Nord GmbH gesteuert und innerhalb des Rezipienten fraktal aufgeteilt, da so ein homogener Druck über alle Sacklöcher sichergestellt werden

kann, was für eine simultane Plasmazündung und gleiche Beschichtungsbedingungen erforderlich ist [Fed02 S59]. Die Gasrohre der einzelnen Massendurchflussregler sind miteinander verbunden, so dass eine Durchmischung der Gase vor dem Gaseinlass in den Rezipienten erfolgt. Für einen minimalen Gasstromwiderstand und eine gleichmäßige Verteilung des Gases wird eine Y-Verteilung verwendet. An jede Gasleitung ist ein Drucksensor der Firma Kulite Semiconductor Products Inc. angeschlossen, welcher zur Überprüfung der Gasflussgleichheit dient. Die Zuführung der Gase in die Hohlkathode erfolgt durch Kapillaren der Firma Friatec AG aus Aluminiumoxid mit einer Länge von 70 mm, einem Außendurchmesser von 1,7 mm und einem Innendurchmesser von 1,1 mm. Die Positionierung und Fixierung wird mit Hilfe eines Zentrierrings und einer Spannzange realisiert. Für den Kapillarenwechsel kann diese Baugruppe gelöst werden, so dass der Wechsel außerhalb der Kammer erfolgen kann. Auf der Kapillarenbefestigung ist ein Abdeckring aus PTFE befestigt, um eine komplette Beschichtung der Kapillare und die dadurch resultierende eventuelle elektrische Leitfähigkeit der Kapillare zu verhindern.

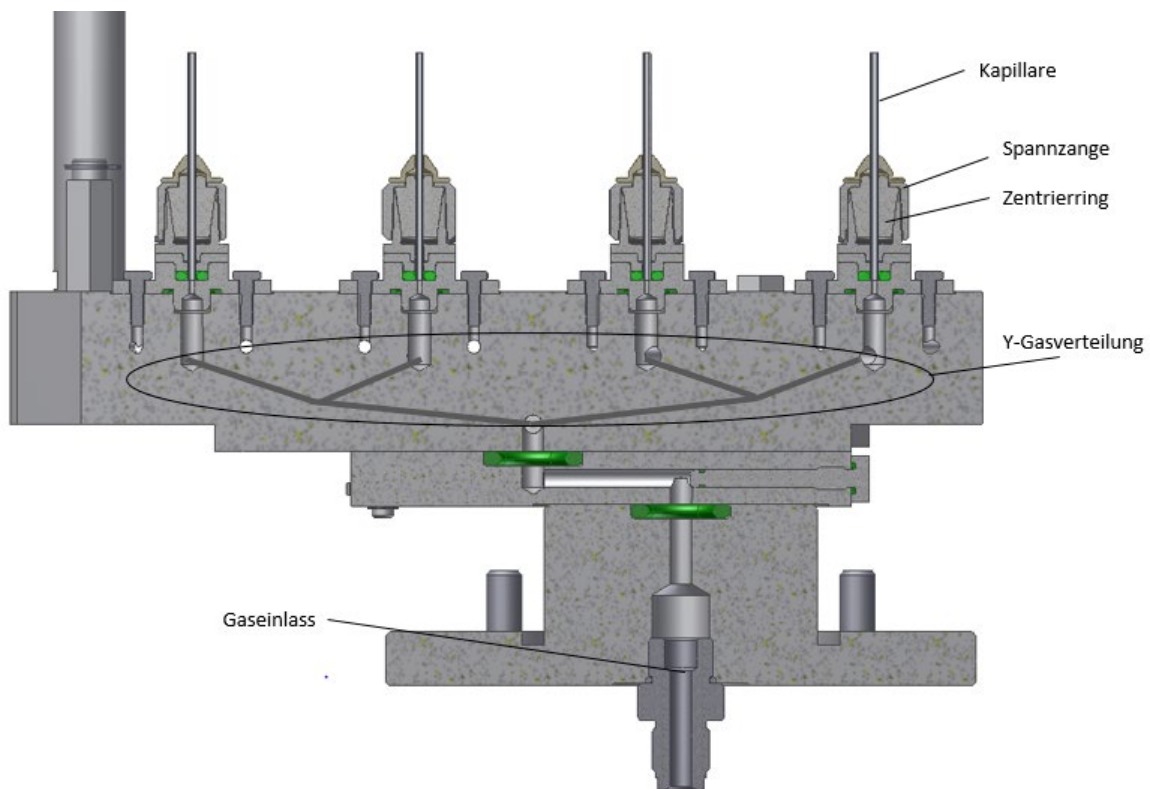


Abbildung 20: Schnittbild des Aufbaus der Kapillarenhalterungen und der Gasverteilung

6.3.3 Bauteilhalterung

Die Bauteilhalterung ist in Abbildung 21 dargestellt. Sie besteht aus einem Schlitten, aus einer Probenhalterung, in der die Segmente der Hohlkathode angebracht sind, aus einer Halterung aus Bornitrid, die die Probenhalterungen voneinander isolierend fixiert, aus einer Kupplung, aus einer Arretierung, welche die axiale Bewegung beim Ausbau verhindert, aus einer Einstellvorrichtung, die mittels einer Zustellschraube eine x-Anpassung des Schlittens ermöglicht sowie aus einer elektrischen

Kontaktierung. Der Schlitten dient dazu, die Bauteilchargierung und -dechargierung auf einfache Weise außerhalb des Rezipienten zu ermöglichen. Er kann nach dem Lösen des Arretierstifts aus der Anlage herausgezogen werden. Der Schlitten wird durch eine Schwertnut in der Anlage positioniert und durch den Arretierstift fixiert, so dass dieselbe Position nach jedem Probenwechsel sichergestellt werden kann. Die Probenhalterung besteht aus zwei Segmenten, die durch zwei Schrauben miteinander befestigt werden. In der Probenhalterung sind Negativprofile der Hohlkathoden herausgearbeitet, was eine reproduzierbare Positionierung und Fixierung der segmentierten Probekörper ermöglicht. Jede Probenhalterung wird durch ein vakuumtaugliches Kabel mit der elektrischen Kontaktierung befestigt. Dieser Aufbau ist durch eine Kugelpkupplung an einem Servomotor befestigt. Durch zwei Führungsstangen kann die komplette Baugruppe vertikal bewegt werden. Die Führungsstangen sorgen für eine gleichbleibende Positionierung der Bauteilhalterungen zur Gasverteilung, die zuvor durch die x-Achsen-Einstellung bestimmt wird. Die Toleranzen der Baugruppe sind sehr gering und die Positionierung der Einzelkomponenten wird durch Stifte bestimmt. Dadurch kann sichergestellt werden, dass die Position der Kapillaren zu den Hohlkathoden an allen Hohlkathoden gleich ist.

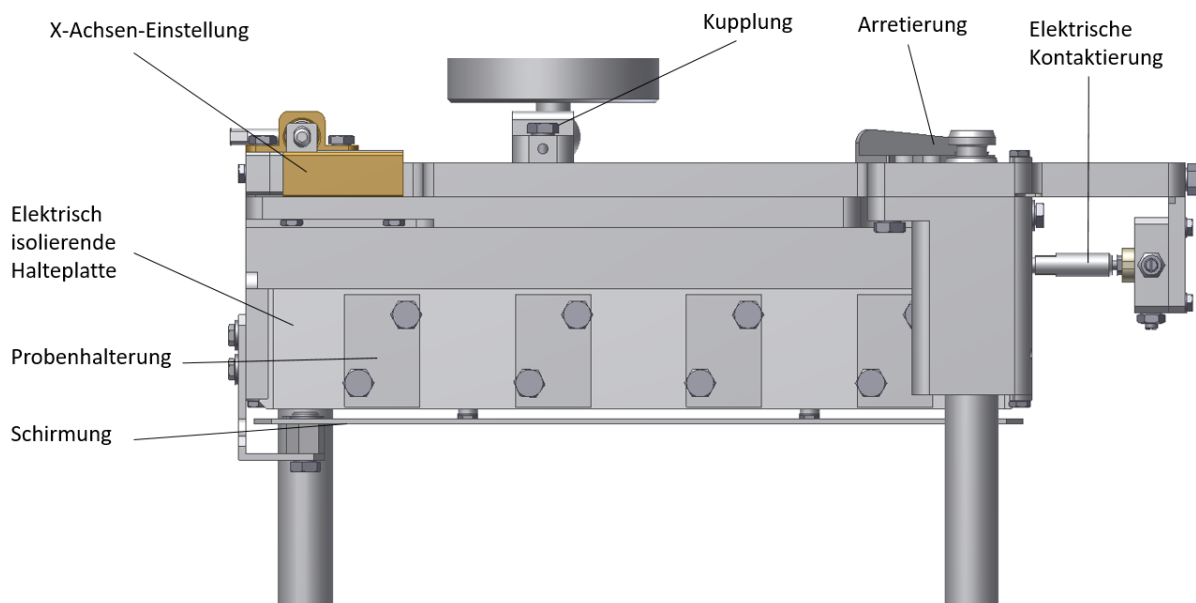


Abbildung 21: Aufbau der Bauteilhalterung

6.3.4 Hohlkathodengeometrie

Die verwendete Hohlkathodengeometrie soll die Innengeometrie eines Düsenkörpers ohne Einspritzlöcher darstellen. Für die meisten Plasmauntersuchungen wird eine Modellgeometrie verwendet, die aus einem Stück besteht. Der Innendurchmesser ist 4 mm und die Länge 26 mm. Für die Beschichtungsversuche jedoch wird der Ansatz von Hofmann eines segmentierten Aufbaus gewählt [Hof16 S.51]. Der Vorteil ist, dass die zu beschichtende Fläche eine gerade Fläche entspricht und so eine einfachere und genauere Schichtanalytik durchgeführt werden kann. Der segmentierte Aufbau ist in Abbildung 22 dargestellt. Der Aufbau besteht aus einem geschlitzten Rohr der Länge 26 mm und

einem Innendurchmesser von 4 mm. Der Prüfkörper ist poliert und besitzt eine Rauigkeit von $R_a=0,004 \mu\text{m}$ und $R_z=0,03 \mu\text{m}$. Er kann an der geschlitzten Seite des Rohres positioniert werden. Ein Endstück schließt diesen Aufbau zu einem Sackloch ab. Diese drei Hohlkathodenelemente sind in einer Probenhalterung gefasst, so dass eine Fixierung des Aufbaus gewährleistet wird. Die Kavität des Endstücks ist konisch mit einer Tiefe von 4 mm geschliffen. Durch die vertikale Verschiebung der Bauteilhalterung verändert sich die Relativposition der Hohlkathode zur Kapillare, so dass die Kapillare in die Hohlkathode eindringen kann. In Abbildung 22 ist die Position der Kapillaren relativ zur Hohlkathode bei einer Kapillarenposition von 15 mm Eindringtiefe exemplarisch dargestellt.

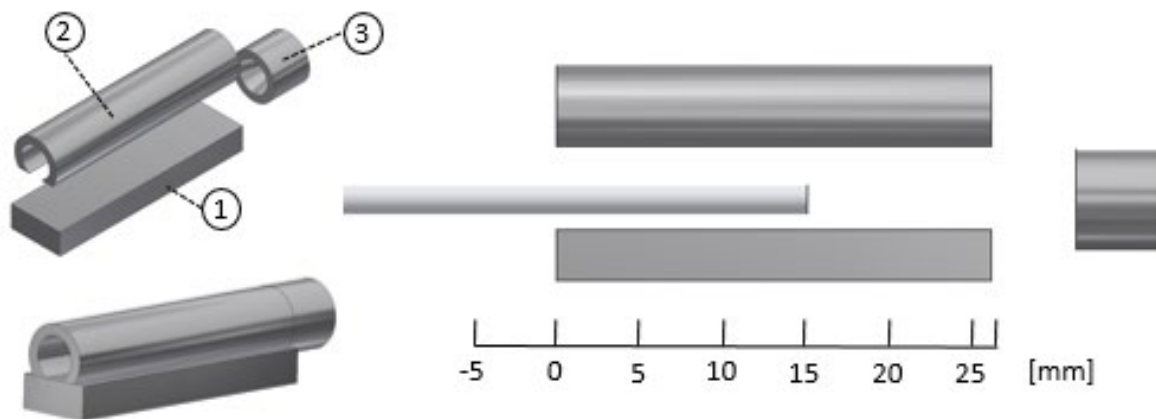


Abbildung 22: Modellgeometrie der Hohlkathoden; links: Aufbau der Hohlkathode, 1:Prüfkörper, 2:Rohr, 3:Abschlussplatte mit einer 40° konischen Vertiefung; rechts: Position der Kapillare zur Modellgeometrie an einer Kapillarenposition 15 mm; Modellgeometrie wird in der Probenhalterung positioniert und gehalten.

6.4 Elektrische Komponenten

6.4.1 Spannungserzeugung

Zur Erzeugung der elektrischen Spannung wird ein Pinnacle Plus (5 kW) der Firma Advanced Energy Industries GmbH mit einer maximalen Spannung von -650 V verwendet. Das Spannungssignal bei unterschiedlichen Spannungen ist in Abbildung 23 dargestellt. Es bildet sich ein Sägezahnmuster und kein Rechtecksignal heraus. Bei höheren Spannungen steigt die Spannungsflanke an, erreicht jedoch nicht gänzlich das Rechteckmuster. Unabhängig von der angelegten Spannung wird für $0,2 \mu\text{s}$ ein positiver Überschwinger der Spannung von -200 V erzeugt. Das Verhältnis zwischen vorgegebener Spannung (U_{mean}) und maximal ausgegebener Spannung (U_{max}) hängt somit von der Puls-Pause-Dauer r_{ppd} und der verwendeten Frequenz f ab. Als Puls-Pause-Dauer wird die Zeitspanne bezeichnet, in der das DC-Signal auf Masse gezogen wird. Während dieser Zeit wird die Energie im Generator zwischengespeichert. Die Puls-Pause-Dauer ist auf maximal 45 % der Periodendauer begrenzt. Für die restliche Periodendauer ist die Ausgangsspannung um den Anteil der Energiespeicherung entsprechend größer. Die Spannungsverstärkung ist unter der Annahme eines idealen Rechtecksignals mit

$$U_{max} = \frac{1000}{1000 - f[kHz] * r_{ppd}[\mu s]} * U_{mean} \quad (18)$$

gegeben. Das für -280 V berechnete Spannungssignal ist in Abbildung 23 dargestellt. Die reale Maximalspannung überschreitet den berechneten Wert um 30 %. Daraus resultiert eine höhere Beschleunigungsspannung für die geladenen Teilchen, was bei der Diskussion berücksichtigt werden muss. Falls nicht anders gekennzeichnet, wird ein gepulstes Gleichspannungssignal mit einer Frequenz von 200 kHz und einer Puls-Pause-Dauer von 0,4 μ s verwendet.

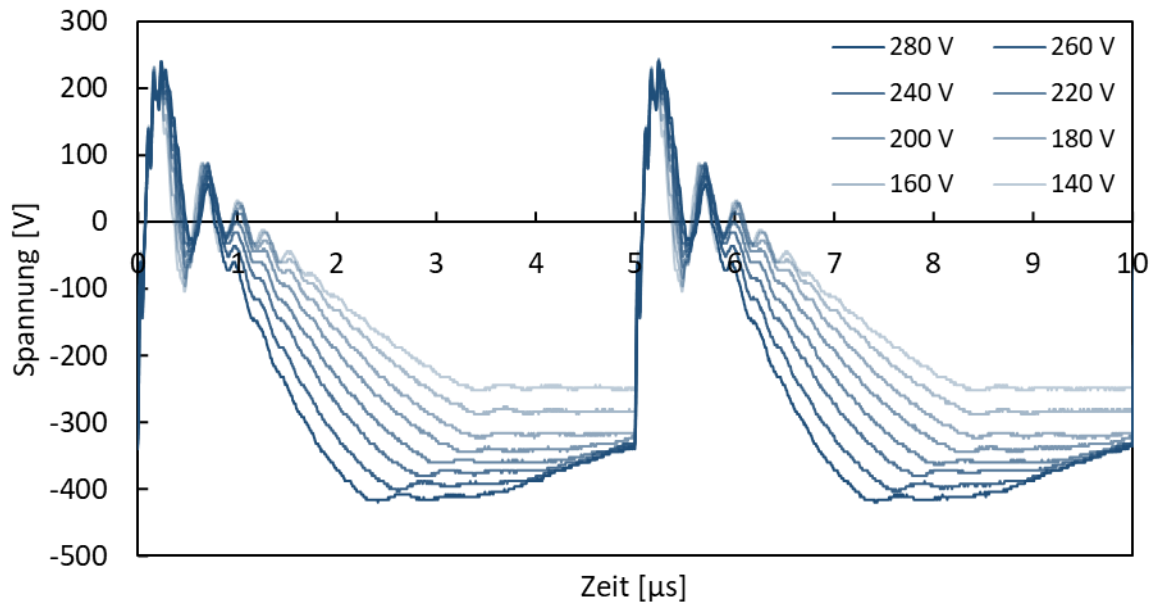


Abbildung 23: Spannungssignal des Pinnacle Plus (5 kW) bei Spannungen von -140 V bis -280 V

6.4.2 Monitoring von resultierenden elektrischen Strömen

Die Strommessung erfolgt zum einen über die Messeinheit im Pinnacle Plus-Netzteil und zum anderen über vier separate Stromsensoren der Firma Sensitec GmbH (CMS3005ABA). Der Strom im Netzteil wird vor dem Konvertieren des Gleichspannungssignals in ein gepulstes Gleichspannungssignal gemessen. Die separaten Stromsensoren werden mit einem Low-Pass-Filter, der für Frequenzen bis 200 kHz ausgelegt ist, betrieben und können elektrische Ströme von $>0,15$ A aufzeichnen. Die Stromsensoren werden mit Hilfe des Netzteils kalibriert, so dass die Messwerte miteinander vergleichbar sind.

6.4.3 Bestimmung des Sacklochdrucks

Der Staudruck innerhalb des Sacklochs wurde mit einem Miniatur-Drucksensor (XCE-093) der Firma Kulite Semiconductor Products Inc. bestimmt. Der Drucksensor wurde als Abschlusschreibe eingesetzt und die Spalte werden mit Teflonband abgedichtet. Vor dem Einsatz des Sensors wurde dieser analog

zu [Benk16] mit Hilfe von Luft und einem Pirani-Drucksensor kalibriert. Der Drucksensor ist für Drücke von >1 mbar ausgelegt. Der Einsatz an anderen Positionen, bzw. bei gezündetem Plasma, ist wegen der geringen Geometrie der Hohlkathode, bzw. möglichen Beschädigung des Sensors durch das Plasma, nicht möglich. Die Druckerhöhung durch das Plasma muss jedoch in der Diskussion mit eingebunden werden.

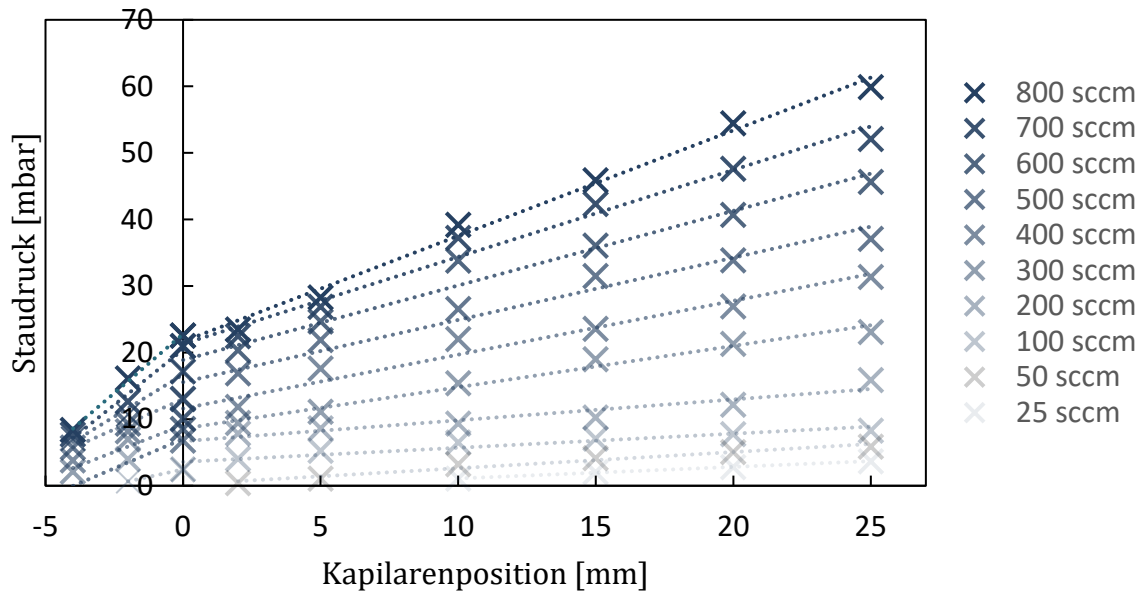


Abbildung 24: Staudruckmessung in Abhängigkeit vom Gasfluss bei unterschiedlichen Kapillarpositionen

In Abbildung 24 sind die ermittelten Staudruckwerte in Abhängigkeit von der Kapillarenposition bei unterschiedlichen Gasflüssen dargestellt. Der Staudruck erhöht sich mit steigender Eindringtiefe der Kapillare und steigenden Gasflüssen und variiert zwischen 1 mbar und 60 mbar. Befindet sich die Kapillare vor dem Sackloch, ist die Druckerhöhung durch das Verfahren der Kapillare größer, da immer mehr Gas in die Sacklochbohrung eindringen kann. Ist die Kapillare bündig mit der Sacklochöffnung, so gelangt das komplette Gas in das Sackloch und der Druck steigt linear mit dem Gasfluss und der Eindringtiefe der Kapillare an.

7 Untersuchungen

7.1 Wechselwirkungen simultan betriebener Hohlkathodenentladungen

7.1.1 Allgemeines

Kapazitiv gekoppelte Entladungen werden von der Art des Gases, dem Druck, dem Spannungssignal sowie von Interaktionen mit Oberflächen beeinflusst. Durch Variation dieser Parameter kann die Entladung gesteuert werden, so dass eine stabile, reproduzierbare und für die Schichtbildung optimale Entladung erzeugt werden kann. Insbesondere Hohlkathodenentladungen (HKE) reagieren aufgrund hoher Plasmadichte sensitiv auf kleine Veränderungen. Simultan betriebene HKE, die durch das gleiche Netzteil gespeist werden, sind miteinander gekoppelt und können sich gegenseitig beeinflussen. In diesem Kapitel werden daher simultan betriebene HKE untersucht und mit singulären HKE verglichen, um Unterschiede in der Ausprägung herauszuarbeiten. Ziel ist es, die Stabilität und Reproduzierbarkeit dieser Entladungen zu bewerten.

7.1.2 Plasmaintensität von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen

Zur Charakterisierung von Entladungsformen bei der HKE wird der Entladungsstrom an der Kathode als Merkmal herangezogen. Der Entladungsstrom kann mit der Formel (15) beschrieben werden. Er beinhaltet den Fluss von Ionen und Elektronen und steigt mit steigender Ionendichte an. Für einen qualitativen Vergleich der Entladungen im simultanen Betrieb werden Strom-Spannungs-Kennlinien von 4-fach und 2-fach simultan sowie einzeln betriebenen HKE und Glimmentladungen aufgenommen. Die Kapillarenposition -4 mm außerhalb des Sackloches wurde gewählt und ein Gasstrom von 200 sccm/HK eingestellt. Für den Hohlkathodenstrom wurde das Gas über die Kapillare und für die Glimmentladungen direkt in den Rezipienten eingelassen. Beim Versuchsdurchlauf wurde für 5 Sekunden eine Zündspannung von -280 V eingestellt und anschließend eine Rampe in 20 V Schritten von -400 V auf 0 V gefahren. Jeder Schritt wurde für 5 Sekunden gehalten. Geringe Ströme von $< 0,15$ A konnten mit den gewählten Sensoren nicht gemessen werden, so dass die Aufzeichnung bei -150 V bzw. -170 V, beim Übergang zur Glimmentladung, aufhörte. Der Entladungsstrom ist der Mittelwert sämtlicher Ströme, die während der Versuchsdurchführung aufgezeichnet wurden. Der Glimmentladungsstrom ist der Summenstrom aller Entladungen und wird mit Hilfe des Netzteils aufgezeichnet.

In Abbildung 25 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der HKE und Glimmentladungen dargestellt. Der gemessene Strom ist die Summe aus dem Hohlkathodenstrom im Sackloch und der Glimmentladung, die sich um die Bauteilhalterung bildet (19).

$$I_{ges} = I_{HK} + I_{GL} \quad (19)$$

Der Glimmentladungsanteil ist geringer als der Hohlkathodenentladungsstrom, stellt jedoch einen signifikanten Anteil dar. Für Vergleiche von HKE muss daher dieser Anteil mitberücksichtigt werden. Sämtliche Stromkennlinien nehmen mit steigender Spannung superlinear zu, was dem erwarteten Hohlkathodenentladungsverlauf entspricht. Bei geringen Spannungen und Spannung > -300 V sind große Schwankungen im Entladungsstrom zu erkennen. Das zeigt, dass sich unabhängig von der Anzahl der verwendeten Hohlkathoden HKE mit unterschiedlichen Ladungsträgerdichten ausbilden. Dieser Effekt wird durch die steigende Anzahl der simultan betriebenen HKE sogar noch verstärkt. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, werden die schnellen Elektronen an der Kathodenwand durch Sekundärelektroneneffekte erzeugt und sind maßgeblich für die Ionisationsprozesse verantwortlich. Die Erzeugung dieser Elektronen ist stark abhängig von der Oberflächenpräparation [Bag00]. Bei technischen Materialien bilden sich Oxidschichten aus, die die Erzeugung von schnellen Elektronen senken können. Durch einen Spannungsanstieg wird dieser Effekt noch verstärkt. Für den Beschichtungsprozess muss daher ein Bereich zwischen -200 V und -300 V gewählt werden, in dem der Effekt vergleichsweise gering ausfällt.

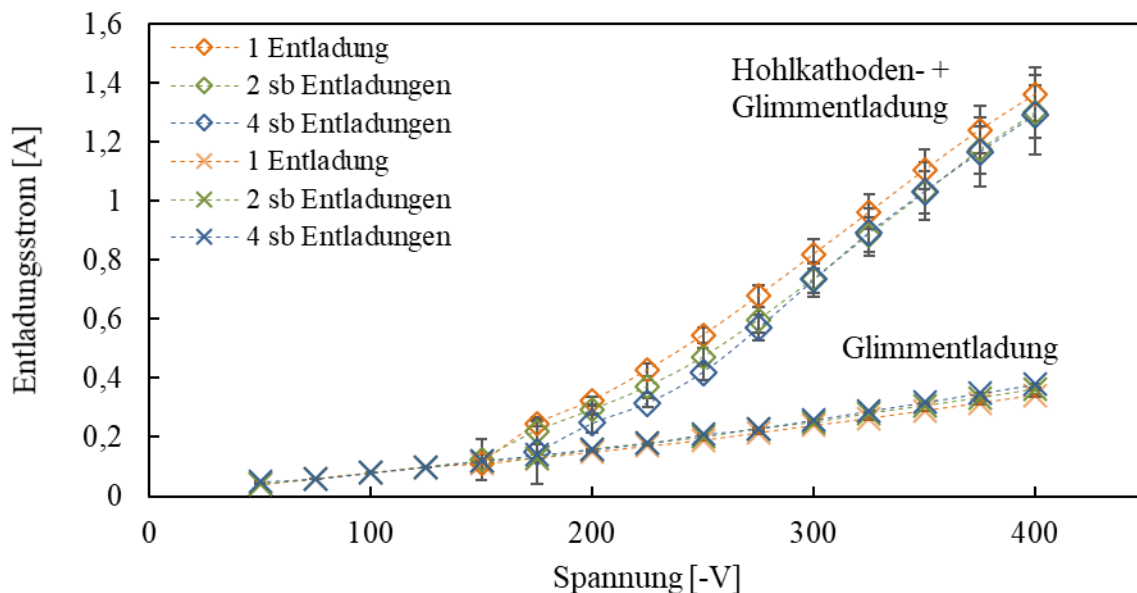


Abbildung 25: Entladungsstrom-Spannungskennlinie von einzeln und simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen bei einem Argongasfluss von 200 sccm/HK und der Kapillarenposition -4 mm

Darüber hinaus ist in Abbildung 25 ein Versatz des Entladungsstroms von einzeln und simultan betriebenen HKE zu erkennen. Der Entladungsstrom von simultan betriebenen Entladungen ist bei geringen Strömen um $\sim 20\%$ und bei hohen Strömen um $\sim 10\%$ geringer als im Einzelbetrieb. Durch den simultanen Betrieb vergrößert sich die Oberfläche, an der Plasma-Oberflächeninteraktionen

stattfinden können, da sich die Anzahl der Halterungen entsprechend vergrößert. Der Entladungsstrom der Glimmentladungen nimmt durch diese Erhöhung lediglich 5-10 % zu und ist verglichen mit dem Versatz der HKE gering. Der Versatz wird daher nicht durch den Aufbau beeinflusst, sondern muss folglich durch die gekoppelte Energieversorgung im Simultanbetrieb verursacht werden.

7.1.3 Plasmazündung von einzeln und simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen

Bei der Zündung von kapazitiv gekoppelten Entladungen gibt es einen Übergang von der unselbstständigen in die selbstständige Gasentladung, die durch einen hohen Entladungsstrom gekennzeichnet ist. Bei der selbstständigen Gasentladung besteht ein Gleichgewicht zwischen dem Verlust und der Erzeugung von Ladungsträgern, worauf in Kapitel 2.1.2 detailliert eingegangen wird. Hoffmann beschreibt die Plasmazündung in einem vergleichbaren Aufbau und ermittelt experimentell eine Paschen-Kurve [Hof14]. Dabei wurde gezeigt, dass das Paschen-Optimum ab einem Gasfluss von 200 sccm erzielt werden kann, so dass eine Zündspannung von -170 V ausreicht. Die Sacklochgeometrie unterscheidet sich jedoch von der hier verwendeten, weshalb die Zündspannung auf -280 V angepasst werden musste, der Gasfluss jedoch von Hoffmann übernommen wurde. Ferner wurde eine Kapillarenposition von -4 mm außerhalb der Kavität gewählt, um eine HKE im kompletten Volumen der Kavität zu ermöglichen und Lichtbogenentladungen bei zu hohem Druck zu vermeiden. Zur Untersuchung von simultan betriebenen HKE wurde das Zündverhalten von vier simultan betriebenen HKE und vier einzeln betriebenen HKE mit dem gleichen Aufbau bei einem Argongasfluss von 200 sccm/HK und einer Spannung von -280 V aufgenommen.

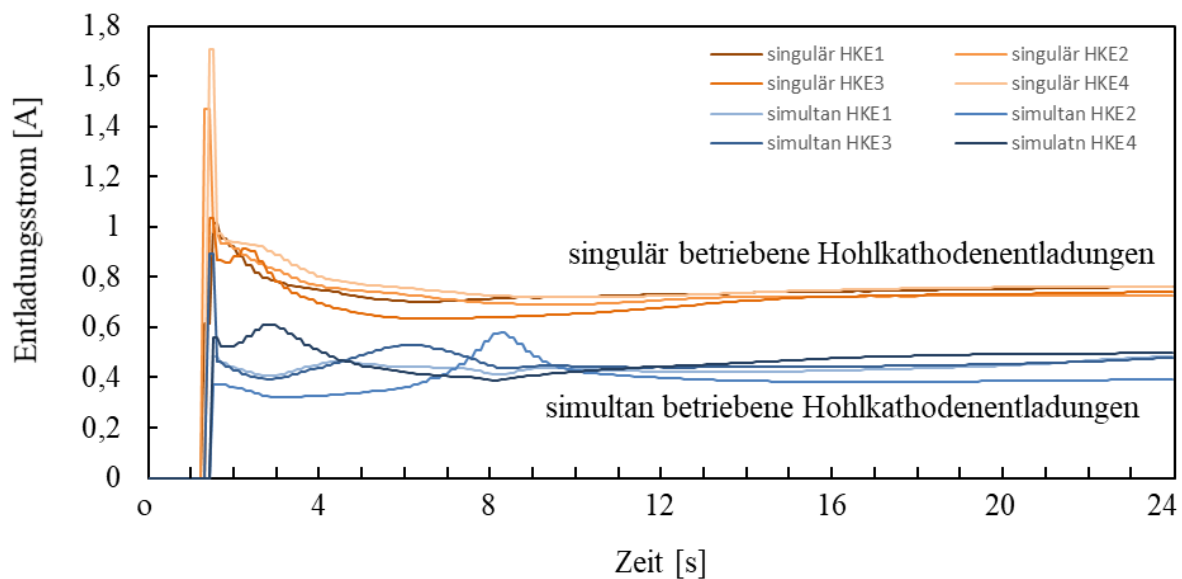


Abbildung 26: Darstellung der Entladungsstroms über die Zeit bei der Plasmazündung von einzeln und 4-fach simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen mit einem Argongasfluss von 200 sccm und einer Zündspannung von -280 V

In Abbildung 26 ist der Entladungsstrom über die Zeit dargestellt. Die Plasmazündung der einzeln betriebenen HKE laufen nach dem erwarteten Schema ab. In den ersten Millisekunden nach der Zündung werden aufgrund der hohen Zündspannung viele Ladungsträger erzeugt, was in einem hohen Strom resultiert. Die anfänglich unselbstständige Entladung wird zur selbstständigen Entladung, bei der ein Gleichgewicht aus Elektronenverlust und Elektronenerzeugung herrscht, und pendelt sich nach drei Sekunden unabhängig von der verwendeten Hohlkathode auf einen konstanten Stromwert ein. Die simultan betriebenen HKE stabilisieren sich hingegen erst nach acht Sekunden, da sie einen geringeren Zündstrom haben. Dabei sind die Zündsignale der HKE zeitlich versetzt und laufen hintereinander ab. Der Übergang von einer unselbstständigen zu einer selbstständigen Entladung findet daher in jeder Hohlkathode zu einem anderen Zeitpunkt statt. Zudem ist der Entladungsstrom nach der Stabilisierung bei simultan betriebene HKE um 40 % geringer als bei einzeln betriebenen HKE. Analog zu den Ergebnissen in Kapitel 7.1.2 zeigt sich hier, dass es eine Kopplung der einzelnen HKE gibt, was zu einem versetzten Zündverhalten und einer Reduzierung der Ionendichte im simultanen Betrieb führt.

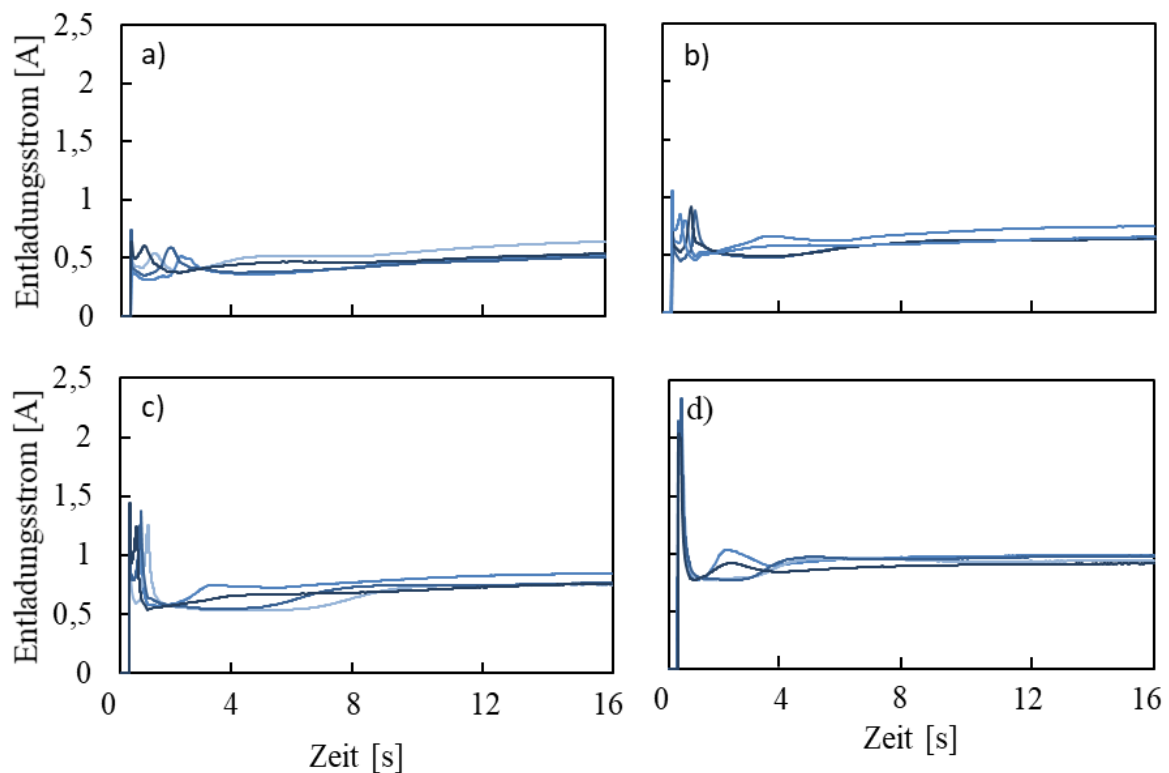


Abbildung 27: Entladungsstrom-Zeitkennlinien von simultan betriebenen Hohlkathodenentladung bei -280 V und unterschiedlichen Puls-Pause-Dauern; a) 0,4 µs b) 0,8 µs c) 1,2 µs d) 1,6 µs

Der reduzierte Entladungsstrom deutet darauf hin, dass es Abweichungen in der Energieeinkopplung im Simultanbetrieb gibt. Die eingekoppelte Energie kann nach der Formel (18) durch die Spannung, Frequenz oder Puls-Pause-Dauer erhöht werden. Die Erhöhung der Spannung führt zu einem starken Anstieg des Entladungsstroms, was zu einem starken Aufheizen des Substrats führt. Eine weitere Erhöhung der Frequenz kann zu einer instabilen Entladung führen. Durch eine Erhöhung der Puls-Pause-Dauer konnten hingegen die geeignetsten Ergebnisse erzeugt werden. In Abbildung 27 ist das

Zündverhalten von simultan betriebenen HKE analog zu den vorher beschriebenen Untersuchungen bei unterschiedlichen Puls-Pause-Dauern ($0,4 \mu\text{s}$, $0,8 \mu\text{s}$, $1,2 \mu\text{s}$ und $1,6 \mu\text{s}$) dargestellt. Die Erhöhung der Puls-Pause-Dauern bewirkt dabei zwei Effekte. Zum einen wird der Zünddauer aller HKE sukzessiv mit steigender Puls-Pause-Dauer verringert und die Stabilisierungsdauer wird auf < 4 Sekunden reduziert. Zum anderen wird der Entladungsstrom so weit erhöht, dass bei einer Puls-Pause-Dauer von $1,6 \mu\text{s}$ Werte erzielt werden, die mit denen bei der einzeln betriebenen HKE vergleichbar sind. Das Maximum in Zündsignal ist jedoch deutlich ausgeprägter. Durch die Erhöhung der Puls-Pause-Dauer wird – wie in Kapitel 6.4.1 beschrieben – die Maximalspannung des Spannungssignals bei gleichbleibender mittlerer Spannung erhöht. Dadurch erhalten die Elektronen bei der Beschleunigung in der Plasmarandschicht mehr Energie und Ionisationsprozesse finden vermehrt statt. Ferner wird die Pulsdauer verringert und Wechselwirkungen der einzelnen Hohlkathodenentladungen miteinander könnten dadurch reduziert werden.

7.1.4 Einfluss der Kapillarenposition auf simultan betriebene Hohlkathodenentladungen

Durch den gewählten Aufbau kann es notwendig sein, die Kapillarenposition zu verfahren, um den Reaktanten zielgerichtet zur Beschichtung einströmen zu lassen. Dadurch verändert sich das Druckniveau in der Sacklochbohrung (siehe Kapitel 6.4.3) und somit auch die HKE. Ferner behindert die eingefahrene Kapillare partiell den Hohlkathodeneffekt, was sich auch auf die Gasentladung auswirkt. Beides kann den Entladungsstrom beeinflussen, weshalb durch eine Versuchsreihe die Summe beider Effekte sichtbar gemacht werden soll. In Abbildung 28 sind die Stromkennlinien von simultan betriebenen und singular betriebenen HKE bei einem Argongasfluss von $200 \text{ sccm}/\text{HK}$ und einer Spannung von -280 V dargestellt. Die Kapillare befand sich zu Beginn des Versuchs auf der Position -4 mm und wurde mit $200 \mu\text{m}/\text{s}$ bis zur Endposition 27 mm in das Sackloch eingefahren. Der Versuchsaufbau wurde während der Versuchsreihe nicht verändert. Darüber hinaus besitzen die Bauteile eine definierte Starttemperatur, die der Raumtemperatur entspricht. Die Stromkennlinien der einzeln betriebenen HKE sind reproduzierbar, wobei die Stromkennlinien der simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen bei jeder Untersuchung unterschiedliche Verläufe aufzeigten, weshalb in Abbildung 28a lediglich exemplarisch eine Stromkennlinie pro Versuch dargestellt wird.

Sowohl die singular betriebenen als auch die simultan betriebenen HKE weisen einen charakteristischen Verlauf auf. Bei der Position -4 mm wird das Plasma gezündet, wobei sämtliche Entladungen einen ähnlich Stromwert besitzen. Bis zur Position 0 mm steigt der Strom linear an, da der Druck sich durch das Verfahren der Kapillare stark erhöht. Dringt die Kapillare bei einzeln betriebenen Hohlkathodenentladungen in die Kavität weiter ein, steigt der Strom bis zu einem Maximum bei circa 4 mm langsam an. Nach dem Maximum nimmt der Strom mit steigender Eindringtiefe der Kapillare ab,

wobei Unterschiede im Stromwert der einzelnen Hohlkathodenentladungen erkennbar sind. Ab 20 mm nimmt der Stromabfall zu, bis der Stromwert bei 27 mm auf ein Minimum fällt.

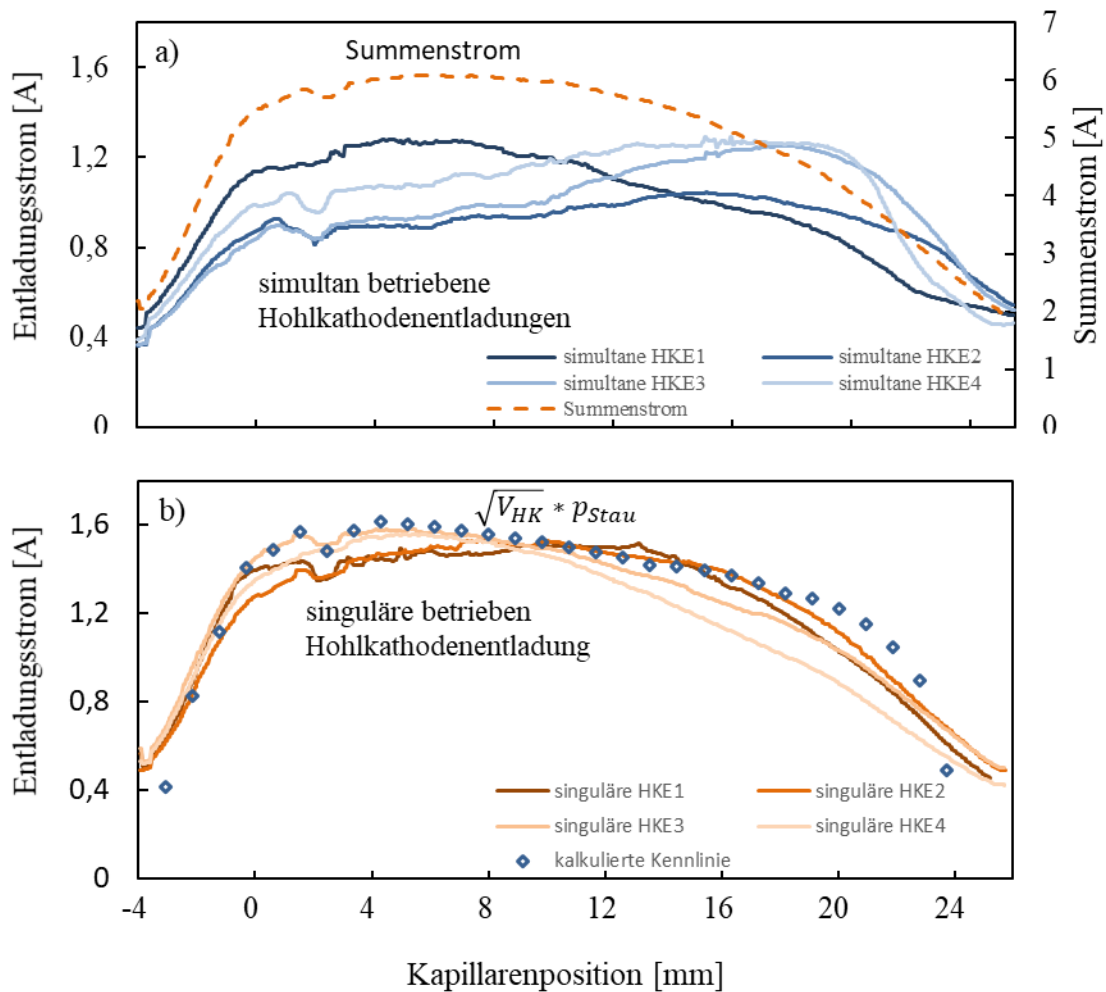


Abbildung 28: Entladungsstromkennlinien bei -280 V und veränderter Kapillarenposition und a) simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen, bzw. b) einzeln betriebenen Hohlkathodenentladungen sowie kalkultierte Kennlinien

Der Zusammenhang zwischen der Druckerhöhung und dem reduzierten Hohlkathodenvolumen zum Entladungsstrom bei zunehmender Eindringtiefer der Kapillare wird durch Benkenstein beschrieben [Ben16 S.62]. Das Produkt aus beiden Effekten soll die Proportionalität zum Entladungsstrom erklären. Die Werte in dieser Arbeit werden durch keine am Netzteil eingestellte Stromgrenze reduziert, weshalb sich ein leicht abgewandeltes Bild ergibt. Ein Fit der kalkultierten Messwerte zu den realen Werten ergab folgende Proportionalität

$$I_{ges} \sim \sqrt{V_{HK}} * p_{Stau} \tag{20}$$

wobei V_{HK} das mögliche Volumen vor der Kapillare, indem der Hohlkathodeneffekt stattfindet und p_{Stau} der gemessene Staudruck sind. Daraus ergibt sich, dass sich eine Druckänderung um eine Potenz stärker auf die Entladung auswirkt als eine entsprechende Änderung des Volumens. Der Zusammenhang ist in Abbildung 28 b) dargestellt. Ab der Kapillarenposition 20 mm zeigt sich, dass der kalkultierte

Zusammenhang nicht gänzlich übereinstimmt. Durch den Gaseinlass über die Kapillare wird vor der Kapillare ein Bereich mit schnellen Teilchen und geringem Druck erzeugt, der im Staudruck nicht wiedergegeben wird. Dadurch entstehen diese Diskrepanzen zwischen den kalkulierten und gemessenen Werten. Dieser Effekt wird im Kapitel 8.1.2 detaillierter beschrieben.

Der Stromverlauf der simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen ist nicht reproduzierbar. Die jeweiligen Stromwerte nehmen an allen Kapillarenpositionen nicht definierte Werte an. Zudem sind die jeweiligen Entladungsströme der simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen geringer als bei einzeln betriebenen Hohlkathodenentladungen. In Abbildung 28 a) ist der Summenstrom aller Hohlkathoden dargestellt. Er zeigt einen zu den einzeln betriebenen Hohlkathodenentladungen analogen Verlauf. Dies deutet auf ein gekoppeltes Plasmaverhalten im Simultanbetrieb hin. Die Änderungen in den Hohlkathodenentladungen beeinflussen sich gegenseitig, was zum einen zu einer allgemeinen Reduzierung in der Plasmaintensität führt und zum anderen zu einer nicht reproduzierbaren Ausprägung der Hohlkathodenentladung beim Einfahren der Kapillare. Diese Kopplung wird in Kapitel 8.2 im Zusammenhang sämtlicher Ergebnisse detailliert diskutiert.

7.2 Charakterisierung der Hohlkathodenentladungen

7.2.1 Einfluss von Prozessparametern auf Hohlkathodenentladungen

HKE reagieren sehr stark auf Änderungen von Prozessparametern. Durch die Pendelbewegungen der Elektronen und geringen Verlusten von geladenen Teilchen ist der Einfluss von Prozessänderungen auf die Ionendichte sehr stark. Daher wird der Einfluss von elektrischen Parametern wie Frequenz und Puls-Pause-Dauer (r_{ppd}), der Einfluss des Druckes durch eine Gasflussvariation sowie die Variation der Kapillarenposition untersucht. In Abbildung 29 a) ist der Entladungsstrom bei unterschiedlichen Frequenzen und r_{ppd} dargestellt. Nach der Plasmazündung wurde die anfängliche r_{ppd} von $0,4 \mu\text{s}$ in $0,4 \mu\text{s}$ -Schritten bis $2 \mu\text{s}$ erhöht. Die Frequenz wurde dabei konstant gehalten. Die Messreihen wurden mit variierenden Frequenzen von 50 kHz bis 350 kHz in 50 kHz -Schritten wiederholt. In Abhängigkeit der gewählten Parameter ergibt sich eine Limitierung der Frequenz-Puls-Pause Kombination, welche das Netzteil vorgibt. Bei einer r_{ppd} von $2 \mu\text{s}$ stellt bspw. 200 kHz die maximale Frequenz dar. Bei den Versuchsreihen betragen die mittlere Spannung $U_{\text{mean}} - 260 \text{ V}$ und der Argongasfluss $200 \text{ sccm}/\text{HK}$. Eine Kapillarenposition von -4 mm wurde gewählt, weil bei zu hohem Druck und zu hohen Energieeinträgen die Wahrscheinlichkeit für Lichtbogenentladungen steigt, und der Energieeintrag sehr hoch sein kann, so dass das Substrat schmelzen kann. Jeder Versuch wurde mindestens drei Mal durchgeführt und jeder Prozessschritt wurde für 3 Sekunden gehalten, damit sich die Entladung stabilisieren kann. Für den direkten Vergleich der Entladungsströme wurde eine Strom-Spannungs-Kennlinie bei konstanter r_{ppd} von $0,4 \mu\text{s}$ und konstanter Frequenz von 200 kHz den Versuchsergebnissen gegenübergestellt.

Sowohl ein Anstieg der r_{ppd} als auch der Frequenz bewirken einen Anstieg des Entladungsstroms und somit der Ionendichte (Abbildung 29 a). Mit steigender Frequenz und bei niedrigen r_{ppd} scheint sich der Anstieg einem Maximalwert asymptotisch anzunähern. Erhöht man jedoch die r_{ppd} , entfällt die Annäherung an den Maximalwert und der Stromanstieg ist linear. Die Variation der beiden Parameter erhöht nach Formel (9) das Spannungsmaximum des Signals bei konstanter mittlerer Spannung U_{mean} . Sowohl die Elektronen als auch die Ionen können dem Signal im kHz-Bereich folgen, was zu einer Intensitätserhöhung aller energiegetriebenen Prozesse in der HKE führt. Geladene Teilchen werden dadurch in der Plasmarandschicht stärker beschleunigt, so dass schnelle Elektronen mehr Atome ionisieren können und mehr Sekundärelektronen an der Substratoberfläche erzeugt werden. Durch den Anstieg der mittleren Spannung nimmt die Maximalspannung nach Formel (9) verglichen zu r_{ppd} und Frequenz stärker zu. Dadurch resultiert mit steigender Spannung eine größere Steigung des Entladungsstroms sowie eine deutliche Zunahme des Ionisationsgrads (Abbildung 29 a). In Abbildung 29 b) ist der Entladungsstrom über der Maximalspannung dargestellt. Eine Erhöhung der Maximalspannung durch Anpassung der Frequenz oder r_{ppd} führt zu einer asymptotischen Annäherung zu einem maximalen Entladungsstrom, wohingegen eine Spannungserhöhung zu einer fast linearen Erhöhung des Entladungsstroms führt. Eine Erhöhung der r_{ppd} als auch der Frequenz führt zu einem

verkürzten Spannungspuls. Durch die Spannungserhöhung bleibt die Dauer des Energieeintrags jedoch konstant. Der Energieeintrag ist bei einer Spannungserhöhung durch die zeitliche Komponente höher, dass sich in einem stärkeren Stromanstieg zeigt. Die Anpassung der Frequenz und r_{ppd} ist für die HKE ein gutes Mittel, um die Energie der Teilchen gezielt zu steuern, ohne einen zu hohe Ionisationsgrad zu erzeugen.

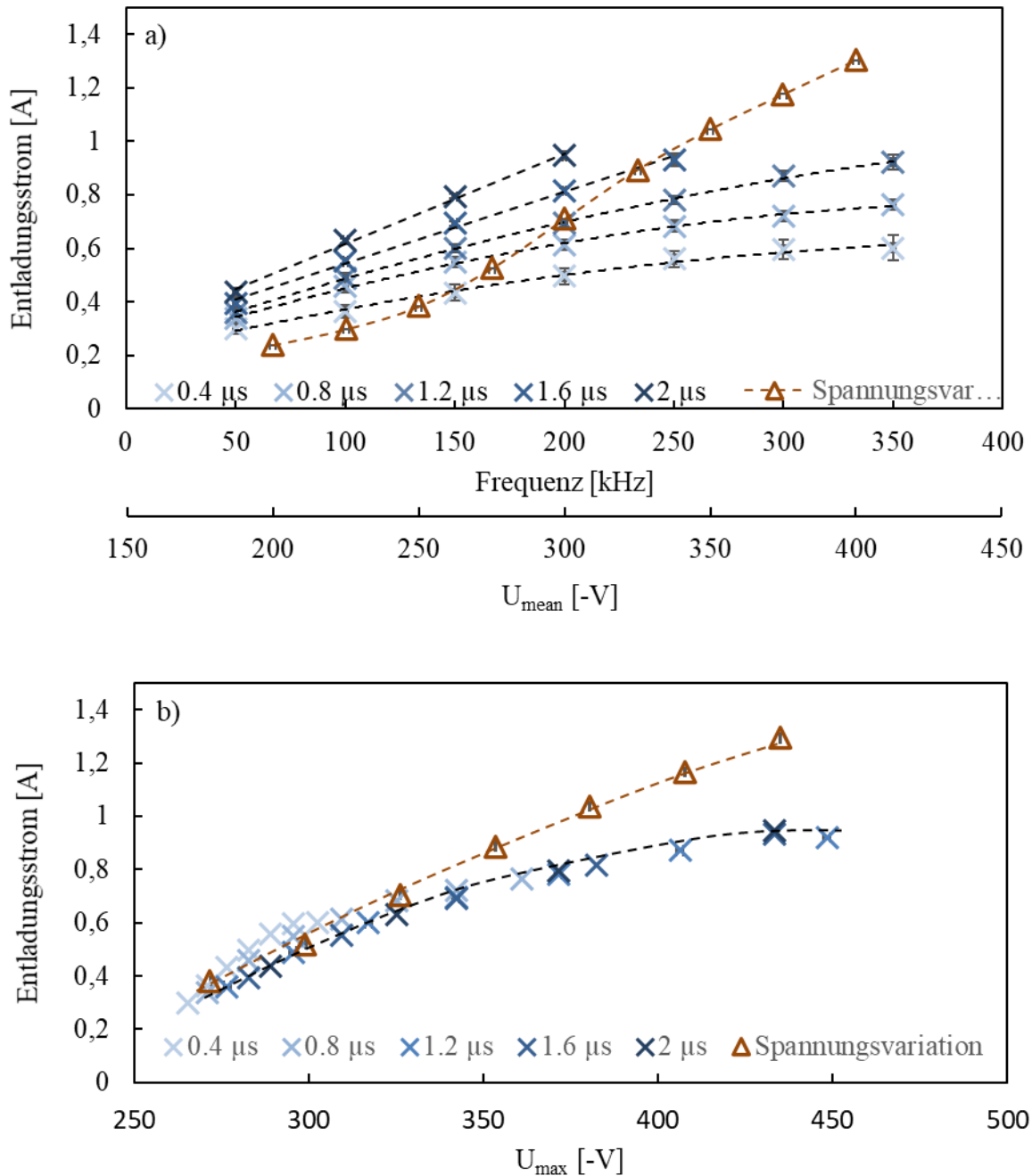


Abbildung 29 Entladungsstrom in Abhängigkeit von a) Frequenz, r_{ppd} bei konstanter mittlerer Spannung U_{mean} von -280 V und Spannung mit einer konstanten r_{ppd} von 0,4 μs und einer Frequenz von 200 kHz und b) von der Maximalspannung bei unterschiedlichen r_{ppd} bei konstanter mittlerer Spannung und einer Spannungsvariation bei konstanter r_{ppd} (0,4 μs) und konstanter Frequenz (200 kHz) bei einer Kapillarenposition von -4 mm

In Abbildung 30 ist der Einfluss einer Druckerhöhung auf den Entladungsstrom mittels einer Steigerung des Argongasflusses oder einer Variation der Kapillarenposition dargestellt. Der Argongasfluss wird schrittweise von 100 sccm/HK bis 450 sccm/HK erhöht. Außerdem werden unterschiedliche Kapillarenpositionen (-4 mm, 0, 10 mm und 20 mm) angefahren. Die Spannung von -280 V bleibt dabei konstant. Mit steigendem Argongasfluss nimmt der Ionisationsgrad, also der Entladungsstrom, zu. Durch den steigenden Gasfluss werden dem System vermehrt Teilchen bereitgestellt, die zur Ionendichte beitragen können. Ferner wird die mittlere freie Weglänge mit steigendem Gasfluss verkürzt, so dass Stoßprozesse wahrscheinlicher werden. Die Änderung der Kapillarenposition verändert nicht nur den Druck, sondern auch das Strömungsverhalten.

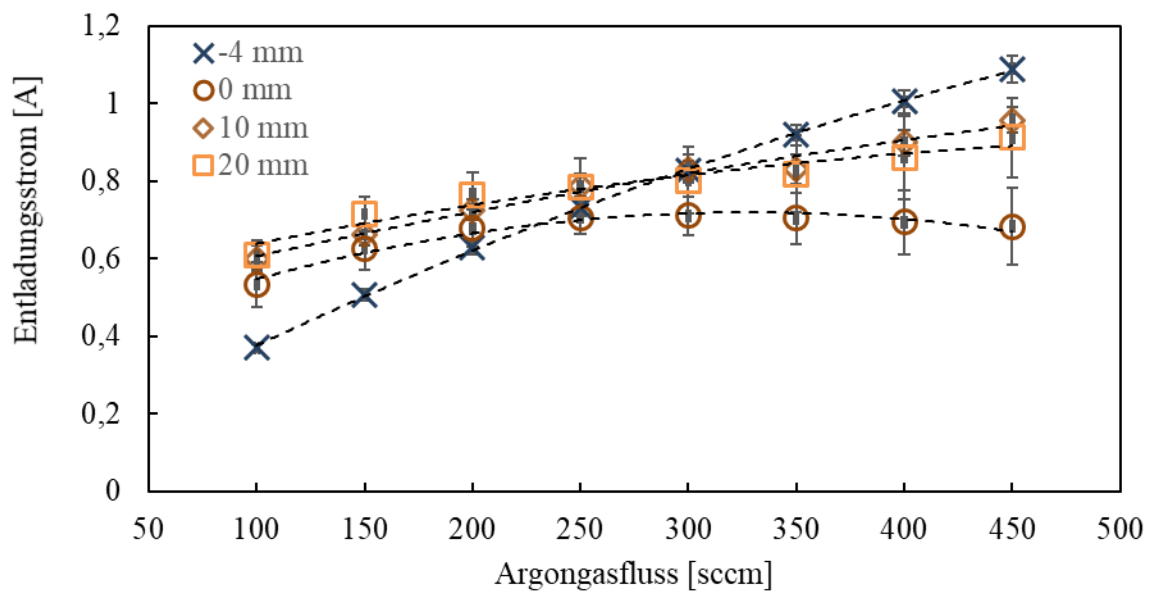


Abbildung 30: Darstellung des Entladungsstroms bei -280 V in Abhängigkeit des Gasflusses bei unterschiedlichen Kapillarenpositionen (-4, 0, 10, 20 mm)

Bei einer Kapillarenposition von -4 mm dringt nur ein Teil des Gasflusses in das Sackloch ein. Es bildet sich ein stabiles Druckniveau aus, das durch eine weitere Gasflusszunahme erhöht wurde und der Strom steigt linear an. An der Kapillarenposition 0 mm ist der Druck erhöht, da nun der gesamte Gasstrom ohne Verluste in das Sackloch eindringen kann. Der Gaszufluss wird jedoch durch eine daraus resultierende Rückströmung aus der Kavität behindert. Bei einem Gasflüssen von > 250 sccm/HK ist der Anteil der Rückströmung so hoch, dass die Ionendichte abnimmt. Die durch den undefinierten Strömungseffekt erzeugten Instabilitäten werden durch die großen Fehlerbalken in Abbildung 30 bei hohen Gasflüssen verdeutlicht. Bei eingefahrener Kapillare an Position 10 und 20 mm finden sowohl eine Druckerhöhung als auch eine Reduzierung des Volumens statt (siehe Kapitel 7.1.4). Eine Erhöhung des Gasflusses führt bei beiden Positionen zu einer linearen Erhöhung des Ionisationsgrads, da das komplette Gasvolumen in die Kavität eindringen kann. Diese Erhöhung der Ionendichte findet jedoch überwiegend in dem Volumen vor der Kapillare statt, da dort der Hohlkathodeneffekt stattfinden kann ohne von der Kapillare behindert zu werden. An der Kapillarenposition 20 mm kann von einem höheren

lokalen Ionisationsgrad ausgegangen werden, obwohl die Stromkennlinien an beiden Kapillarenpositionen in Abbildung 30 vergleichbar sind.

7.2.2 Energieeintrag der Hohlkathodenentladung in das Substrat

Durch Teilchenstöße an der Substratoberfläche und Photonen wird Energie in das Substrat eingebracht, was zu einer Erwärmung des Substrats führt. Der Energieeintrag findet durch Ionenstöße, kann bei stoßbestimmten Randschichten aber auch durch Neutralteilchen geschehen und Strahlung aus dem Plasma statt. Der Energieeintrag durch Elektronen wird aufgrund des negativen Kathodenpotentials vernachlässigt. Die Substrattemperatur darf bei gehärteten Substraten nicht die Anlasstemperatur übersteigen und der Energieeintrag darf das Substrat nicht zum Schmelzen bringen. Für die Untersuchung der Substraterwärmung wurde ein Thermoelement zwischen Prüfkörper und der Halterung elektrisch isoliert positioniert. Anschließend wurde die Aufheiz- und Abkühlrate des Substrates bei unterschiedlichen Spannungen und unterschiedlichem Druck mittelbar durch Variation des Gasflusses von 600 sccm bis 1400 sccm bei einer Kapillarenposition von -4 mm aufgenommen. Die Entladungen wurden 10 Sekunden lang erzeugt und anschließend abgekühlt, bis die Raumtemperatur erreicht wurde.

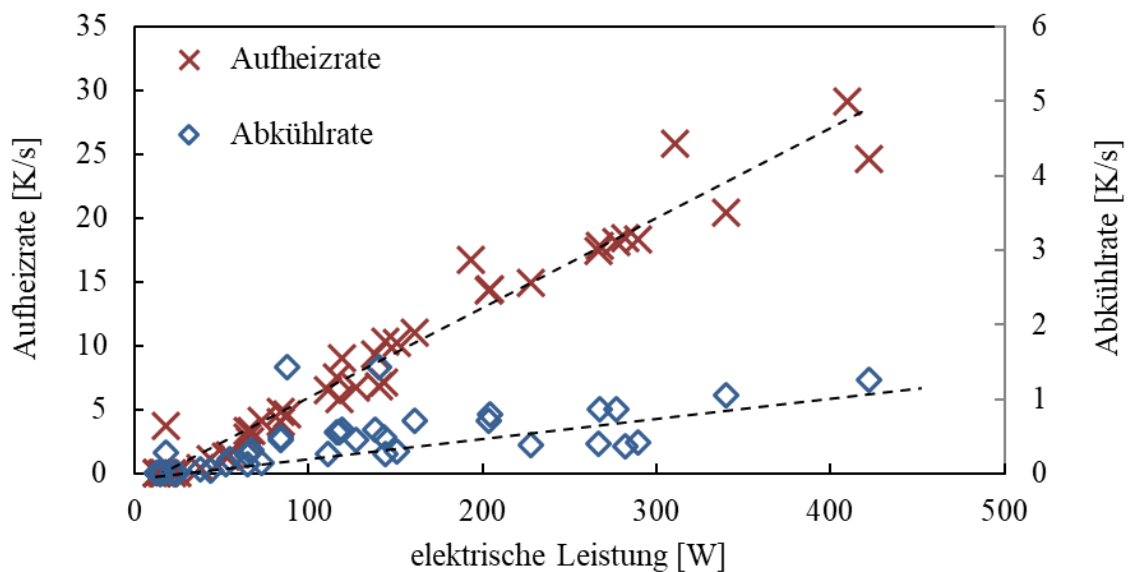


Abbildung 31: Aufheiz- und Abkühlraten des Substrats bei unterschiedlichen Leistungseinträgen und einer Kapillarenposition von -4 mm

In Abbildung 31 sind Erwärmungs- und Abkühlraten des Substrats bei unterschiedlichen elektrischen Leistungen dargestellt. Es ist auffällig, dass die Erwärmungsraten deutlich höher sind als die Abkühlraten. Das Substrat heizt sich während des Hohlkathodenprozesses innerhalb von Sekunden sehr stark auf. Die Erwärmungsraten sind verglichen zu den Erwärmungsraten von RF-Magnetronentladungen um ein Vielfaches größer [Bor12 S.3]. Durch die hohe Ionendichte in der HKE

findet diese starke Erwärmung des Substrates statt und bei zu hohen elektrischen Leistungen kann die Grenztemperatur des Substrats schnell erreicht werden. Die Substratabkühlung hingegen ist verhältnismäßig gering und findet im Vakuum über Strahlung statt, so dass diese gegenüber der Erwärmung deutlich langsamer ausfällt. Mit den Erwärmungs- und Abkühlraten kann mithilfe der Formel (17) der Energieeintrag bestimmt werden. Dieser ist in Abhängigkeit von der elektrischen Leistung in Abbildung 32 dargestellt, wobei die Werte auf der Ordinatenachse logarithmisch abgebildet sind. Es zeigt sich, dass der Energieeintrag in das Substrat mit der elektrischen Leistung zu nimmt. Dabei können vier Bereiche festgestellt werden:

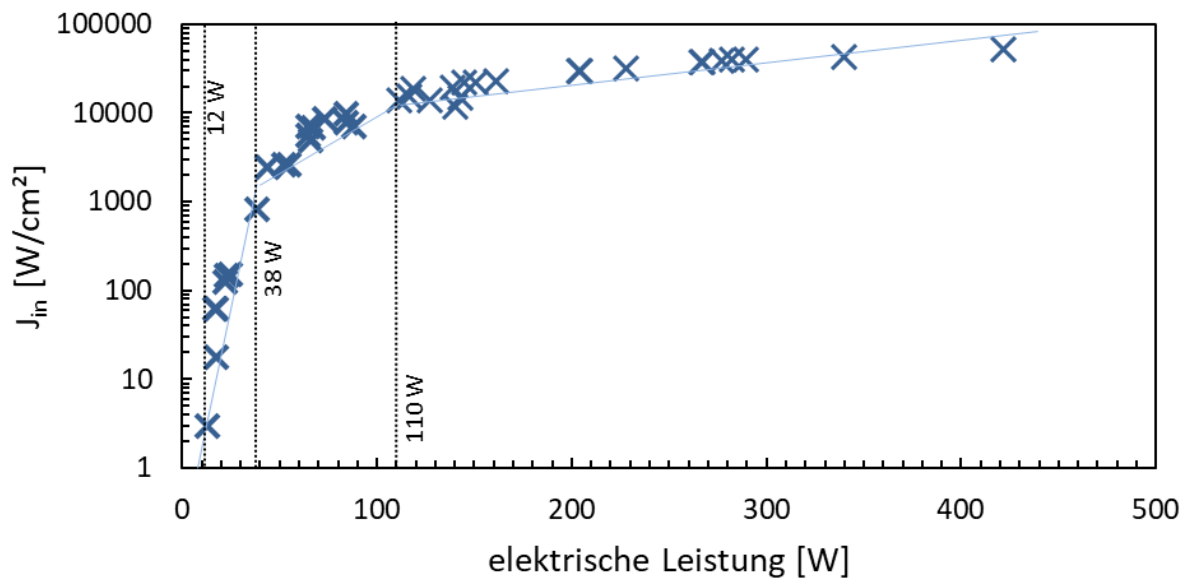


Abbildung 32: Energieeintrag in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Leistung bei einer Kapillarenposition von - 4mm (logarithmische Darstellung der Ordinatenachse)

- 0-12 W: In diesem Bereich existiert eine Glimmentladung. Die Erwärmungsraten sind sehr gering und der Energieeintrag kann nicht gemessen werden. Der Anteil an Ionen, die zur Erwärmung führen, ist gering.
- 12-38 W: Eine HKE bildet sich. Der Energieeintrag nimmt mit der eingespeisten elektrischen Leistung stark zu. Durch die HKE wird der Ionisationsgrad erhöht, wodurch die Anzahl der auftreffenden Ionen ansteigt. Das Hohlkathodenplasma stabilisiert sich und die Energie wird durch elastische Stöße übertragen.
- 38-110 W: Der Energieeintrag durch die Hohlkathode befindet sich auf hohem Niveau. Die Steigungsrate des Energieeintrags ist verringert. Mit steigender Leistung erhalten die Ionen mehr Energie. Die Energieerhöhung führt dazu, dass Ionen in das Substrat eindringen können, was wiederum einen Materialabtrag verursacht. Dabei verlieren sie ihre Energie an das Substrat. Mit steigender Leistung erhöht sich die Ionenenergie.

- 110-420 W: Der Energieeintrag ist sehr hoch. Eine Erhöhung der elektrischen Leistung bewirkt nur noch einen moderaten Anstieg des Energieeintrags. Mit steigender Leistung erhöhen sich die Ionenerzeugung und Ionenenergie linear.

Der Energieeintrag der HKE in das Substrat ist verglichen mit anderen Prozessen sehr hoch. Wenn die Depositionstemperatur 150°C oder 250°C übersteigt, dann können sich keine harten Netzwerke ausbilden, da der Relaxationsmechanismus überwiegt. Für einen Beschichtungsprozess ist es daher notwendig, den Energieeintrag möglichst gering zu halten, damit die Grenztemperatur des Substrats nicht überschritten wird, eine harte Schicht erzeugt werden kann und die Funktionalität des Bauteils gewährleistet bleibt.

7.2.3 Plasmaätzen der Substratoberflächen

Befindet sich ein Plasma in Kontakt mit einer Oberfläche, so bilden sich Raumladungszonen aus, die zur Beschleunigung von Ionen auf die Oberfläche führen. Über inelastische und elastische Stöße findet ein Abtrag der Oberfläche statt: das sogenannte Zerstäuben (engl: sputtering). Dieser Materialabtrag wird bei Plasmaprozessen genutzt, um die Oberfläche von dünnsten Restbelägen wie z.B. Oxidlagen zu reinigen und wird häufig als Plasmaätzen bezeichnet. Der Materialabtrag sollte jedoch so gering sein, dass die Oberflächenstruktur nicht verändert wird.

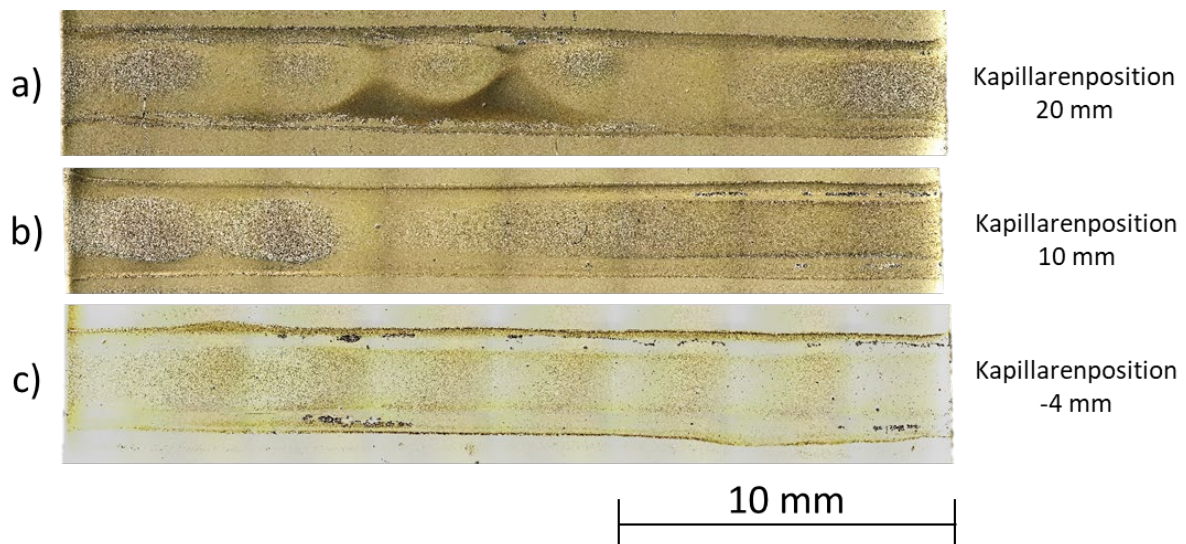


Abbildung 33: Lichtmikroskopische Bilder nach Ionenätzen der Substratoberfläche mit einer Spannung von 280 V, einem Argongasfluss von 200 sccm und einer Dauer von 20 s bei unterschiedlichen Kapillarenpositionen (a) Kapillarenposition 20 mm b) Kapillarenposition 10 mm c) Kapillarenposition -4 mm)

In Abbildung 33 sind lichtmikroskopische Oberflächenbilder von Prüfkörper bei einem Argongasfluss von 200 sccm/HK, einer Spannung von -280 V und Kapillarenpositionen von -4 mm, 10 mm und 20 mm abgebildet. Bei einer Kapillarenposition von -4 mm erkennt man einen Materialabtrag über die komplette Bauteillänge. Eine stärkere Änderung der Oberfläche stellt sich an beiden Enden des

Prüfkörpers ein. Bei eingefahrener Kapillare mit einer Eindringtiefe von 10 mm und 20 mm verändert sich die Oberflächenstruktur stärker. In dem Bereich, der von der Kapillare eingenommen wird, sind in regelmäßigen Abständen Ätzmaxima zu erkennen. Diese Ätzmaxima sind Striations². Sie werden durch oszillierende Ionendichten erzeugt. Elektronen gleichen diese Störung aufgrund der Quasineutralität aus. Dadurch wird eine räumlich alternierende Verteilung von positiven und negativen Raumladungsdichten gebildet, deren elektrische Felder die äußeren Felder überlagern. An Stellen mit hoher Feldstärke steigt der Ionisationsgrad an und das Substrat wird stärker abgetragen. Dieses Phänomen bildet sich in diesem System stehend aus und hängt vom Druck ab. Nur in dem Bereich, der von der Kapillare eingenommen wird, sind die Randbedingungen für Striations gegeben. Der Bereich vor der Kapillare zeigt eine inhomogene Ätzspur. Direkt nach der Kapillare steigt die Ätzausprägung linear an, bis ca. 10 mm nach der Kapillare ein Maximum gebildet wird. Die Ausprägung der Ätzspur korreliert mit dem Ionisationsgrad, so dass Rückschlüsse auf die Ionisationsintensität in der Hohlkathode getroffen werden können.

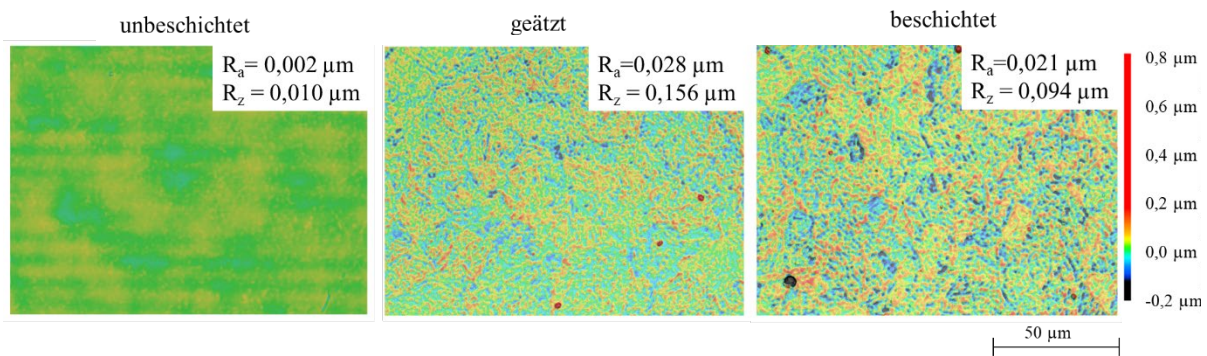


Abbildung 34: LSM-Oberflächenbilder von polierten Oberflächen, geätzten Oberflächen und beschichteten Oberflächen sowie ihre Oberflächenrauheit R_a und R_z

In Abbildung 34 sind lichtmikroskopische Oberflächenbilder vom Ausgangszustand der Oberfläche, nach dem Ätzen und nach dem Beschichten exemplarisch dargestellt. Die Oberflächenrauheit wird durch den Ätzprozess stark erhöht. Durch die Beschichtung hingegen wird die Struktur, welche durch das Ätzen erzeugt wird, nicht verändert. Ferner bilden sich auf der Oberfläche rundliche Vertiefungen oder Aufwürfe. Diese können in der Anwendung zu Fehlstellen führen. Ähnliche Effekte konnten bei der Erzeugung von amorphen Kohlenwasserstoffschichten mittels RF-Plasma beobachtet werden, bei der sich scharfe morphologische Strukturen auf der Oberfläche ausgebildet haben [Mah01 S.223]. Eine hohe Ionendichte wirkt sich demnach negativ auf die Oberflächenmorphologie aus und muss bei der Prozessauslegung möglichst geringgehalten werden.

Zur Untersuchung des Ionenabtrags auf der Substratoberfläche wurden Ätzprofile mittels Laserscanning Mikroskopie an der Messposition 24 mm und der Kapillarenposition -4 mm gemessen. Zur Validierung des Materialabtrags wird die abgetragene Profilfläche verwendet, welche den Materialabtrag an einer bestimmten Position widerspiegelt. Die Vermessung des Volumens erzeugte stärkere Ungenauigkeiten

² Bezeichnung von streifenförmigen Plasmen mit unterschiedlichen Dichten.

durch das Fitting, weshalb darauf verzichtet wurden. In Abbildung 35 ist die Ätzprofilfläche in Abhängigkeit vom elektrischen Energieeintrag in Wattstunden dargestellt. Ein messbarer Materialabtrag findet erst ab einem Energieeintrag von $> 0,2$ Wh statt. Ferner steigt die Abtragsrate mit dem Energieeintrag linear an. Der Materialabtrag befindet sich auf einem hohen Niveau, so dass bereits eine Behandlung der Oberfläche von einigen Sekunden einen hohen Abtrag der Oberfläche ermöglicht. Bei der Auslegung eines Ätzprozessschrittes muss daher auf vergleichsweise niedrige Leistungen geachtet werden.

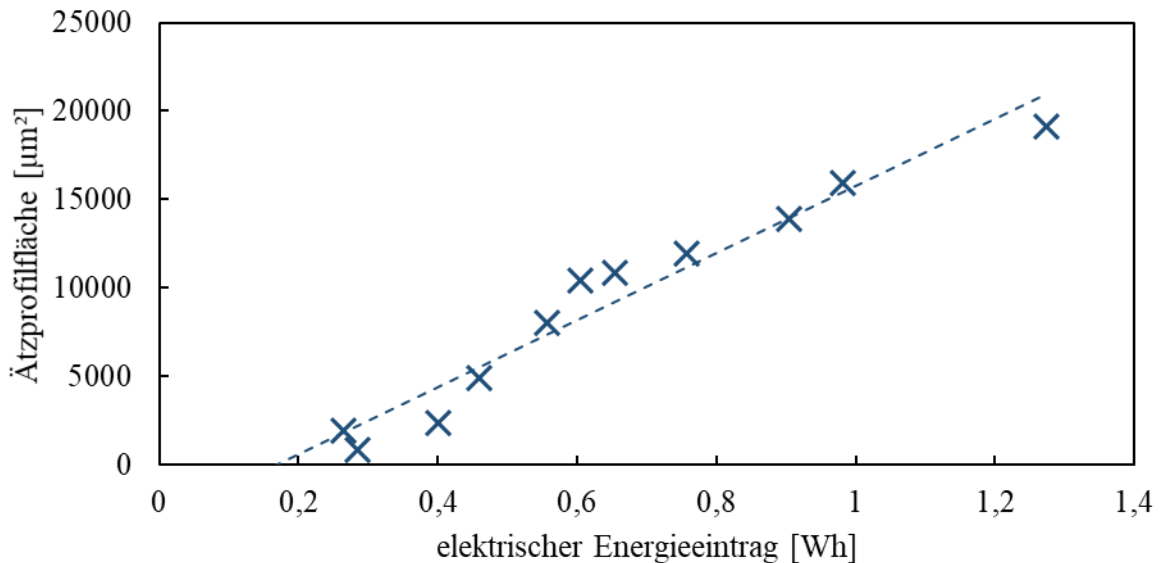


Abbildung 35: Ätzprofilflächen bei unterschiedlichen Energieeinträgen an der Messposition 24 mm und einer Kapillarenposition -4 mm. Das Ätzprofil wurde mit einem Laserscanning Mikroskop ermittelt

7.2.4 Plasmadichte bei unterschiedlichen Reaktanten/Argon Verhältnissen

Durch das Einleiten eines Reaktanten in eine Argonladung werden durch Stöße Radikale gebildet, die zur Schichtbildung beitragen. Dieser Prozess verbraucht Energie, weshalb der Ionisationsgrad mit steigendem Reaktantengehalt im Gasgemisch abnimmt. Unterschiedliche Reaktanten (Methan, Acetylen, Butan und Tetramethylsilan) wurden mit verschiedenen Reaktanten-Gasflussverhältnissen in HKE mit einer Spannung von -280 V und einer Kapillarenposition von 10 mm für die Untersuchung des Effekts hinzugeführt. Die resultierende elektrische Leistung wird aufgezeichnet. In Abbildung 36 sind die Leistungen in Abhängigkeit des Reaktanten-Gasflussverhältnisses dargestellt.

Mit steigendem Reaktantengasfluss nimmt die elektrische Leistung des Systems linear ab. Die abnehmende Steigung ist bei allen Gasen vergleichbar, wohingegen eine anfängliche stärker reduzierte Leistung bei Butan und Tetramethylsilan festzustellen ist. In Methanplasmen sind CH_3^* -Radikale und bei Acetylenplasmen C_2H^* -Radikale die vorherrschenden Spezies [Pec98; San99]. Zur Bildung beider

Radikale muss dementsprechend eine C-H-Bindung mit einer Energie von $\sim 4,3$ eV gelöst werden. Das erklärt die ähnliche Leistungsreduzierung beider Gase. Butan und Tetramethylsilan sind langkettige Moleküle, die aufgrund der höheren Anzahl an Bindungen mehr Energie zur Radikalbildung benötigen. Dabei werden C-C-Bindungen mit einer Bindungsenergie von $\sim 2,6$ eV und Si-C-Bindungen mit einer Bindungsenergie von $\sim 4,7$ eV aufgebrochen. Dadurch nimmt die Leistung bei Verwendung beider Gase stärker ab. Eine zu geringe Leistung führt bei der HKE zu einer Instabilität und die Entladung kann erlöschen, weshalb das richtige Reaktanten-Gasflussverhältnis für den jeweiligen Prozessschritt gewählt werden muss.

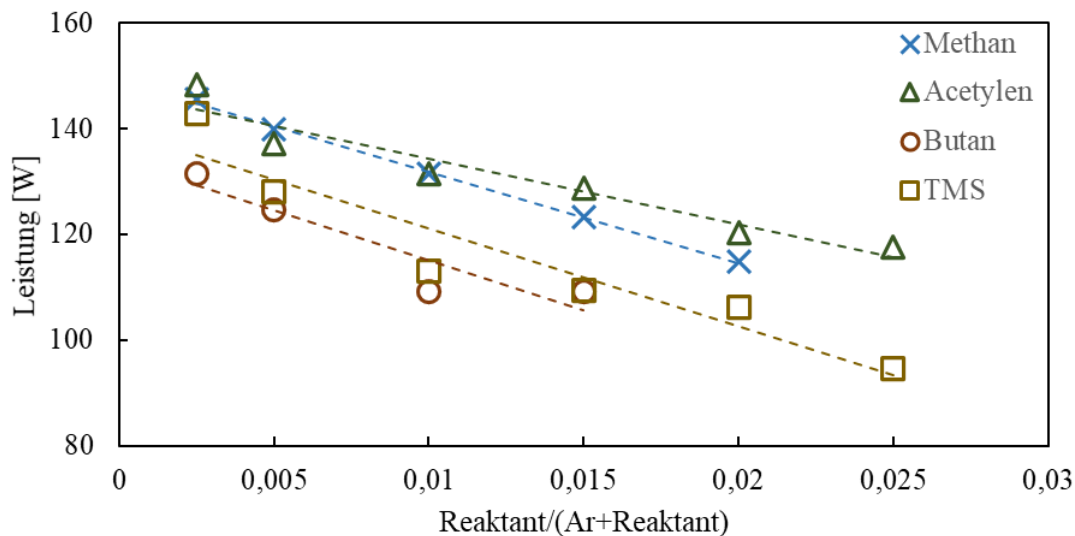


Abbildung 36: Elektrische Leistung der Hohlkathodenentladung bei unterschiedlichen Reaktanten und Reaktant-Argon-Gasflussverhältnissen an der Kapillarenposition 10 mm

7.2.5 Optische Emissionsspektroskopie von Argon-Hohlkathodenplasmen

Zur genaueren Bestimmung der Vorgänge innerhalb der Hohlkathodenentladung wurde das optische Emissionsspektrum im Bereich von 300 nm bis 900 nm aufgenommen. An der Messposition 1 an einer Kapillarenposition von -4 mm und einem Argongasfluss von 200 sccm wurde sowohl eine Glimmentladung bei -200 V als auch eine HKE bei -280 V gezündet. Die aufgezeichneten Spektren sind in Abbildung 37 dargestellt und wurden mit den Daten der NIST-Datenbank³ abgeglichen, um die Spektren den jeweiligen Atomzuständen zuzuordnen. Die identifizierten Linien und ihre Zuordnung sind in Tabelle 7 im Anhang aufgeführt. Hierbei werden nur Atome in Betracht gezogen, die sich im jeweiligen System befinden könnten, also Argon sowie Elemente aus dem Substratwerkstoff. Zweifach ionisiertes Argon (ArIII) konnte in diesem optischen Bereich den Peaks nicht zugeordnet werden. Die

³ National Institute of Standards and Technology

Das Emissionsspektrum der HKE weist im kompletten optischen Bereich Linien auf. Im Infrarotbereich sind dieselben Linien wie bei der Glimmentladung zu finden. Die Intensität dieser Linien ist jedoch um das Zehnfache größer. Im blau-violett-grünen Bereich sind neue Linien zu erkennen. Die Intensität der Linien ist um ein Vielfaches kleiner als im Infrarotbereich. Eine eindeutige Zuordnung der Linien zu den Atomen ist aufgrund von Überlappung von möglichen Linien nicht immer möglich. In diesem Bereich werden jedoch vermehrt Atome aus dem Substratmaterial wie Eisen und Chrom identifiziert. Zudem wird auch einfach ionisiertes Ar (ArII) erkannt. Die identifizierten Linien und ihre Zuordnung sind in Tabelle 7 aufgeführt. Zweifach ionisiertes Argon (ArIII) konnte in diesem optischen Bereich den OSE-Signalen nicht zugeordnet werden. Die metallischen Emissionslinien deuten auf einen Abtrag des Substratmaterials hin und die Intensitätserhöhung im blau-violetten Bereich auf erhöhte Ionisationsprozesse.

Für die weitere Betrachtung der Ergebnisse der optischen Emissionsspektroskopie werden aus den zwei Bereichen jeweils drei intensive Linien herausgestellt. Die Linien mit den Wellenlängen 841,14 nm, 811,88 nm und 763,64 nm repräsentieren die angeregten Argonatome im Infrarotbereich. Die Linien mit den Wellen 521,13 nm, 393,13 nm und 386,19 nm repräsentieren den Bereich des blau-violett-grünen Bereichs. Die Linien 386,19 nm und 521,13 nm konnten eindeutig zerstäubten Atomen zugeordnet werden und sollen die Intensität des Zerstäubens darstellen. Sie werden im Folgenden als Metalllinien bezeichnet.

7.2.6 Energieabhängigkeit von optischen Emissionsspektren

Eine Erhöhung der eingebrachten elektrischen Energie führt zu einer Steigerung der Intensität der Hohlkathodenentladung, die üblicherweise durch einen Anstieg des Entladungsstroms erkennbar ist (Abbildung 9 und Abbildung 29). Zur spezifischen Validierung des Einflusses einer Energieerhöhung auf die Prozesse in der Hohlkathodenentladung werden die optischen Spektren bei unterschiedlichen Spannungen als auch bei unterschiedlichen Puls-Pause-Dauer aufgenommen. Zur Vermeidung von Lichtbogenentladungen wird die Hohlkathodenentladung an der Kapillarenposition -4 mm und einem Gasfluss von 200 sccm betrieben. Bei der Versuchsreihe der Spannungserhöhung wird die Spannung schrittweise von -150 V auf -340 V erhöht (Abbildung 38). Die Versuchsreihe, bei der die Puls-Pause-Dauer in 0,4 μ s-Schritten von 0,4 μ s auf 1,6 μ s erhöht wird, wobei die Spannung konstant bei -280 V gehalten wird, ist in Abbildung 39 dargestellt. In beiden Versuchsreihen wird das Glasplättchen nach jedem Versuch von den Depositionen gereinigt. Der Lichtleiter ist dabei an Messposition 1 befestigt.

In Abbildung 38 ist ersichtlich, dass im niedrigen Spannungsbereich < -220 V ein linearer Anstieg der Infrarotlinien, die ArI zugeordnet werden, stattfindet. Es sind keine Spezies zu erkennen, die durch einen Zerstäubungseffekt erzeugt werden. Ab -240 V steigt die Intensität der Infrarotlinien sprunghaft an und mit steigender Spannung nimmt die Intensität dieser Linien nahezu linear zu. Ab der Spannung -240 V

überlagern sich die Glimmsäume, der Hohlkathodeneffekt beginnt, die Ionendichte nimmt zu und das Argon wird vermehrt angeregt. Die OES-Linien der zerstäuben metallischen Elemente sind ab -260 V zu erkennen, nehmen mit der Spannung linear zu und steigen ab -300 V sogar superlinear an. Durch den Anstieg der Spannung nimmt die Ionenenergie zu, so dass die Grenzenergie für das Zerstäuben überwunden wird. Mit steigender Spannung nimmt auch die Zerstäubungsausbeute zu, so dass auftreffende Ionen immer mehr Substratatome abtragen.

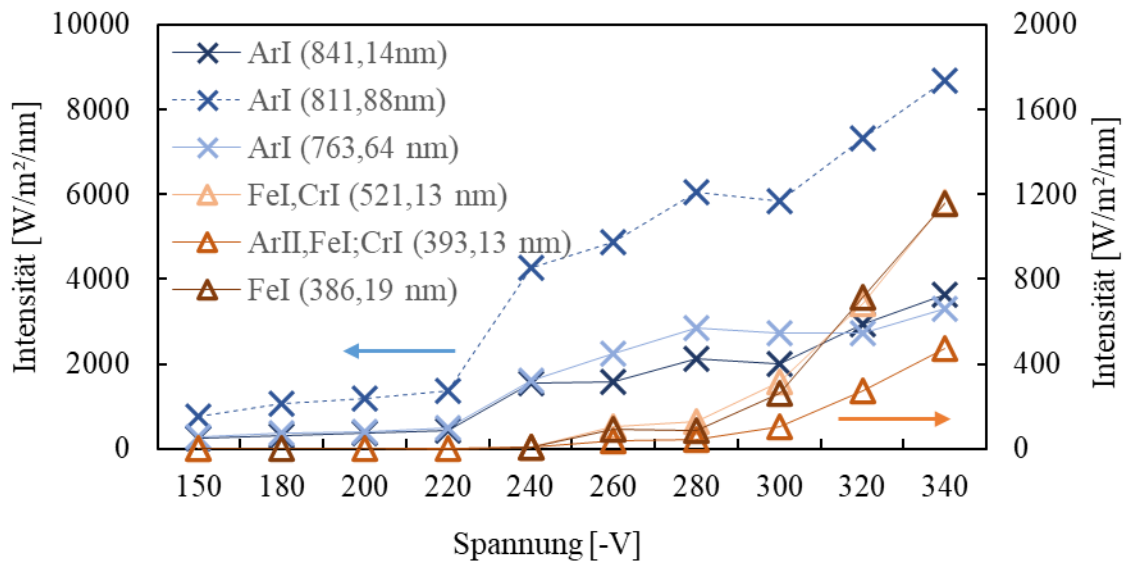


Abbildung 38: Emissionsintensität bei unterschiedlichen Spannungen, einer Kapillarenposition von -4 mm und einem Argongasfluss von 200 sccm

Analog zu den Spannungskennlinien ist in Abbildung 39 ein Anstieg der Emissionsintensität mit steigendem Energieeintrag durch eine Erhöhung der Puls-Pause-Dauer (r_{ppd}) zu erkennen. Der prozentuale Intensitätsanstieg der Metalllinien ist verglichen mit denen der Argonlinien im infraroten Bereich signifikant höher. Bei einer r_{ppd} von $1,6 \mu\text{s}$ entsprechen die Emissionsintensitäten den Intensitäten bei einer Spannung von -340 V und r_{ppd} von $0,4 \mu\text{s}$. Nach Formel (18) wird die Maximalspannung durch die Erhöhung der Puls-Pause-Dauer auf $1,6 \mu\text{s}$ auf -410 V erhöht. Die Maximalspannung bei einer durchschnittlichen Spannung von -340 V und einer r_{ppd} von $0,4 \mu\text{s}$ liegt bei -370 V. Analog zu der Diskussion aus Kapitel 7.2.1 wird neben der Maximalspannung durch die Anpassung der r_{ppd} auch die Dauer, die die geladenen Teilchen dem elektrischen Feld ausgesetzt werden, beeinflusst. Dadurch werden vergleichbare Werte der Emissionsintensitäten erst realisiert, wenn die Maximalspannung 40 V über der Maximalspannung bei einer geringeren r_{ppd} liegt.

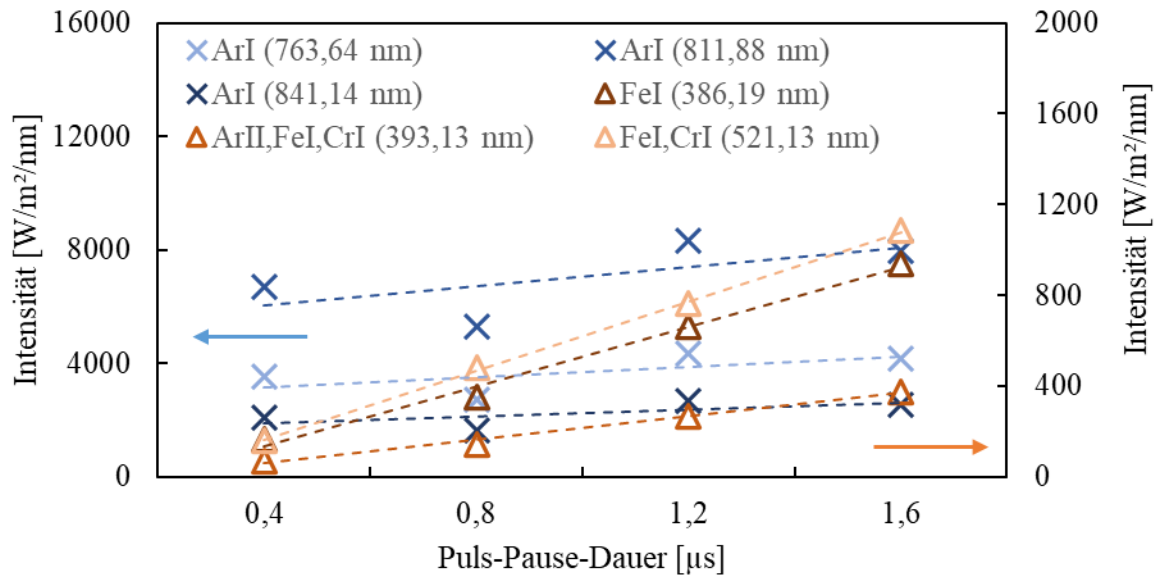


Abbildung 39: Emissionsintensitäten bei unterschiedlichen Puls-Pause-Dauern, einer Kapillarenposition von -4 mm, einem Argongasfluss von 200 sccm und einer Spannung von -280 V

7.2.7 Druckabhängigkeit von optischen Emissionsspektren

Der Einfluss des Drucks auf die Entladungserscheinungen wird in einer Versuchsreihe, bei der der Argongasfluss von 50 sccm auf 500 sccm schrittweise erhöht wird, untersucht. Das entspricht einer Staudruckerhöhung von 1 mbar auf 10 mbar. Die Kapillare befindet sich an der Position -4 mm und eine Spannung von -200 V bzw. -280 V wird angelegt. Der höchste Druck entsteht am Ende des Sacklochs, weshalb die Messposition 4 (vgl. Abbildung 16) für die Messung gewählt wird. In Abbildung 40 sind die Glimmentladungslinien und in Abbildung 41 sowohl die Argonlinien als auch die Metalllinien dargestellt. Eine Entladung ist erst ab einem Argongasfluss von 100 sccm festzustellen, da geringer Druck das Paschen-Kriterium zur Plasmazündung nicht erfüllt. Mit steigendem Druck erhöht sich bei der Glimmentladung die Emissionsintensität der Argonlinien (Abbildung 40). Bei 300 sccm zeigt sich ein diskretes Maximum und bei weiterer Erhöhung findet die ursprüngliche lineare Steigerung der Intensität weiter statt. Bei der Hohlkathodenentladung zeigt sich ein anderes Bild (Abbildung 41). Die Argonlinien steigen mit dem Gasfluss bis zum Gasfluss von 300 sccm linear an. Bei weiterer Erhöhung des Gasflusses bleibt die Intensität der Kennlinien konstant. Die Metalllinien steigen mit dem Gasfluss bis zum Maximum bei 300 sccm an. Danach ist ein Abfall der Metalllinien zu erkennen, während die Argonlinien nahezu konstant bleiben.

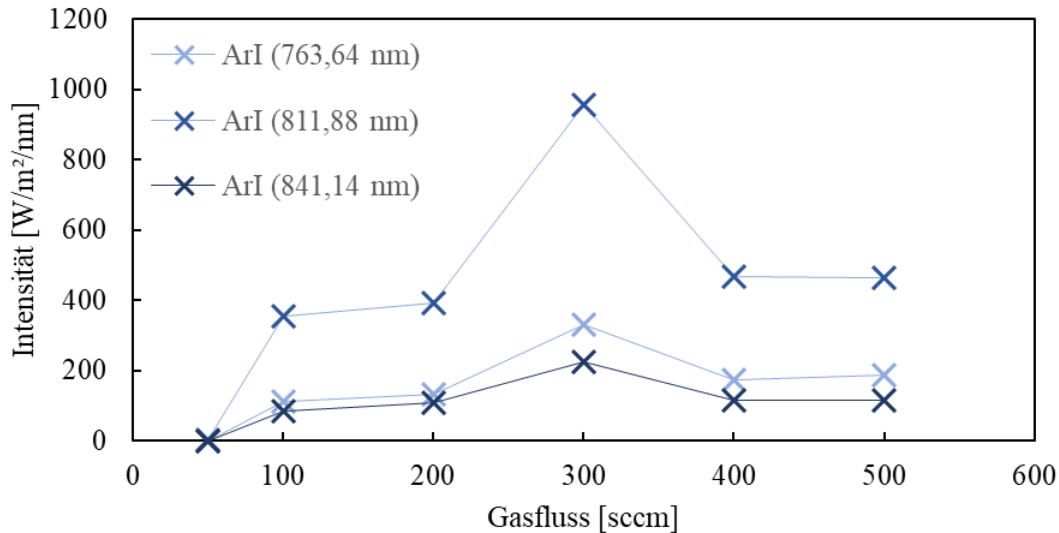


Abbildung 40: Emissionsintensität bei unterschiedlichen Argongasflüssen, einer Spannung von -200 V, einer Kapillarenposition von -4 mm und der Messposition 4

Bei der Glimmentladung steigt die Intensität der Spektren mit dem Gasfluss an. Die Anzahl der Teilchen, die ionisiert werden können, wird erhöht und der Ionisationsgrad steigt. Die erzeugten Ionen werden durch die Plasmarandschicht beschleunigt und können an der Oberfläche Sekundärelektronen erzeugen. In der Hohlkathodenentladung ist ein Zerstäubungsmaximum bei 300 sccm zu erkennen, das darauf hindeutet, dass Ionen bei diesem Gasfluss die größte Energie besitzen. Dadurch werden zuzüglich zu den Zerstäubungsprodukten auch vermehrt Sekundärelektronen erzeugt, was die Intensitätserhöhung bei der Glimmentladung erklärt. Bei weiterer Erhöhung des Gasflusses nimmt die mittlere freie Weglänge ab und die Ionen verlieren durch Stöße in der stoßbestimmten Plasmarandschicht Energie. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist jedoch größer als die Plasmarandschicht, so dass sie durch die Druckerhöhung keine Energieverluste erleiden und in diesem Bereich druckunabhängig ionisieren.

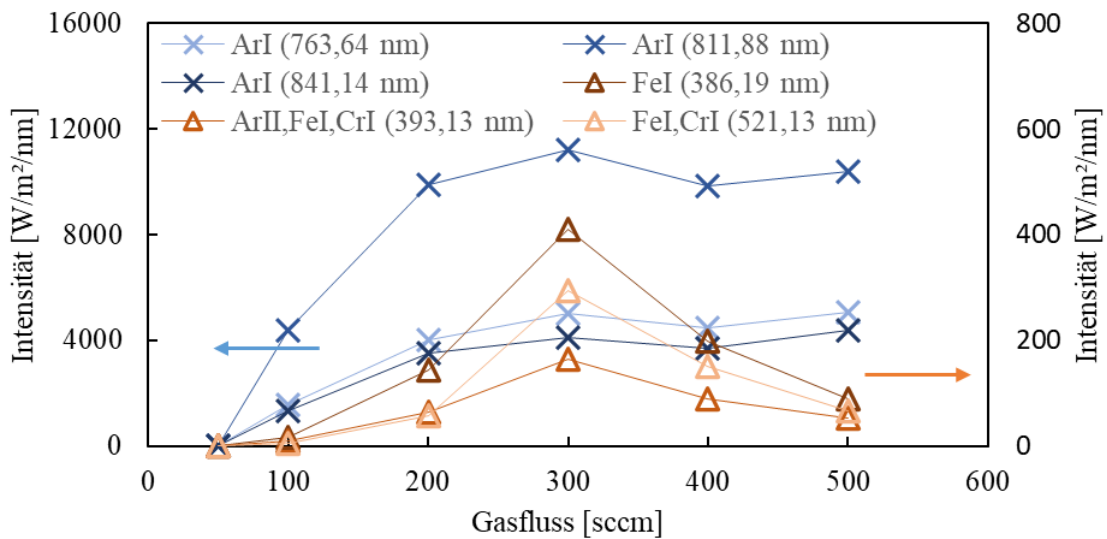


Abbildung 41 Emissionsintensität bei unterschiedlichen Argongasflüssen, einer Spannung von -280 V, einer Kapillarenposition von -4 mm und der Messposition 4

7.2.8 Ortsspezifische optische Emissionsspektroskopie

Die ortsspezifische optische Emissionsspektroskopie wird durchgeführt, um die Plasmazustände innerhalb der Kavität bei unterschiedlichen Kapillarenpositionen zu untersuchen. Die Messpositionen wurden so gewählt, dass das Emissionsspektrum am Eingang des Sacklochs (M1 und M2), in der Mitte (M3) und am Sacklochende (M4) aufgenommen werden kann (vgl. Abbildung 16). Bei eingefahrener Kapillare bilden sich charakteristische Ätzpunkte aus, deren Maximum an Messposition 1 und deren Minimum an Messposition 2 aufgezeichnet werden kann (siehe Abbildung 42). Die Entladungen wurden bei einem Argongasfluss von 200 sccm/HK und einer Spannung von -220 V bzw. -280 V betrieben. Die Ergebnisse der Glimmentladung sind in Abbildung 43 dargestellt. Die Ergebnisse bei der HKE sind in Abbildung 44 dargestellt. Bei den Glimmentladungsspektren werden nur die Linien im Infrarotbereich betrachtet, da die Emissionsintensitäten im blau-violett-grünen Bereich zu gering sind.

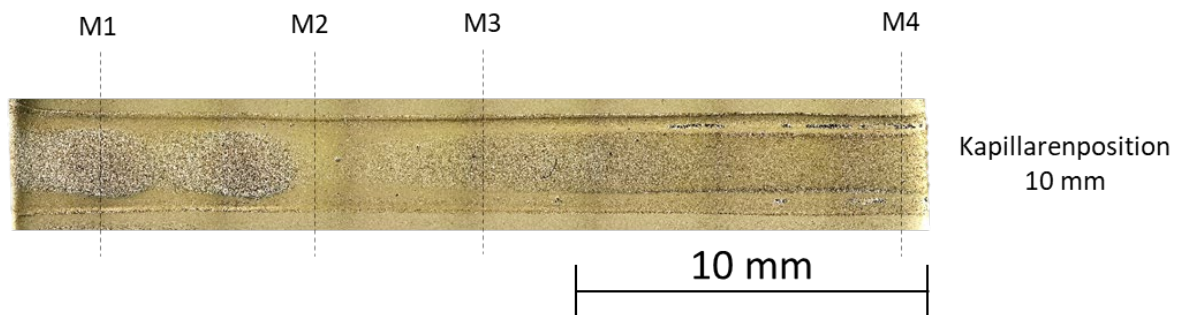


Abbildung 42: Lichtmikroskopisches Bild einer Ätzspur zur Visualisierung der Messposition bei der optischen Emissionsspektroskopie

In Abbildung 43 können Unterschiede in der Intensitätsausprägung der jeweiligen Linien bei der Glimmentladung und in Abbildung 44 bei der HKE festgestellt werden. Die gewählte Anordnung zeigt somit ortsaufgelöst das optische Spektrum der gezündeten Entladung. Bei dem der Glimmentladung an der Kapillarenposition von -4 mm (Abbildung 43) wird gezeigt, dass die Entladung im kompletten Volumen der Kavität stattfindet. An den Randpositionen (M1 und M4) sind die höchsten Emissionsintensitäten festzustellen. Dies deutet darauf hin, dass an den Enden der Kavität ein stärker ionisiertes Plasma entsteht.

Bei der Kapillarenposition 10 mm sind die Intensitätsmaxima an Messposition 1 und 2 zu finden. Das entspricht dem Bereich, der von der Kapillare eingenommen wird. Die Emissionsintensitäten vor der Kapillare sind vergleichsweise gering und nehmen zum Ende der Kavität zu. Bei der Glimmentladung findet noch keine Pendelbewegung der Elektronen statt. Hier reagiert das Plasma auf die Druckunterschiede. An der Kapillarenposition -4 mm sind die Druckunterschiede verhältnismäßig gering in der Kavität, weshalb sich ein homogenes Plasma ausbreiten kann. Bei eingefahrener Kapillare gibt es einen deutlichen Druckanstieg an Messposition 3 und 4 (vgl. Abbildung 66), der zu einer Reduzierung der mittleren freien Weglänge führt. Die geladenen Teilchen verlieren dann durch Stöße Energie. Daher nehmen die Ionendichten und somit die Emissionsintensitäten ab.

Analog zu den oben beschriebenen Ergebnissen können auch bei der Hohlkathodenentladung positionsabhängige Intensitätsunterschiede festgestellt werden (Abbildung 44). Bei den Spektren an der Kapillarenposition -4 mm werden sowohl Argonlinien aus dem Infrarotbereich als auch Metalllinien an allen Messpositionen festgestellt. Die Emissionsintensitäten der Argonlinien sind über alle Positionen konstant, wohingegen die Metalllinien mit der Position, also dem Druck, zunehmen. Dies wird durch die Ergebnisse aus Kapitel 7.2.6 gestützt, in dem gezeigt wird, dass die Intensitäten der Metalllinien bis zu einem gewissen Druck zunehmen.

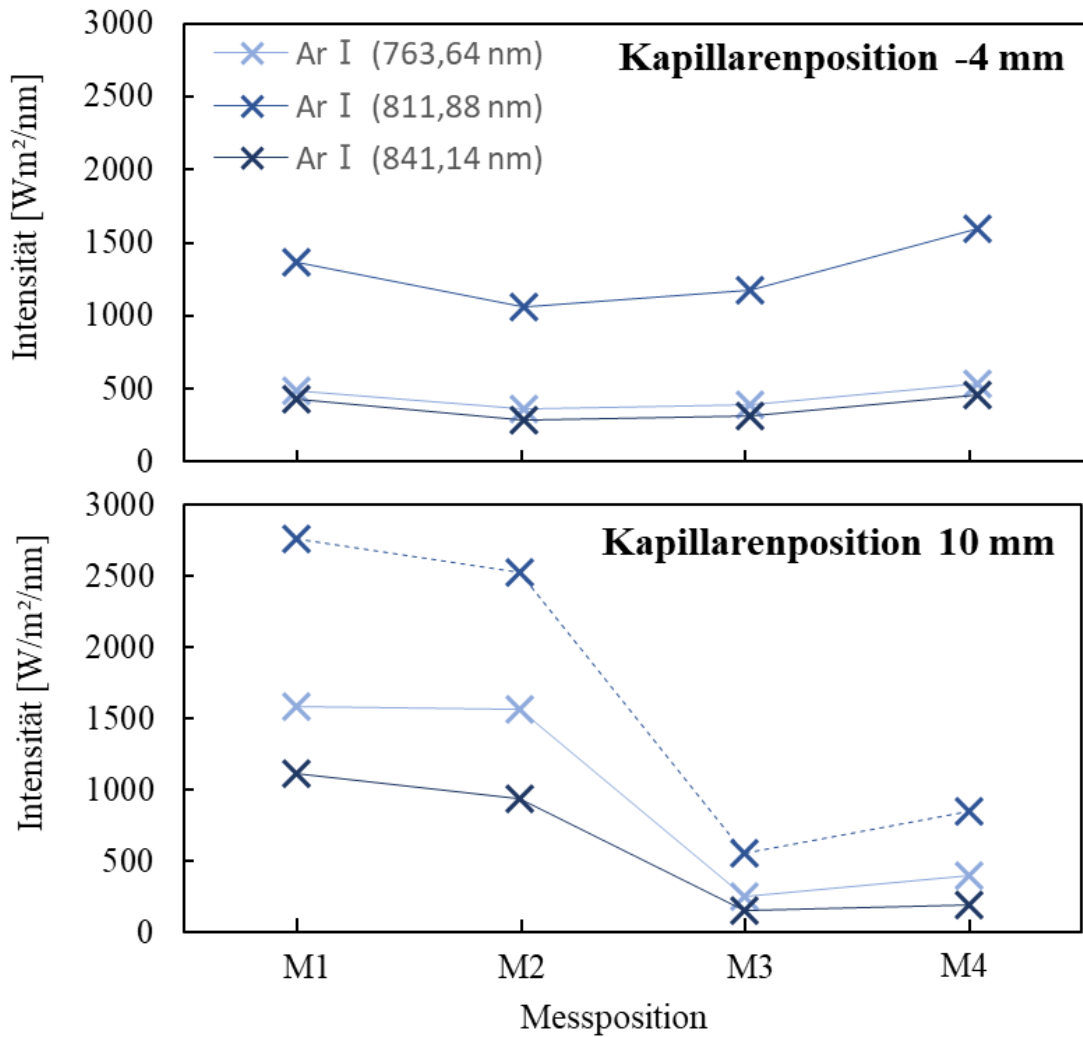


Abbildung 43: Ortsspezifische Emissionsintensitäten von Glimmentladungen bei unterschiedlichen Kapillarenpositionen

An der Kapillarenposition 10 mm kann im Volumen, welches von der Kapillare eingenommen wird, eine relative höhere Emissionsintensität an Messposition 1 als an Messposition 2 festgestellt werden. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ätztintensitäten, die in Kapitel 7.2.3 diskutiert werden. Im Bereich vor der Kapillare, an Messposition 3 und 4, nehmen die Argonlinien in ihrer Intensität linear zu. Die Sputterpeaks zeigen an Messposition 4 ein deutliches Maximum. Die Emissionsintensität in dem Bereich, das von der Kapillare eingenommen wird, sind verglichen zu den Emissionsintensitäten vor

der Kapillare geringer. Bei dieser Betrachtung muss man den Mittelwert aus der Intensität bei der Messposition 1 und 2 nehmen, da an diesen Positionen Extremwerte gemessen werden und nicht die durchschnittliche Intensität im Volumen, welches von der Kapillare eingenommen wird, widerspiegeln. Der Mittelwert entspricht den Emissionsintensitäten, die bei der Glimmentladung gemessen wurden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die HKE von der Kapillare behindert wird. Erst im Bereich vor der Kapillare findet eine HKE statt, so dass dort ein starker Intensitätsanstieg auszumachen ist. Zudem hat die Kapillarenposition einen Einfluss auf die Sputterprozesse in der Kavität. Deutliche Metalllinien sind erst an Messposition 4 zu erkennen. Die Ionenenergie an den Messpositionen 1-3 ist nicht ausreichend, um das Substrat abzutragen. Aufgrund von unterschiedlichen Druckbereichen, die sich in der Kavität ausbilden (siehe Kapitel 8.1.2) stellen sich unterschiedliche Ionisationsgrade im Sackloch ein. Diese führen zu einem zu unterschiedlichen Ionenenergien (siehe Kapitel 8.1.3) und beeinflussen zum anderen die Anzahl an auftreffenden Ionen. Dadurch finden in der Hohlkathodenentladung bei eingefahrenen Kapillaren unterschiedliche Intensitäten von Zerstäubungsprozessen statt, die zu unterschiedlichen Ätzprofilen entlang des kompletten Substrates führen (siehe Abbildung 33).

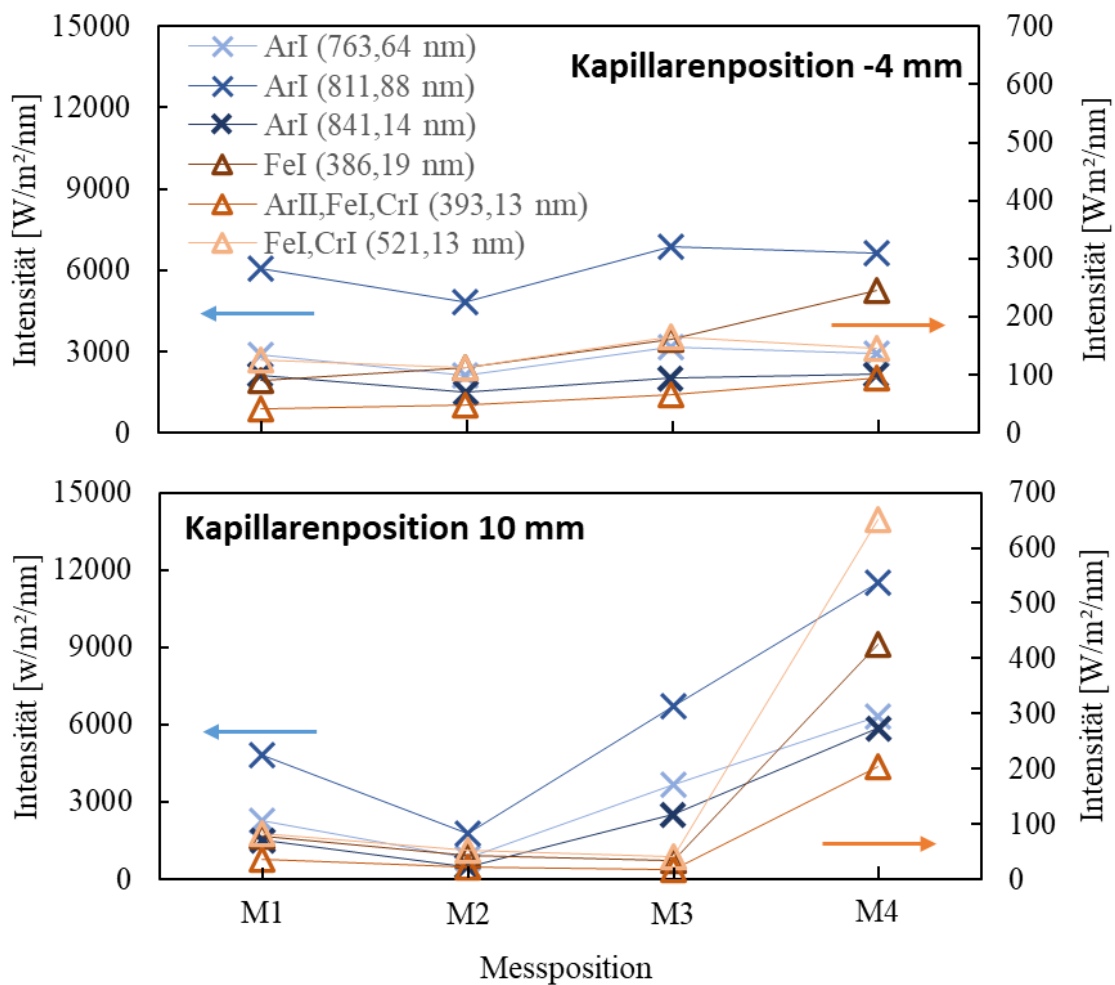


Abbildung 44: Ortsspezifische Emissionsintensitäten von HKE bei unterschiedlichen Kapillarenpositionen

7.2.9 Optische Emissionsspektroskopie von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen

Zur Untersuchung von simultan betriebenen HKE wurden optische Emissionsspektren von HKE bei r_{ppd} von $0,4 \mu\text{s}$ und $1,6 \mu\text{s}$ und unterschiedlichen Spannungen an der Messposition 4 aufgenommen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 45 dargestellt. Bei der r_{ppd} von $0,4 \mu\text{s}$ ist ein Anstieg der Intensität der Argonlinien mit der Spannung zu erkennen. Die Emissionsintensitäten liegen jedoch deutlich unter den Werten von einzeln betriebenen Hohlkathodenentladungen (siehe Abbildung 38). Zudem finden Sputterprozesse ab einer Spannung von 300 V statt. Bei einer r_{ppd} von $1,6 \mu\text{s}$ nimmt die Intensität der Argonlinien mit steigender Spannung deutlich zu. Der Verlauf ist vergleichbar mit dem Verlauf der einzeln betriebenen HKE (Abbildung 38). Die Intensitäten sämtlicher Kennlinien sind jedoch höher. Ferner sind die ersten Sputterkennlinien bereits bei einer Spannung von 240 V zu erkennen.

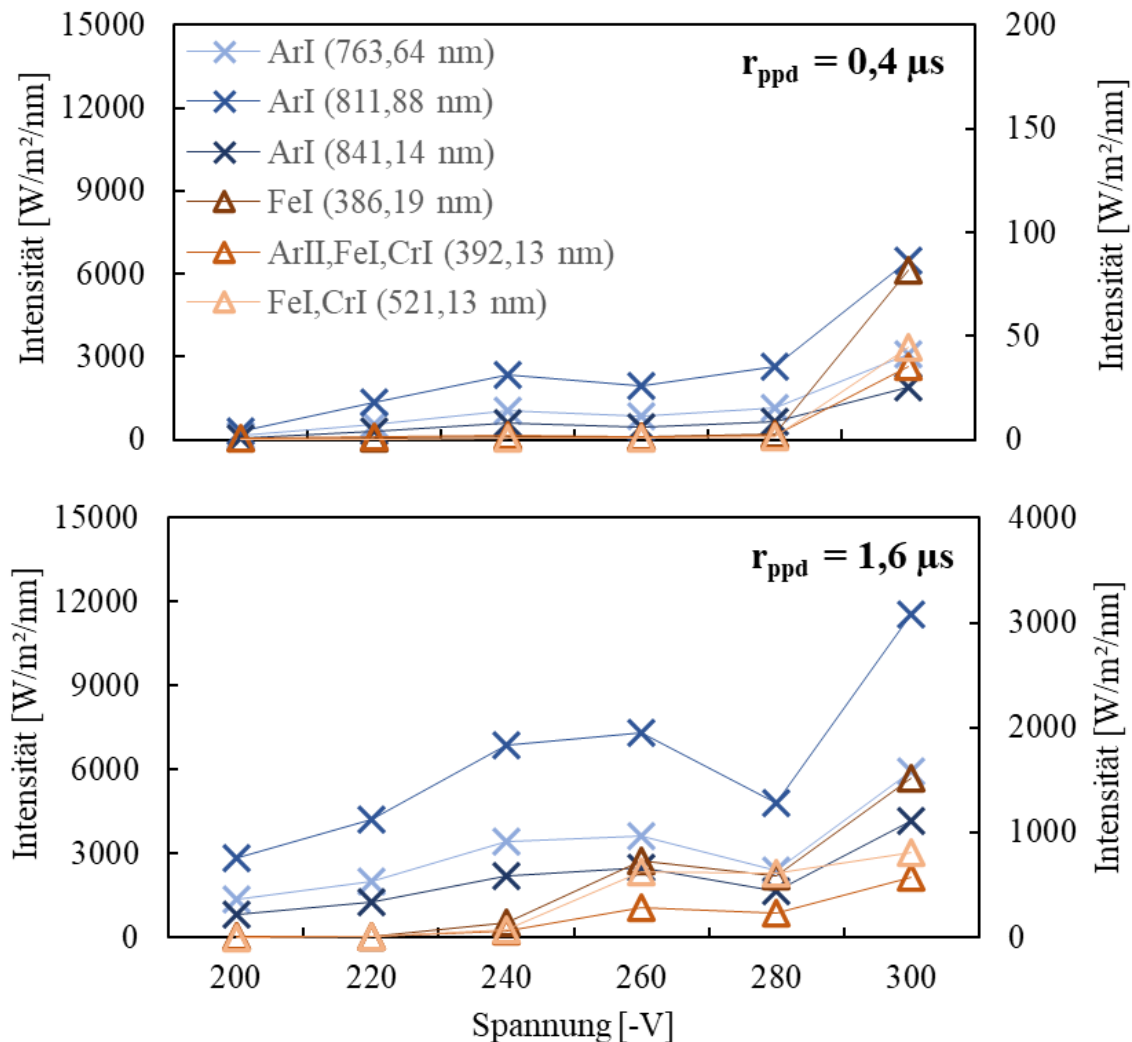


Abbildung 45: Spektrum von Argon Plasma bei unterschiedlichen Spannungen und unterschiedlicher r_{ppd} ($0,4 \mu\text{s}$ und $1,6 \mu\text{s}$) sowie an der Messposition M4

Bei simultan betriebenen HKE findet der Hohlkathodeneffekt erst bei höheren Energien statt, welche entweder durch eine Spannungserhöhung oder einer r_{ppd} -Erhöhung realisiert werden können. Analog hierzu findet das Abtragen des Substratmaterials erst mit höheren Energien statt. Daraus lässt sich

schließen, dass der Energieeintrag durch den Simultanbetrieb trotz gleicher Parameter geringer ist. Verglichen zu der einzeln betriebenen HKE ist der Übergang zum Hohlkathodeneffekt erst ab 300 V zu erkennen. Das entspricht einer Spannungserhöhung von 25% (60 V) gegenüber der einzeln betriebenen HKE. Die Erhöhung der r_{ppd} auf 1,6 μs bewirkt eine Verschiebung der HKE zu geringeren Spannungen. Dadurch zeigt sich, dass der Energieeintrag in diesem System bei simultan betriebenen HKE geringer sein muss als bei einzeln betriebenen HKE. Dadurch verringert sich die Ionenichte und somit auch die Emissionsintensität der Entladungen.

7.2.10 Optische Emissionsspektroskopie von Argon-Kohlenwasserstoffplasmen

Reaktanten werden in einem Plasma durch Stöße in unterschiedliche Radikale dissoziiert und bilden durch Adsorption an der Oberfläche Schichten. Zur Bestimmung von Wachstumsmechanismen unterschiedlicher Reaktanten kann die optische Emissionsspektroskopie Informationen zu den gebildeten Radikalen geben. Eine optische Emissionsspektroskopie wurde daher mit dem Ziel durchgeführt, Unterschiede und Gemeinsamkeiten der jeweiligen im Plasmaprozess entstehenden Radikale zu ermitteln. An Messposition 1 wurde eine HKE bei -280 V und einem Gesamtgasfluss von 200 sccm/HK gezündet. Anschließend wurden unterschiedliche Reaktanten (Methan, Acetylen, Butan und Tetramethylsilan) mit einem Gasfluss von 1 sccm dem Gas hinzugefügt. Die Kapillare befand sich bei dieser Versuchsreihe an Position 0 mm, um sicherzustellen, dass ausreichend Kohlenwasserstoff in das Sackloch gelangt. Die aufgezeichneten Emissionsspektren sind in Abbildung 46 dargestellt. Es wird der Bereich von 300 nm bis 700 nm dargestellt, um die jeweiligen Radikale, die durch den Reaktanten hinzukommen, hervorzuheben. Im nicht dargestellten Infrarotbereich sämtlicher Spektren sind dieselben Linien des angeregten Argons zu finden.

Durch das Einbringen des Reaktanten kommen, im Gegensatz zu einer reinen Argonentladung, weitere Linien hinzu. In Tabelle 9 im Anhang sind typische Linien von Kohlenwasserstoffplasmen aus der Literatur zusammengefasst. Die Linien können Kohlenwasserstoff, ionisierten Kohlenwasserstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff zugeordnet werden. Die Balmer-Linien H_{α} , H_{β} und H_{γ} werden angeregtem Wasserstoff zugeordnet. Die Entladungen mit Methan und Butan zeigen die gleichen Linien auf, was darauf hindeutet, dass ähnliche Radikale in der Entladung gebildet werden. Zusätzliche Linien sind bei Acetylen im ultravioletten Bereich und bei Tetramethylsilan im violetten Bereich zu finden. Die Emissionsintensitäten der verschiedenen Argon-Reaktanten-Entladungen sind darüber hinaus unterschiedlich.

Zusätzlich zu dem oben beschriebenen Versuchsablauf wurde der Versuch bei einer Variation von Spannungen bei einer Acetylen-Argon-Entladung (Abbildung 47) sowie einer Variation von Reaktanten-Gasfluss-Verhältnissen bei einer konstanten Spannung von -280 V durchgeführt (Abbildung 48). Es wurden repräsentative Linien der unterschiedlichen Radikale verglichen: für CH

431,5 nm, für C_2 516 nm, für CH^+ 360 nm, für H_α 656,28 nm und für H_β 486,1 nm. Die Emissionsintensitäten w ins Verhältnis zu der Intensität der 750,4 nm Emissionslinie gesetzt, um eine qualitative Bewertung der Radikalmenge unabhängig von dem Ionisationsgrad durchführen zu können. Der Emissionscrosssection⁴ von ArI bei 750,4 nm besitzt eine Grenzenergie von 13,5 eV, die ähnlich zu der von CH (431,4 nm) und H_β ist und wird daher für den Vergleich herangezogen.

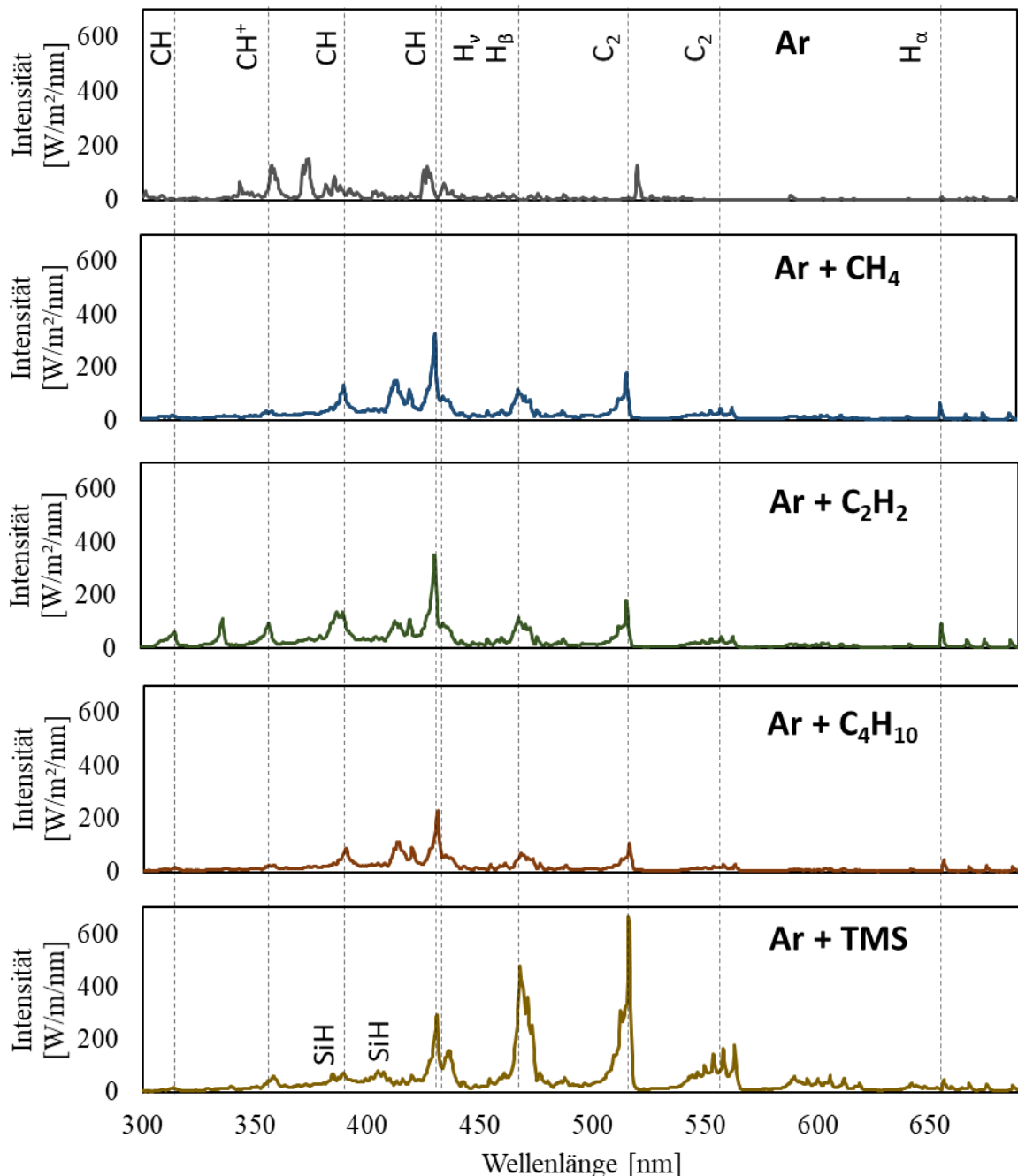


Abbildung 46: Emissionsspektrum von Argon und Argon-Kohlenwasserstoff-Gemisches mit 12 sccm Kohlenwasserstoff und 800 sccm Argon bei -280 V, einer Kapillarenposition von 0 mm und an der Messposition M1

Mit steigender Spannung nehmen die Verhältnisse der Intensitäten überwiegend zu, wobei CH^+/Ar als einzige Kennlinie abnimmt. Im Bereich der Glimmentladung sind überwiegend angeregte und ionisierte

⁴ Wahrscheinlichkeit für die Anregung von Atomen und Molekülen

Kohlenwasserstoffe zu erkennen. Die Intensitäten des Wasserstoffs und des C_2 -Moleküls sind marginal. Nachdem die HKE bei -240 V zünden kann, sind C_2 -Moleküle vermehrt zu finden. Die Intensitäten nehmen dann bis auf bei CH^+/Ar deutlich zu. Die Zunahme von C_2 ist ab -260 V ausgeprägter. In der Glimmentladung bilden sich überwiegend CH -Radikale und ionisiertes CH -Moleküle aus. Mit steigendem Ionisationsgrad laufen weitere Dissoziationsprozesse ab. C_2 -Moleküle bilden sich und dementsprechend wird vermehrt Wasserstoff detektiert. In der HKE werden somit nicht nur CH -Radikale, sondern auch frei gesetzte C_2 -Moleküle vermehrt zur Schichtbildung beitragen. Mit steigender Intensität wird dieser Anteil immer größer, da die Dissoziation von Reaktanten und ihren Zwischenprodukten immer wahrscheinlicher wird.

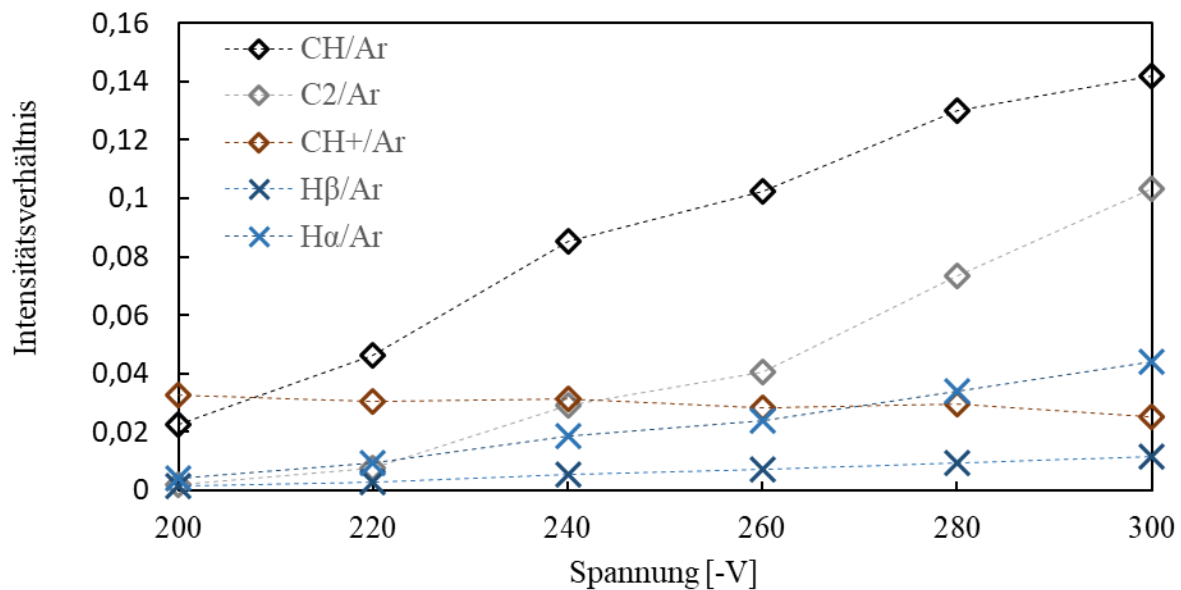


Abbildung 47: Intensitätsverhältnis von Radikalen in Abhängigkeit der Spannung bei 1 sccm Acetylenfluss und Kapillarenposition 0 mm

Der Einfluss des Gasgemischverhältnisses auf die Radikalbildung in der HKE ist in Abbildung 48 dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit variiert die Skalierung der Ordinatenachse bei Tetramethylsilan. Tendenziell nehmen die Intensitätsverhältnisse von I_{CH} und I_{C_2} mit steigendem Reaktantenanteil im Gasgemisch asymptotisch ab. Der Wasserstoffanteil bleibt hingegen konstant. Die Intensitätsverhältnisse von I_{CH^+} befinden sich bei Methan, Butan und Tetramethylsilan auf einem niedrigen Niveau und nehmen mit steigendem Reaktantenanteil ab, wohingegen der Anteil bei Acetylen vergleichsmäßig hoch ist und mit steigendem Anteil noch weiter zunimmt.

In Argon-Methan- und Argon-Butan-Entladungen dominieren CH - und C_2 -Radikale, welche überwiegend zur Schichtbildung beitragen. Der Anteil an Wasserstoff steigt verhältnismäßig mit dem Reaktantengasfluss und wird bei höheren Flüssen einen größeren Beitrag leisten. Analog hierzu dominieren beide Radikale auch bei der Argon-Acetylen-Entladung. Jedoch nimmt der Anteil von ionisierten CH -Radikalen mit steigendem Reaktantengasfluss zu und überwiegt sogar ab einem Gasflussverhältnis von 0,02 den Radikalanteil in der Entladung.

Zur Dissoziation von Methan und Butan müssen einfachgebundene Kohlenwasserstoffbindungen (~4,3 eV) bzw. einfachgebundene Kohlenstoffbindungen (~2,6 eV) getrennt werden. Zur Trennung der Kohlenstoffdreifachbindung im Acetylen mit ~8,7 eV ist deutlich mehr Energie notwendig, weshalb

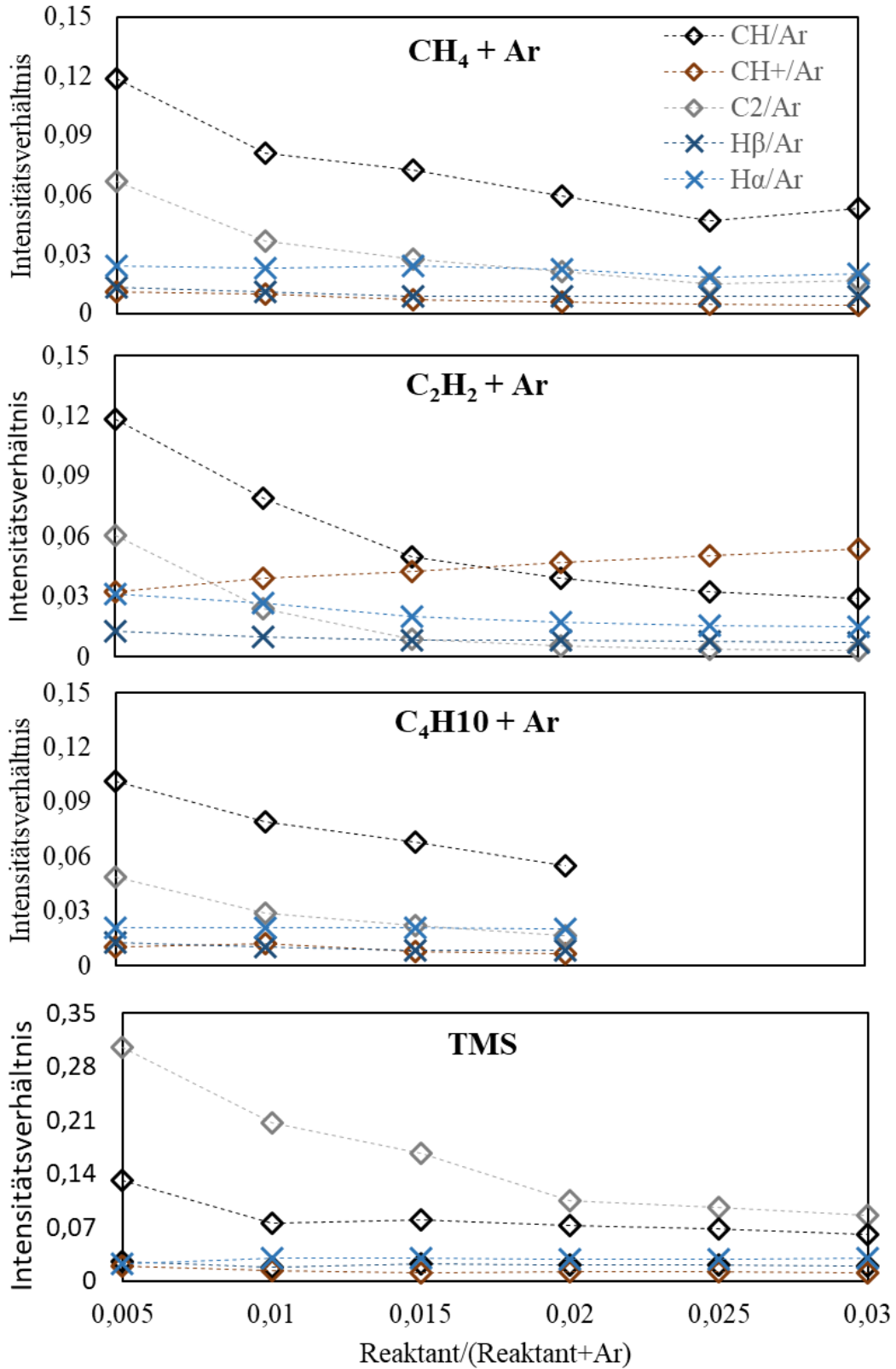


Abbildung 48: Intensitätsverhältnis von Radikalen zu Gasflussverhältnis unterschiedlicher Reaktanten an der Messposition 1 bei 280 V und einer Kapillarenposition von 0 mm

eine Ionisierung der CH-Radikale wahrscheinlicher ist. Bei der Verwendung von Methan und Butan werden ähnliche Wachstumsmechanismen, welche von CH- und C₂-Radikalen bestimmt werden, erwartet. Bei der Verwendung von Acetylen werden ionisierte CH-Radikale auf die Schicht beschleunigt und können dementsprechend eine höhere Energie in die Schicht einbringen. Ferner wird die Kohlenstoffdreifachbindung des Acetylen nicht gänzlich gelöst, was zu einer weiteren Verfestigung der Kohlenstoffschicht führt.

Bei Argon-Tetramethylsilan-Entladungen ist das Intensitätsverhältnis von I_{C₂} am größten und ist bei niedrigen Reaktantenanteilen um ein Vielfaches höher als bei den anderen Entladungen. Das Intensitätsverhältnis von I_{CH} entspricht dem der anderen Entladungen. Dementsprechend werden C₂-Radikale einen großen Beitrag zur Schichtbildung leisten. Die Emissionen von erwarteten SiCH-Radikalen hingegen sind im ultravioletten Bereich zu finden, der mit dem hier verwendeten Spektroskop nicht aufgezeichnet werden kann. Daher lassen sich an dieser Stelle nur bedingt Rückschlüsse auf schichtbildende Radikale in dieser Entladung ziehen.

7.3 Amorphe mittels Hohlkathodenentladung abgeschiedene Kohlenstoffschichten

7.3.1 Allgemeines

Die Charakterisierung von amorphen, hydrogenisierten, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten, die mittels einer Hohlkathodenentladung (HKE) abgeschieden werden, ist aufgrund der inhomogenen Schichteigenschaften und des inhomogenen Schichtaufbaus entlang der kompletten Probe nicht einfach. Die Ionisationsgrad wird stark durch Prozessparameter wie Spannung, r_{ppd} , Frequenz, Kapillarenposition, Argongasfluss und Reaktantengasfluss beeinflusst, was sich stark auf die Wachstumsprozesse auswirkt. In diesem Kapitel werden daher zunächst grundlegende Zusammenhänge der Hohlkathodenbeschichtung untersucht wie das Beschichtungsverhalten bei unterschiedlichem Druck bzw. Kapillarenpositionen sowie bei unterschiedlichen Reaktanten, um das Verhalten der Beschichtungsprozesse zu beschreiben. Ziel dieses Abschnittes ist es, einen Überblick über die Grenzen dieser Beschichtungsprozesse zu erhalten. Einige Versuche wurden an den Grenzen der Prozessstabilität betrieben, weshalb bei diesen Versuchen bewusst auf einen simultanen Betrieb der HKE verzichtet wurde, um die Stabilitätsgrenzen nicht weiter einzuschränken.

7.3.2 Positionsabhängige Schichteigenschaften und Schichtaufbau

Die Ionendichte und die Zusammensetzung der Spezies der HKE variiert stark und führt zu Unterschieden in den Schichteigenschaften und in dem Schichtaufbau entlang der Substratfläche. Zur Validierung der Schichteigenschaften und des Schichtaufbaus wurden amorphe, hydrogenisierte Kohlenstoffschichten in einem simultanen Beschichtungsprozess bei einer Spannung von -280 V, einer Kapillarenposition von 15 mm, einem Argongasfluss von 200 sccm/HK und einem TMS- bzw. C_2H_2 -Gasfluss von 1 sccm/HK appliziert. Für die Hohlkathode 1 wurde der Schichtaufbau mittels SIMS und Raman-Spektroskopie, die Schichtdicke mittels Reflektometrie und die Schichthärte mittels Nanoindentation ermittelt. In Abbildung 49 ist exemplarisch ein beschichteter Probekörper zur Visualisierung der Messpositionen dargestellt.

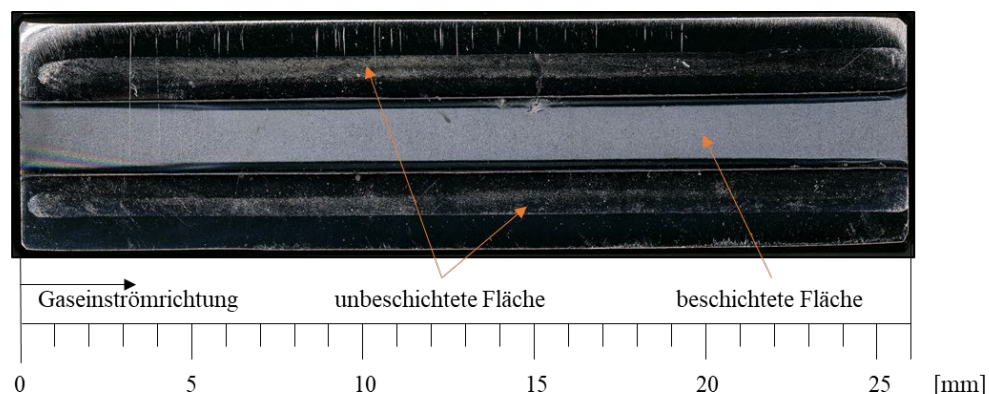


Abbildung 49: Lichtmikroskopische Darstellung eines beschichteten Probekörpers

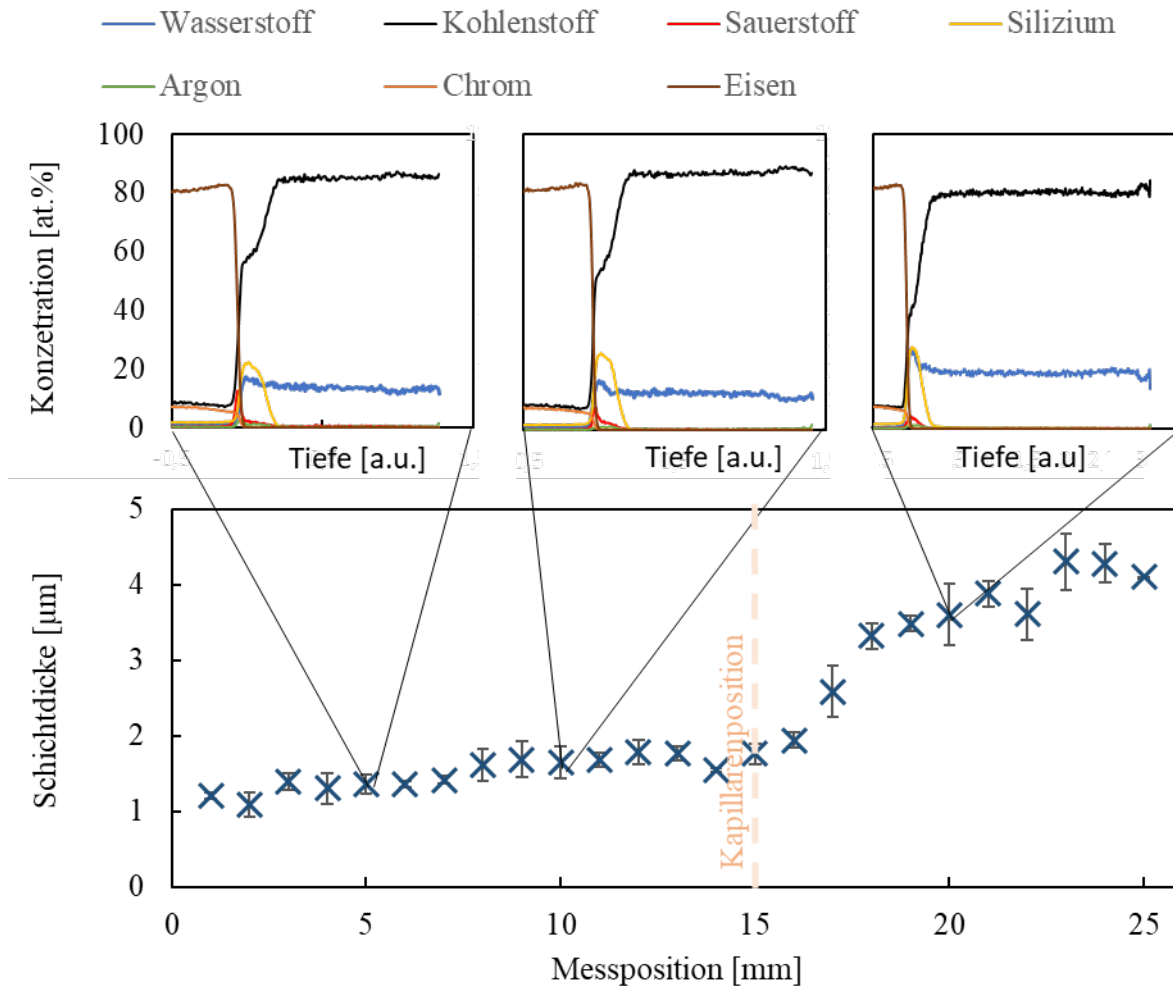


Abbildung 50: Positions aufgelöstes Schichtdickenprofil und SIMS-Messungen von einer amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht appliziert durch eine Hohlkathodenentladung bei einer Spannung von -280 V, einem $C_2H_2/(C_2H_2+Ar)$ Anteil von 0,005 und einer Kapillarenposition von 15 mm

Die Schichtzusammensetzung und das Schichtdickenprofil sind in Abbildung 50 dargestellt und der Schichtaufbau, die Schichthärte und der Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit der Position sind in Abbildung 51 dargestellt. Alle Messergebnisse weisen Unterschiede abhängig von der Messposition auf. Die Schichtdicke nimmt mit der Messposition unterschiedlich stark zu. In dem Bereich, der von der Kapillare eingenommen wird, ist die Schichtdicke konstant, wohingegen in dem Bereich, wo der Hohlkathodeneffekt stattfinden kann, ein Schichtdickenanstieg mit der Messposition erkennbar ist. Ausgehend von den Untersuchungen zur HKE in Kapitel 7.2.3 und 7.2.8 kann davon ausgegangen werden, dass der Ionisationsgrad nach dem Gaseinlass ansteigt, was den Schichtdickenverlauf erklärt. Die Schicht besteht aus einer amorphen Kohlenstoffschicht mit 12 at. % - 25 at. % Wasserstoff (Abbildung 51). Als Haftschiicht ist in den SIMS-Messungen eine siliziumhaltige Kohlenstoffschicht mit einem geringen Anteil an Sauerstoff gemessen worden. Der Sauerstoff kann von einem Abtrag von oxidischen Verunreinigungen oder Rückständen z.B. aus dem Tetramethylsilan-Behälter stammen. Zudem sind im Substrat geringe Anteile von Argon zu erkennen, was auf Implantation von Argonionen in das Substrat hindeutet. Die Schichtdicke beträgt zwischen 1 µm - 4 µm mit einer Härte von 12 GPa

bis 15 GPa. Die Halbwertsbreite des G-Peaks des Raman-Spektrums liegt zwischen 155 cm^{-1} und 180 cm^{-1} , das Verhältnis I_D/I_G bei 0,5 - 2,5 und die G-Peak Position bei 1.535 cm^{-1} - 1.550 cm^{-1} . Aus den Messwerten lässt sich ableiten, dass die Schicht eine graphitische, amorphe und wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht ist, bei welcher der Schichtaufbau von sp^2 -Bindungen dominiert wird [Cas05].

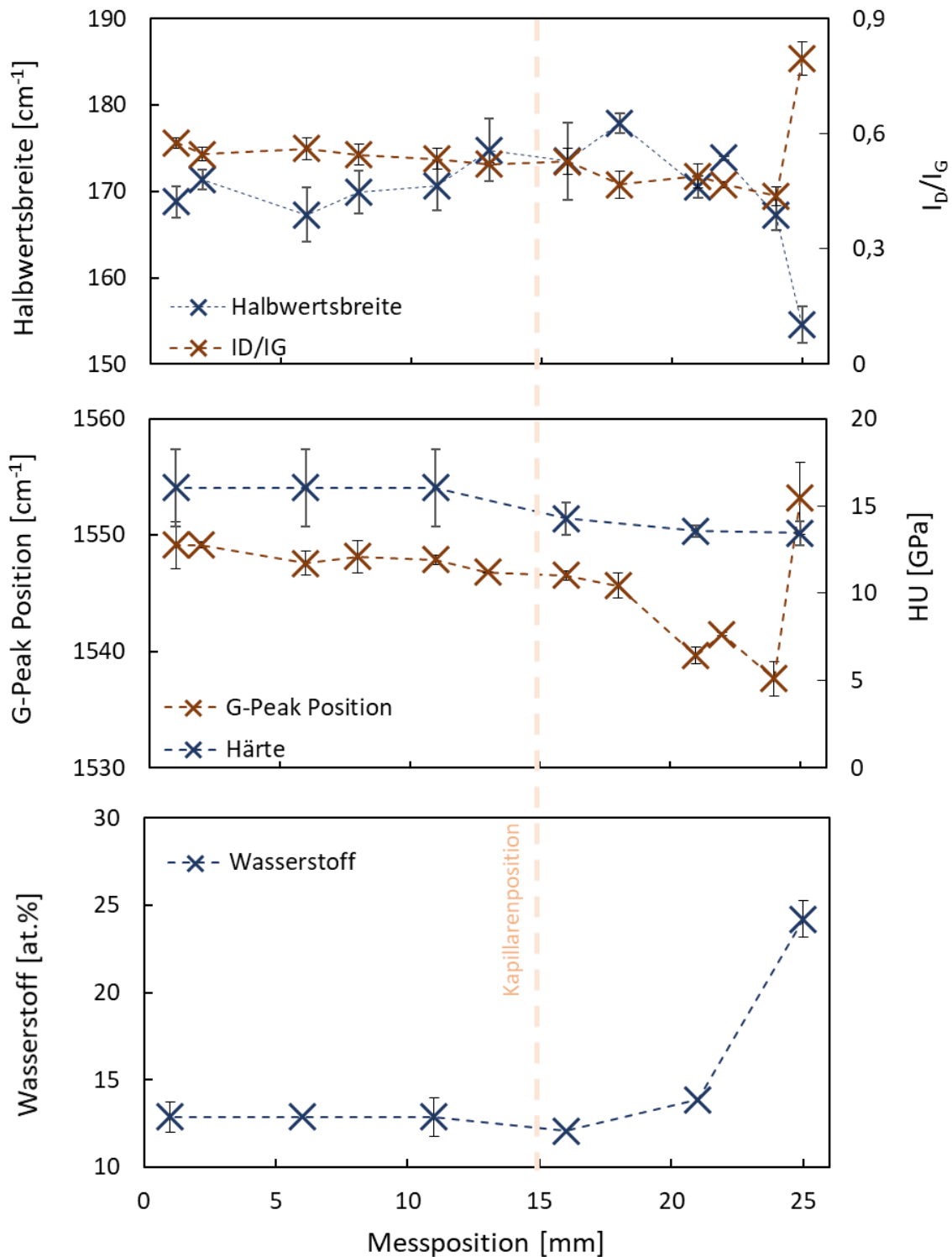


Abbildung 51: Positionsaufgelöste Raman-Spektroskopie, Wasserstoffgehalt und Schichthärte von einer amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht appliziert durch eine Hohlkathodenentladung bei einer Spannung von -280 V, einem $\text{C}_2\text{H}_2/(\text{C}_2\text{H}_2+\text{Ar})$ Anteil von 0,005 und einer Kapillarenposition von 15 mm

Der Schichtaufbau lässt sich durch die Raman-Spektroskopie qualitativ ableiten (siehe Kapitel 5.4.3). Der Schichtaufbau ist stark positionsabhängig und kann in zwei Bereiche unterteilt werden (Abbildung 51). Der Bereich 1 entspricht dem Volumen, das von der Kapillare eingenommen wird, und der Bereich 2 dem entsprechenden Volumen vor der Kapillare. Im Bereich 1 ist der Wasserstoffanteil über den gesamten Bereich mit 12 at. % auf einem niedrigen Wert. Die G-Peak Position und das I_D/I_G -Verhältnis sind hingegen höher als im Bereich 2, was auf einen geringeren sp^3 -Anteil hindeutet. Die Halbwertsbreite nimmt in Bereich 1 in Richtung des Sacklochs zu, was eine erhöhte strukturelle Unordnung der Schicht indiziert. Im Bereich 2 sinkt diese jedoch deutlich ab. Darüber hinaus ist an Messposition 25 mm ein deutlicher Anstieg des Wasserstoffgehalts, des Verhältnisses I_D/I_G und der G-Peak-Position bei einem Abfall der Halbwertsbreite zu erkennen. Daraus lässt sich ableiten, dass durch den höheren Wasserstoffanteil im Bereich 2 der Wasserstoff in sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoff gebunden wird, da dieser die metastabile sp^3 -Hybridisierung stabilisiert. Dies führt zu einer Reduzierung der Unordnung. Gleichzeitig verringert der Wasserstoff die Festigkeit der Schicht, da $sp^3=CH_2$ - und $\equiv CH$ -Bindungen keinen Beitrag zu Festigkeit leisten [Fer00]. Mit steigender Ionendichte nimmt der Wasserstoffanteil in der Schicht zu. In Übereinstimmung mit dem Zwangsbedingungsmodell von Anges für dies dementsprechend zu einer Reduzierung der Schichthärte.

7.3.3 Einfluss der Kapillarenposition auf Schichtdicke und Schichthärte

Durch die Veränderung der Kapillarenposition wird die HKE, wie in Kapitel 7.1.4 beschrieben, stark beeinflusst. Für die Untersuchung des Einflusses dieses Parameters auf die Schichteigenschaften, wie Schichtdickenprofil und Schichthärte, wurden die Kapillarenpositionen von 0 mm bis zur Endposition von 20 mm schrittweise variiert und die Schichtdicken sowie Schichthärten bestimmt. Für eine gute Sichtbarkeit der Effekte wurde ein geringer Gasfluss von 150 sccm Ar/HK und 0,5 sccm C_2H_2 /HK sowie für einen stabilen Prozess eine Spannung von -280 V gewählt. Die Ergebnisse der Hohlkathodenentladung im Bereich 2 sind in Abbildung 52 dargestellt.

Die Schichtdickenprofile (Abbildung 52 a) und die Schichthärteprofile (Abbildung 52 b) weisen einen typischen Verlauf auf. Nach dem Gaseinlass steigt die Schichtdicke bis zu einem Maximum linear an. Anschließend nimmt sie innerhalb von 3 mm stark ab, bis keine Schicht mehr zu erkennen ist. Die Steigungsrate nimmt mit der Kapillarenposition ab, wohingegen die Länge der Fläche, die beschichtet wird, zunimmt. Zukünftig wird die beschichtete Fläche als Beschichtungslänge bezeichnet. Die Schichthärte nimmt nach dem Gaseinlass mit steigender Eindringtiefe der Kapillare linear ab. Dabei fällt sie entlang der beschichteten Fläche von ca. 20 GPa auf 7 GPa ab. Die Beschichtungsrate nimmt mit steigendem Ionisationsgrad zu, da vermehrt schichtbildende Radikale erzeugt werden. Das Schichtdickenprofil zeigt, dass die Ionendichte nach dem Gaseinlass linear ansteigt, bis die Ionendichte so hoch ist, dass gebildete Schichten von den Argonionen abgetragen werden und kein Schichtwachstum mehr stattfinden kann. Gleichzeitig findet mit steigender Ionendichte ein Energieeintrag durch

Argonionen statt, der zu einer Relaxation der Schicht und somit zu einer Reduzierung der Festigkeit führt. Diese These wird durch die Ätzprofile in Kapitel 7.2.3 und durch die orts aufgelösten optischen Emissionsspektroskopie in Kapitel 7.2.8 gestützt.

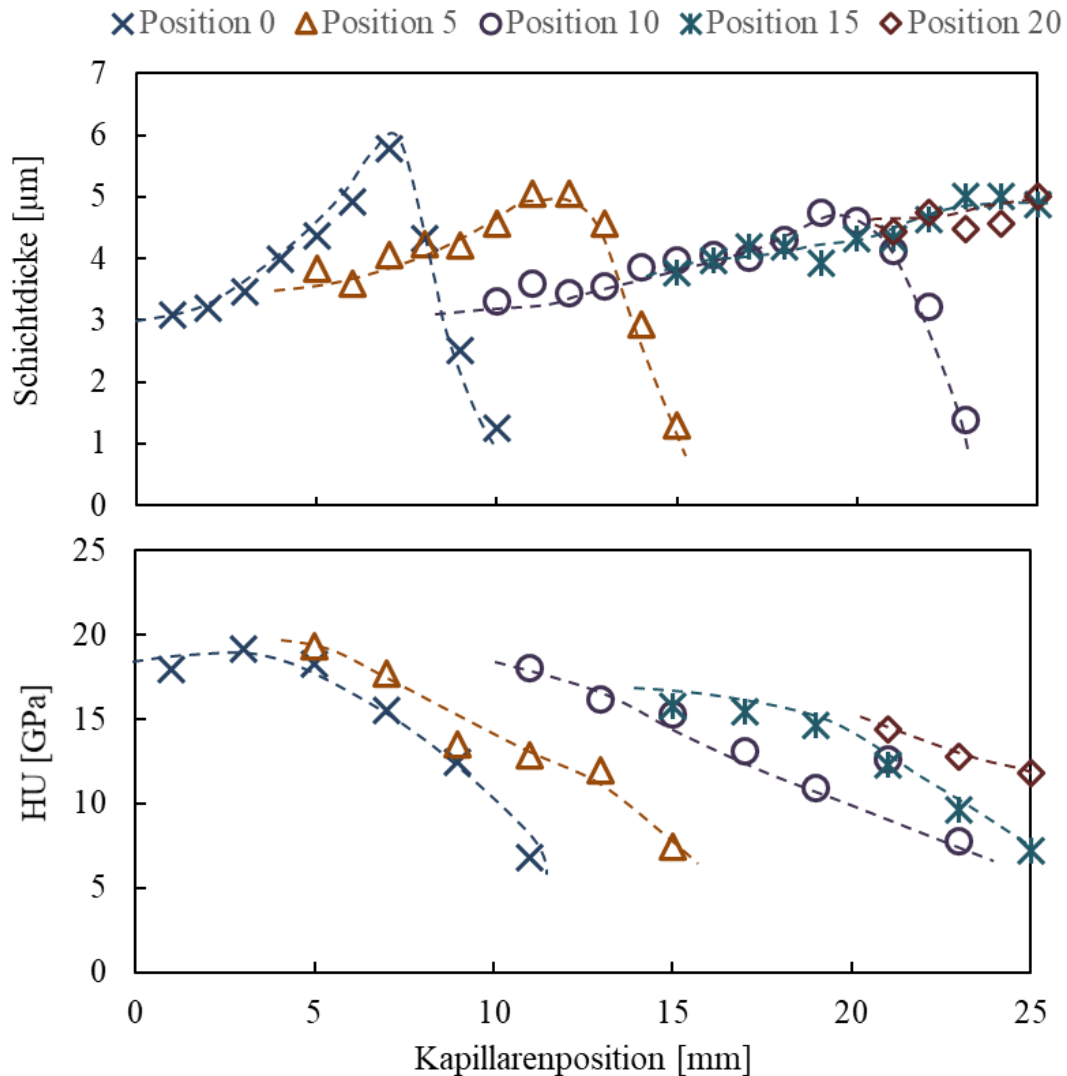


Abbildung 52: Schichtdicken und Schichthärten bei unterschiedlichen Kapillarenpositionen, einer Spannung von -280 V, einem Acetylgasfluss von 0,5 sccm sowie einem Argongasfluss von 150 sccm

7.3.4 Einfluss des Argongasflusses und des Drucks auf Schichteigenschaften

Die Variation des Argongasflusses beeinflusst das System auf zwei Arten. Zum einen wurde der Staudruck sowie die Einströmgeschwindigkeit der Gasteilchen mit steigendem Gasfluss erhöht. Zum anderen wird das Arbeitsgas/Reaktanten-Verhältnis so verändert, dass bei steigendem Argongasfluss und gleichem Reaktantenfluss mehr Argonionen im Plasma vorhanden sind.

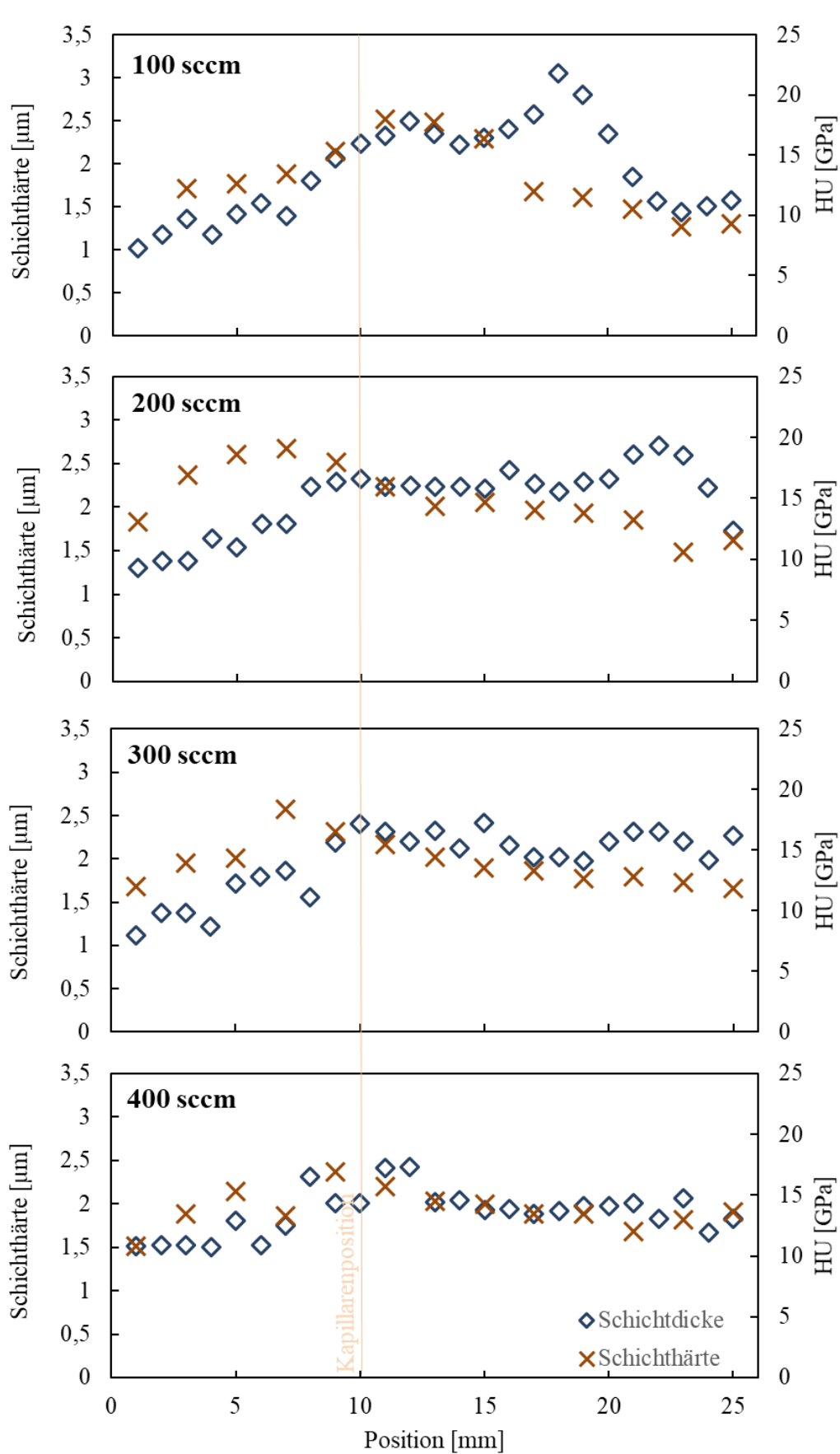


Abbildung 53: Schichtdicken- und Schichthärteverläufe bei unterschiedlichen Argongasflüssen sowie einer Kapillarenposition von 10 mm, einer Spannung von -280 V und einem Acetylenfluss von 1 sccm/HK

Beide Effekte haben einen großen Einfluss sowohl auf die Abscheidefläche und Depositionsrates als auch auf die Schichteigenschaften. Zur qualitativen Diskussion wurden Schichten bei unterschiedlichen Argongasflüssen hergestellt. Zur Deposition wurde eine Kapillarenposition von 10 mm, ein Acetylenfluss von 1 sccm/HK und eine Spannung von -280 V gewählt. Der Argongasfluss wurde in 100 sccm-Schritten von 100 sccm auf 400 sccm erhöht. Bei höheren Gasflüssen sind Lichtbogenentladungen während des Beschichtungsprozesses aufgetreten. In Abbildung 53 sind die Schichtdicke und -härte über die komplette Länge der Probe aufgeführt.

In Abbildung 53 ist bei niedrigen Gasflüssen ein Schichtdicken- und Schichthärteverlauf analog zu Kapitel 7.3.3 zu erkennen. Nach dem Gaseinlass bildet sich ein Schichtdickenmaximum aus und fällt danach ab; die Härte nimmt mit der Messposition ab. Anders als bei der vorherigen Untersuchung wurde hier ein erhöhter Acetylenfluss gewählt. Mit steigendem Argongasfluss verringert sich das Schichtdickenmaximum, bis es ab 300 sccm nicht mehr zu erkennen ist und sich eine homogene Schichtdickenverteilung einstellt. Dieser Effekt tritt sowohl im Bereich 1 als auch im Bereich 2 auf. Eine weitere Gasflusserhöhung könnte die Homogenität im Bereich 1 zudem noch weiter verbessern. Die Homogenität konnte durch den Parameter Gasfluss erfolgreich verbessert werden. Analog hierzu nimmt die Homogenität der Schichthärte mit steigendem Argongasfluss zu. Ein eindeutiger Zusammenhang der Schichthärte zum gewählten Gasfluss ist nicht erkennbar, da die Abweichung der jeweiligen Härtewerte ± 3 GPa betragen. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Erhöhung des Gasflusses zu einer Homogenisierung der Entladung führt. Die lokal erhöhten Ionisationsgrade der Entladung werden durch die höhere Teilchengeschwindigkeit reduziert und die Reaktanten werden schneller in der Kavität verteilt, was zu einer Homogenisierung der Schichtdicke über die Länge führt.

7.3.5 Einfluss des Reaktanten auf die Schichteigenschaften

Über den Reaktanten und die Menge des Reaktanten können unterschiedliche Schichtaufbauten erzielt werden. Der Reaktant bestimmt das Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis sowie die Art der schichtbildenden Radikale in der Entladung. Acetylen besitzt das höchste Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis mit 1 gefolgt von Butan mit 0,40, Tetramethylsilan mit 0,33 und Methan mit 0,25. Darüber hinaus besitzt Acetylen eine Kohlenstoffdreifachbindung, die bei der Schichtbildung zur Verfestigung beitragen kann. Methan und Butan hingegen weisen nur Einfachbindungen auf. Tetramethylsilan besitzt einen Siliziumanteil, der Siliziumkarbide bilden kann.

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses von Reaktanten auf die Schichteigenschaften wurden die oben beschriebenen Gase mit unterschiedlichen Reaktanten-Gasfluss-Verhältnissen in die HKE zugeführt, um anschließend die Schichtdicken und die Schichthärten zu ermitteln. Dabei wurde ein Gasfluss von 200 sccm und eine Spannung von -280 V bei einer Eindringtiefe der Kapillare von 10 mm

gewählt. Die jeweiligen gasspezifischen Parameter wurden im Massendurchflussregler hinterlegt, so dass bei jedem verwendeten Gas der gleiche Gasfluss realisiert wird. Aufgrund der Auslegung des Massendurchflussreglers kann bei Butan lediglich ein maximaler Gasfluss von 3 sccm eingestellt werden. Für die Analyse des Schichtaufbaus wurde an exemplarischen Proben Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt. Die Depositionszeiten wurden so angepasst, dass die Schichtdicken größer als 2 μm sind, um die Schichthärte vermessen zu können. Die Standardabweichung beträgt bei der Schichtdickenmessung üblicherweise 0,01 μm und bei der Schichtdickenmessung 3 GPa.

Die verwendeten Reaktanten bilden jeweils ein charakteristisches Schichtdickenprofil aus (Abbildung 54). Die prinzipielle Form des Schichtdickenprofils ist unabhängig von der Menge des einströmenden Kohlenwasserstoffs. Die Depositionsrate und die Beschichtungslänge werden jedoch dadurch beeinflusst. Die zugehörigen Depositionsraten sind in Abbildung 61 dargestellt. Die Beschichtungslänge nimmt mit der Menge der Kohlenwasserstoffe zu. Bei Verwendung von Methan und Butan nimmt die Schichtdicke nach dem Gaseinlass ab und steigt nach einem Minimum wieder an, so dass sich ein Schichtdickental ausbildet. Bei Acetylen und Tetramethylsilan hingegen nimmt die Schichtdicke mit der Position bis zum Maximum fast linear zu. Dies deutet auf einen plasmachemischen gasartabhängigen Effekt hin, bei dem die gebildeten Produkte in Abhängigkeit des Ionisationsgrads diese Schichtdickenprofile bilden. Die homogenste Schicht kann dabei durch die Verwendung von Acetylen erzielt werden, welche jedoch eine Schwankung in der Homogenität von 50% besitzt.

Analog zur Schichtdicke ist in Abbildung 55 die Schichthärte in Abhängigkeit des Reaktanten-Gasflussverhältnisses dargestellt. Ein gastypisches Härteprofil bildet sich aus. Die höchsten Schichthärten sind bei allen Gasen direkt nach dem Gaseinlass zu erkennen. Bei Methan und Butan bildet sich analog zur Schichtdicke ein Schichthärtetal aus. Bei Butan stimmt das Schichtdickenminimum mit dem Schichthärteminimum überein. Bei Methan hingegen ist das Schichthärtetal nicht deckungsgleich mit dem Tal des Schichtdickenprofils, jedoch ist es deckungsgleich mit dem des Butans. Das Schichthärteprofil der Butanschicht bei einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,0025 ist verglichen zu den anderen Schichten sehr gering und nimmt linear mit der Messposition ab. Hier bildet sich eine sehr weiche, polymerartige Schicht aus. Die Schichthärte bei Acetylen und Tetramethylsilan nimmt mit der Messposition ab. Eine Abhängigkeit der Schichthärte zum Reaktanten-Gasflussverhältnisse ist bei Methan und Butan festzustellen, wohingegen keine eindeutigen Härteunterschiede bei Acetylen und Tetramethylsilan auszumachen sind. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch unterschiedliche plasmachemische Prozesse, die von der jeweiligen Gasart abhängig sind, verschiedene Wachstumsmechanismen entstehen, die den Schichtaufbau und somit die Schichthärte beeinflussen.

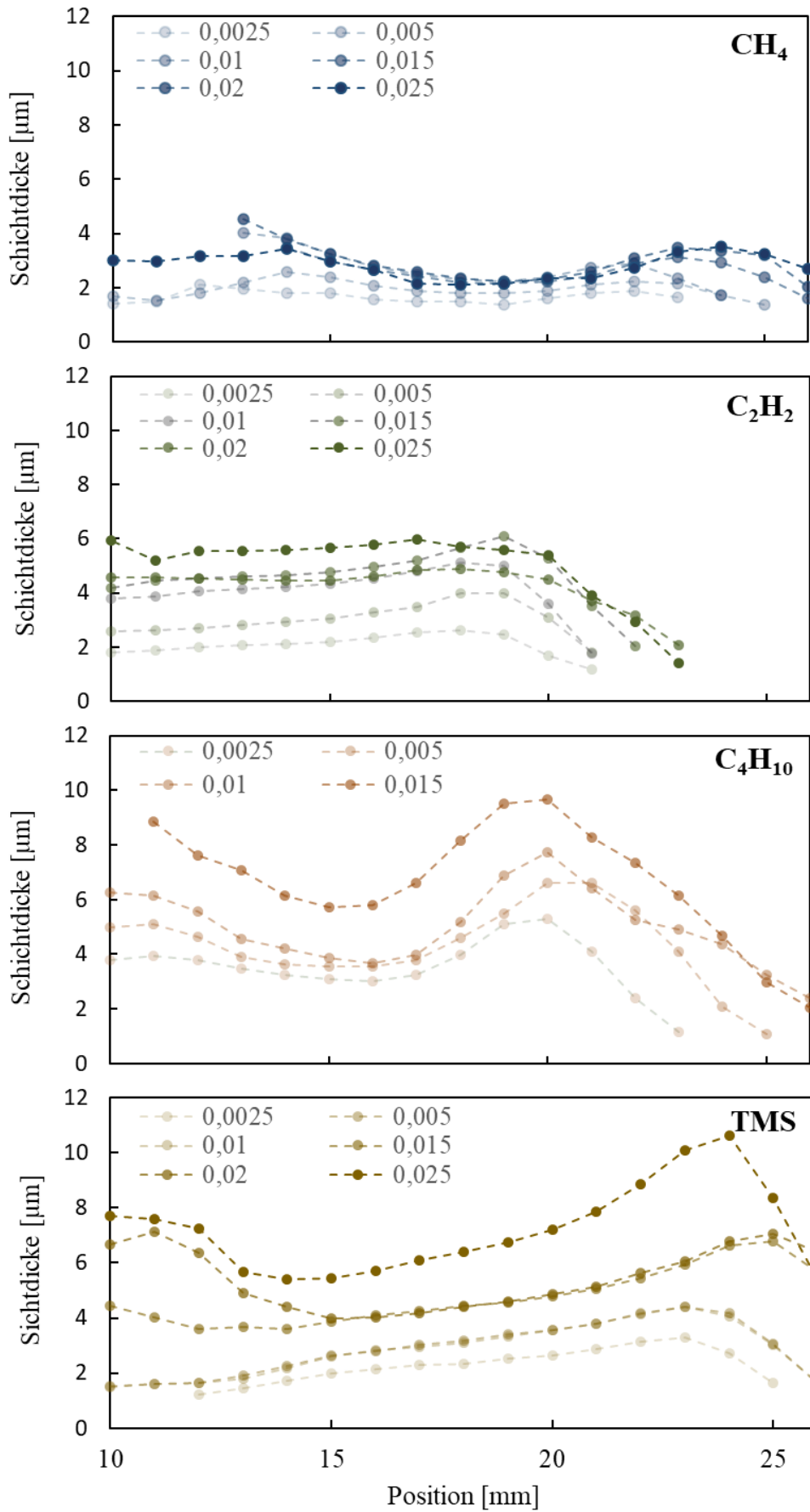


Abbildung 54 Schichtdickenprofile unterschiedlicher bei Variation des Reaktanten-Gasflussverhältnisses, einer Spannung von -280 V und einer Kapillarenposition von 10 mm

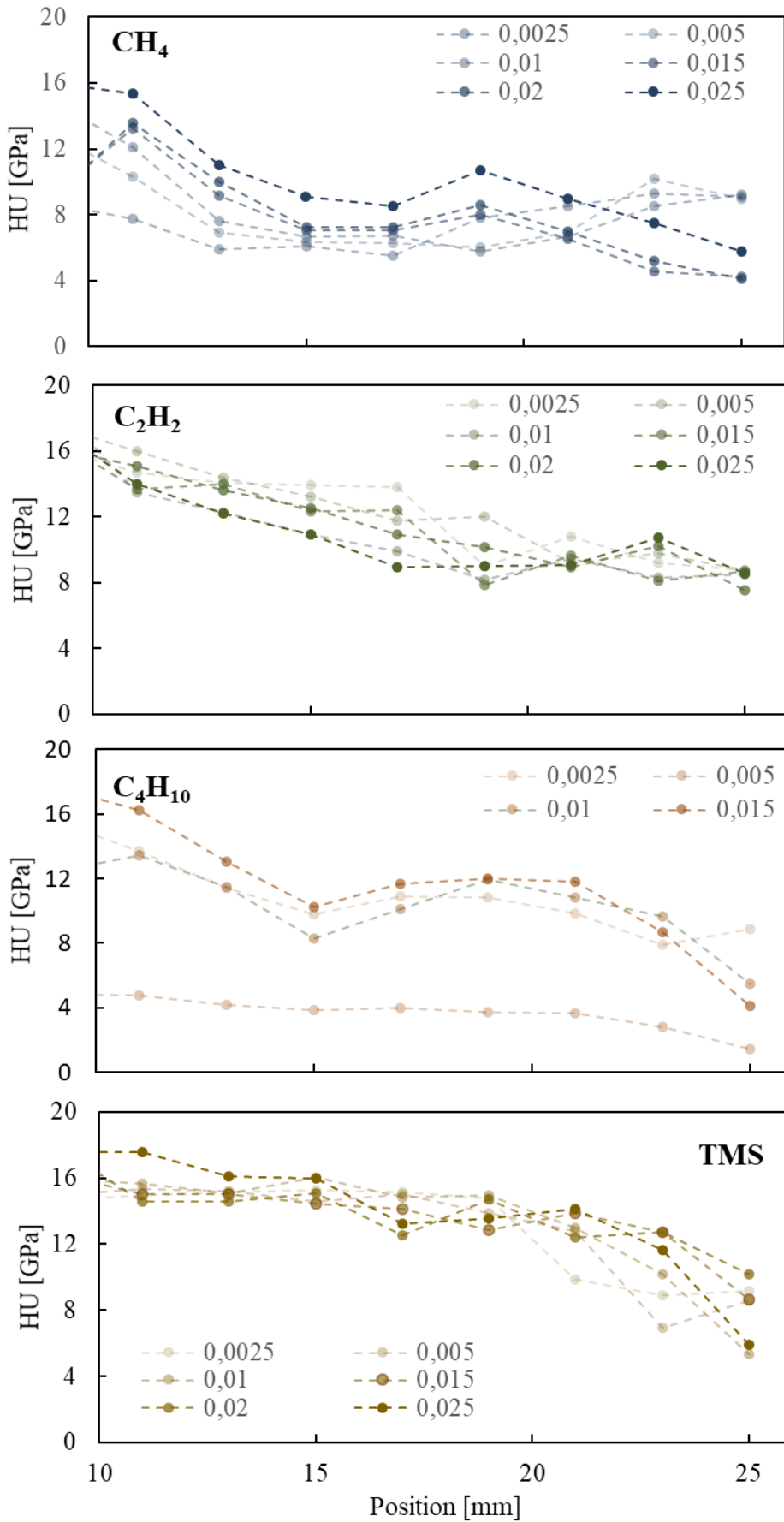


Abbildung 55: Schichthärteprofile unterschiedlicher Reaktanten bei Variation des Reaktanten-Gasflussverhältnisse, einer Spannung von -280 V und einer Kapillarenposition von 10 mm

Für die Analyse des Schichtaufbaus wurde bei der Messposition 15 mm die Raman-Spektroskopie an Proben mit einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005 durchgeführt. In Abbildung 56 sind die Raman-Spektren dargestellt. In Tabelle 6 sind die entsprechenden Kennwerte sowie der mittels SIMS ermittelte Wasserstoffgehalt aufgeführt. Die Raman-Spektren unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Schichten, die durch die Kohlenwasserstoffe Methan, Acetylen und Butan erzeugt wurden, zeigen einen G- und einen D-Peak auf, wohingegen die Tetramethylsilanschicht nur einen G-Peak aufweist. Die Grundliniensteigung ist zudem bei Methan stark ausgeprägt, was auf eine polymerisierte Schicht hindeutet. Ferner ist verglichen zur Acetylschicht in dieser Schicht eine geringere Halbwertsbreite sowie ein höheres I_D/I_G -Verhältnis zu erkennen. Die Schicht besitzt daher vermehrt sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff in Ringstrukturen und somit eine geringere Unordnung als die Acetylschicht. Darüber hinaus ist die G-Peak-Position höher, was auf einen geringeren sp^3 -Anteil hindeutet. Die Methanschicht ist daher graphitischer als die Acetylschicht, was sich in der geringeren Schichthärte zeigt. Dieselben Zusammenhänge sind auch in der Butanschicht zu erkennen, jedoch befinden sich hier aufgrund des höheren I_D/I_G -Verhältnisses mehr sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome in aromatischen Ringen. Der Wasserstoffgehalt bei allen Schichten befindet sich auf einem niedrigen Niveau, wobei die Butanschicht mit 19,4 at. % den höchsten Wasserstoffgehalt aufweist. Die Acetylschicht hingegen besitzt die höchste strukturelle Unordnung, was durch die Halbwertsbreite abgeleitet werden kann, und das geringste I_D/I_G -Verhältnis, was darauf hindeutet, dass mehr sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome in Ketten gebunden sind. Zudem zeigt die geringere G-Peak-Position, dass ein höherer sp^3 -Anteil zu erwarten ist. Durch die Verwendung von Acetylen kann daher ein diamantähnlicher Schichtaufbau erzeugt werden.

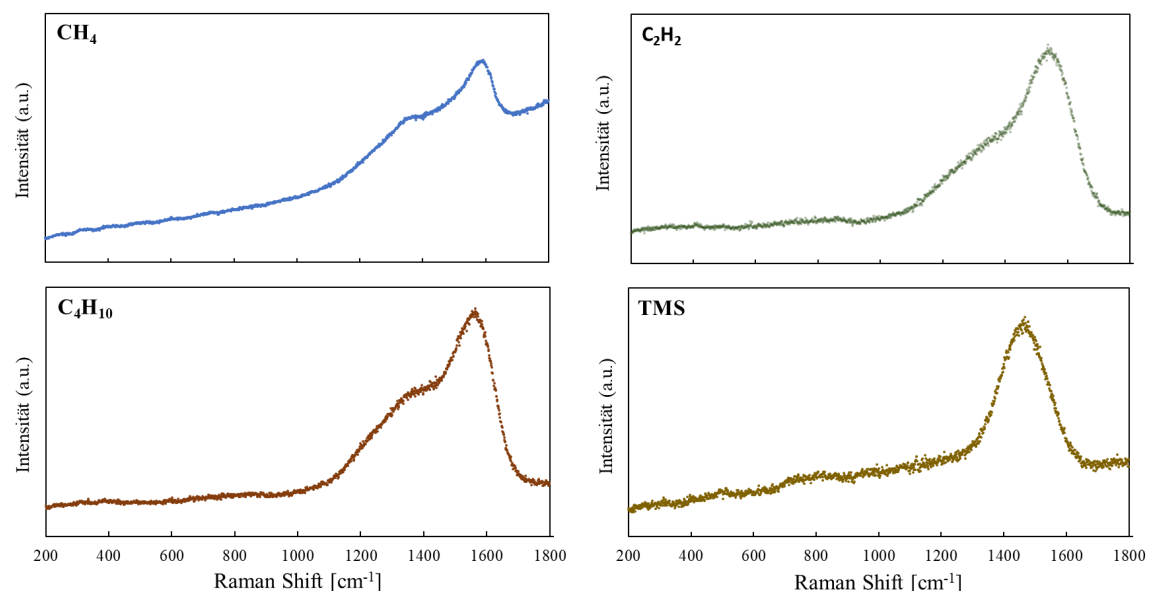


Abbildung 56: Raman-Spektren unterschiedlicher amorpher Kohlenstoffschichten an Messposition 15 mm bei einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005, einer Kapillarenposition von 10 mm und einer Spannung von -280 V

Die Tetramethylsilanschicht kann nicht direkt mit den Spektren von reinen Kohlenwasserstoffen verglichen werden, da sich durch das Silizium ein anderer Schichtaufbau bildet. Sie muss daher

gesondert betrachtet werden. Mit steigendem Si-Anteil verringert sich das Verhältnis I_D/I_G [Bab09 S.2749]. Der Si-Anteil der Schicht wurde durch die SIMS-Messungen ermittelt und liegt bei 30 at. %, was den maximal möglichen Anteil an Silizium in durch Tetramethylsilan erzeugte Schichten darstellt [Bab09 S.2748]. Der hohe Si-Anteil führt dazu, dass sich kein D-Peak ausbildet. Ferner verringern sich die Größen der sp^2 -Cluster mit steigendem Si-Anteil, was die Bildung von sp^3 -gebundenem Kohlenstoff fördert [Bab09]. Darüber hinaus ist verglichen zu den anderen Schichten der Wasserstoffanteil mit 14,9 at. % sehr gering, so dass der Anteil an losen Bindungen, die nicht zur Festigkeit beitragen, gering ist. Beide Effekte führen dazu, dass die Schichten die höchsten Härten aufweisen. Die Raman-Spektroskopie zeigt, dass der Schichtaufbau sich abhängig vom verwendeten Reaktanten voneinander unterscheidet. Bei der Verwendung von Methan und Butan ist ein graphitischerer Schichtaufbau zu erwarten und bei der Verwendung von Acetylen ist eine Tendenz zu mehr diamantähnlichen Strukturen zu erwarten. Der Siliziumanteil in Tetramethylsilanschichten ist sehr hoch, weshalb sich Siliziumkarbide bilden können, die zu einer Verfestigung der Schicht führen.

Tabelle 3: Ausgewählte Messwerte aus dem Raman Spektrum unterschiedlicher Reaktanten

Reaktanten	I_D/I_G	Halbwertsbreite		G-Peak-Position		H-Gehalt [at%]
		[cm^{-1}]		[cm^{-1}]		
CH ₄	0,631 ±0,079	113,3	±17,4	1580,1	±4,1	17,2
C ₂ H ₂	0,609 ±0,014	146,0	±0,7	1550,6	±0,7	17,5
C ₄ H ₁₀	0,775 ±0,016	133,3	±2,8	1565,4	±0,4	19,4
TMS	0,079 ±0,069	176,7	±2,6	1461,2	±1,7	14,9

7.3.6 Einfluss der Spannung auf die Schichteigenschaften

In der kapazitiv gekoppelten Hohlkathodenentladung hat eine Variation der Spannung zwei Haupteffekte. Zum einen wird durch die Spannungssteigerung der Ionisationsgrad erhöht (Abbildung 9) und zum anderen wird durch die Spannung die Energie der geladenen Teilchen beeinflusst. Mit höherer Spannung erhalten die Teilchen mehr Energie, was einen Einfluss auf den Schichtaufbau haben kann. Über die Teilchenenergie wird der sp^3 -Gehalt, der Wasserstoffgehalt sowie die Dichte der amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht direkt beeinflusst. Dieser Zusammenhang ist zudem von dem Reaktanten, also von deren Moleküllänge und Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis, abhängig [Rob02 S.211]. Zur Untersuchung des Spannungseinflusses in der Hohlkathodenentladung auf den Schichtaufbau und die Schichteigenschaften wurden Schichten bei einer Kapillarenposition von 10 mm, einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005 und unterschiedlichen Spannungen von -220 bis -320 V erzeugt. Analog zu den vorherigen Untersuchungen wurden Methan, Acetylen, Butan und Tetramethylsilan als Reaktanten verwendet.

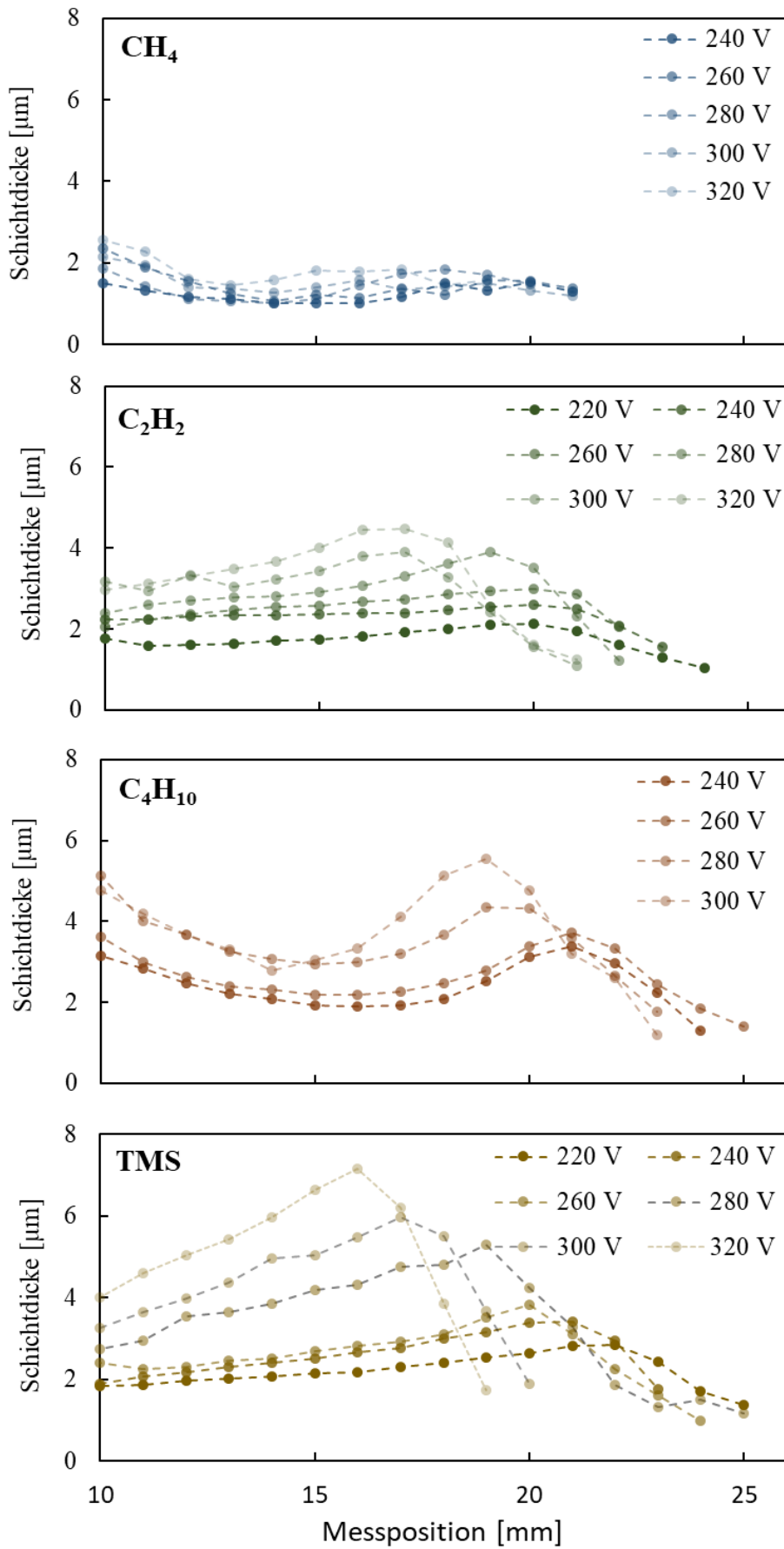


Abbildung 57: Schichtdickenprofile unterschiedlicher Reaktanten bei Variation der Spannung mit einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005 und einer Kapillarenposition von 10 mm

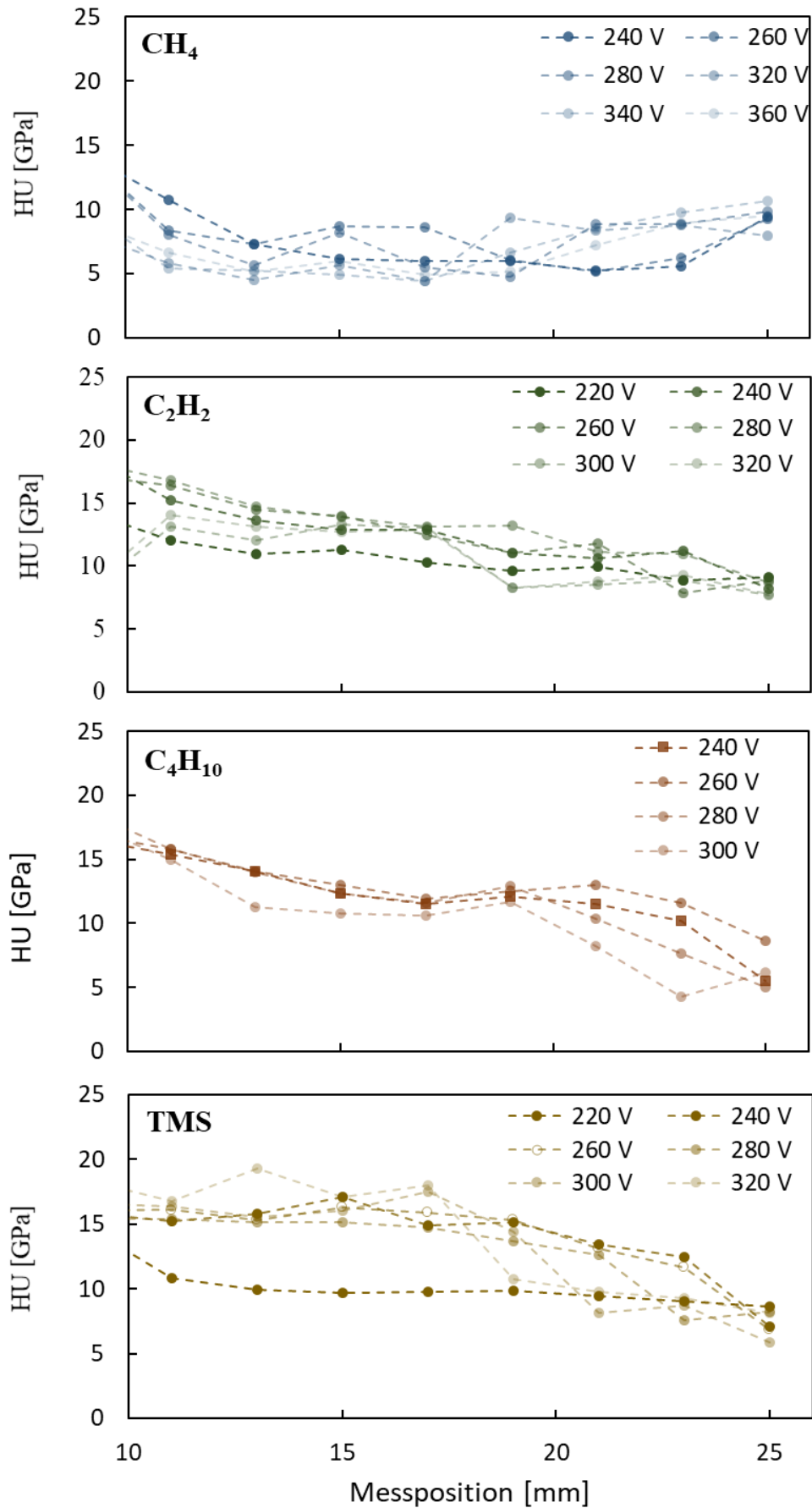


Abbildung 58: Schichthärteprofile unterschiedlicher Reaktanten a) Methan b) Acetylen c) Butan d) Tetramethylsilan bei Variation der Spannung, einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005 und einer Kapillarenposition von 10 mm

Der Schichtdickenverlauf der erzeugten Schichten ist in Abbildung 57 und der Schichthärteverlauf in Abbildung 58 dargestellt. Ferner wurden Schichten mit einer stufenweisen Spannungserhöhung erzeugt. Der Wasserstoffanteil wurde mittel SIMS ermittelt (Abbildung 59) sowie Raman-Spektroskopie an den Acetylschichten durchgeführt.

Analog zu den Ergebnissen in Kapitel 7.3.5 bildet sich ein reaktantenabhängiges Schichtdickenprofil aus. Mit steigender Spannung nimmt die Ausprägung der Schichtdickenprofile zu, was sich bei allen Reaktanten in höheren Schichtdicken und geringeren Beschichtungsflächen zeigt. Durch die Spannungserhöhung steigt die Ionendichte, weshalb die Wachstumsmechanismen schneller ablaufen. Dies führt zu einer Steigerung der lokalen Depositionsrate. Ab einem bestimmten Ionisationsgrad innerhalb der Kavität nimmt die Depositionsrate durch den steigenden Argonionenbeschuss ab, so dass die Beschichtungsfläche verringert wird. Die Schichtdickenhomogenität nimmt mit steigender Spannung ab.

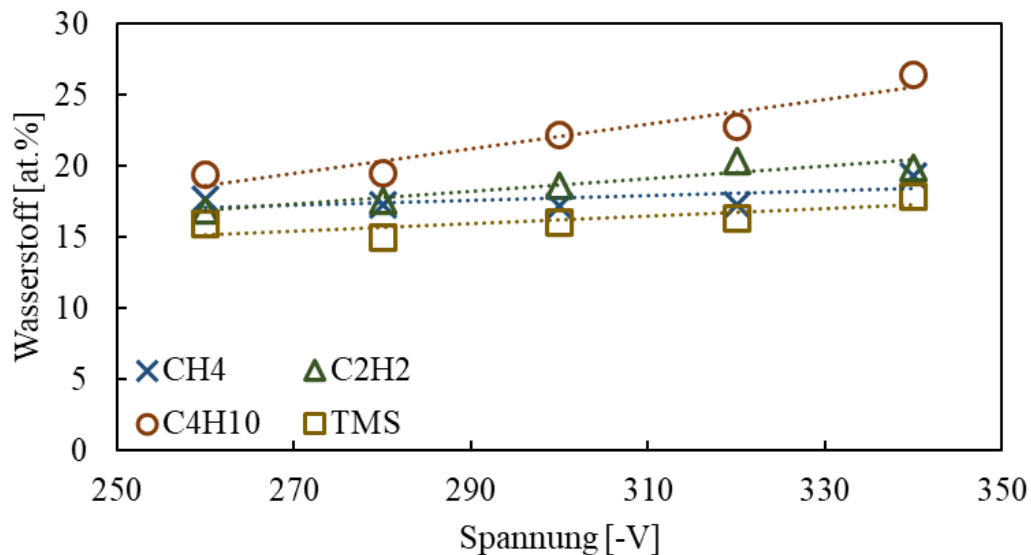


Abbildung 59: Wasserstoffgehalt bei Variation der Spannung und einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005 an der Messposition 15 mm

Der Einfluss der Spannung auf die Depositionsraten ist bei den Tetramethylsilanschichten am größten, gefolgt von der bei den Acetylen- und Butanschichten. Methan hingegen zeigt den geringsten Einfluss der Spannungserhöhung auf die Schichtdickenhomogenität. Die Schichtdickenhomogenität kann demnach durch geringere Spannungen, die geringere Ionendichten erzeugen, optimiert werden.

In den Schichthärteprofilen (Abbildung 58) ist ein reaktantenabhängiger Schichthärteverlauf zu erkennen. Bei einzelnen Messpunkten scheint ein Spannungseffekt deutlich zu sein, bei anderen Messpunkten hingegen kann dies nicht beobachtet werden. Wenn man sich das Gesamtprofil betrachtet, dann kann kein eindeutiger Einfluss der Spannung auf die Schichthärte beobachtet werden, was auf eine Standardabweichung von ± 3 GPa bei der Schichthärtemessung zurückgeführt werden kann. Eine Ausnahme ist die Schichthärte der Tetramethylsilanschicht bei einer Spannung von -220 V, welche

verglichen zu denen der anderen Schichten deutlich geringer ist. Die HKE bei -220 V befindet sich im Übergangsbereich zur HKE und geringere Ionenenergien sind anzunehmen, weshalb die Schichtwachstumsmechanismen zu einer weicheren Schicht führen. Die Beschichtung von Methan- und Butanschichten in diesem Bereich war aus Stabilitätsgründen nicht möglich, was auf einen Grenzeffekt hindeutet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung des Ionisationsgrads nur einen geringen Einfluss auf die Schichthärte besitzt. Ferner kann der spannungsabhängige Effekt, der durch Robertson für DLC-Schichtabscheidung im Volumenplasma beschrieben wird, in der HKE nicht bestätigt werden [Rob02 S.211]. Durch Stöße in der Plasmarandschicht verlieren die Ionen einen Teil ihrer Energie. Die energieinduzierten Wachstumsmechanismen finden dadurch verringert statt und werden nicht über die Schichthärte aufgelöst.

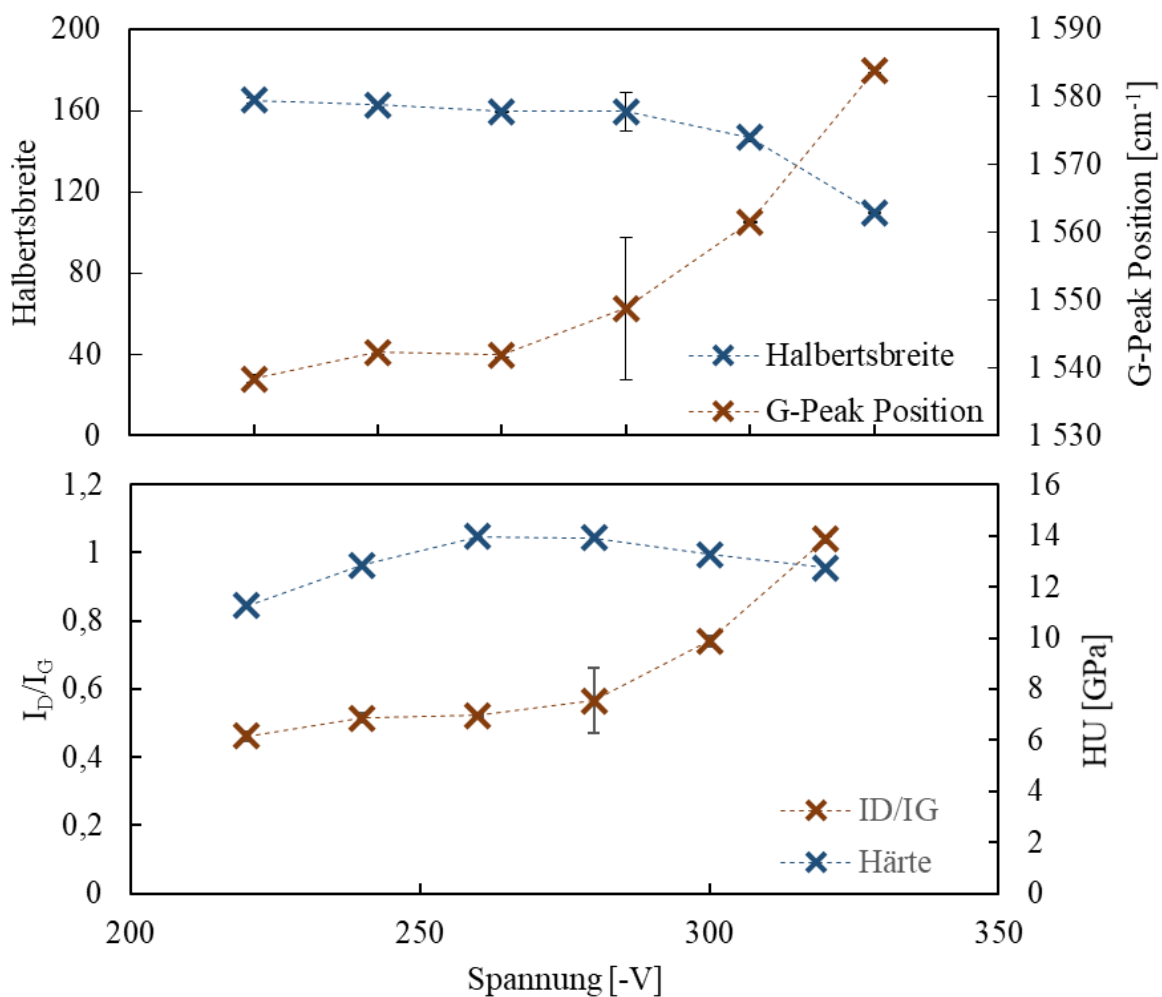


Abbildung 60: Halbwertsbreite, G-Peak Position, I_D/I_G und Universalhärte von Acetylschichten in Abhängigkeit von der Spannung an der Messposition 15 mm

In Abbildung 59 ist der Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt. Der Wasserstoffgehalt nimmt mit steigender Spannung tendenziell zu, wobei die Zunahme vergleichsweise gering sind. Lediglich bei der Butanschicht ist ein Anstieg des Wasserstoffgehalts um 5 at. % zu erkennen.

Charakteristische Werte der Raman-Spektroskopie von Acetylschichten bei unterschiedlichen Spannungen sind in Abbildung 60 dargestellt. Mit steigender Spannung erhöht sich das Verhältnis I_D/I_G , die G-Peak-Position verschiebt sich zu höheren Werten und die Halbwertsbreite nimmt ab. Die amorphe Kohlenstoffschicht bildet mit steigender Spannung vermehrt sp^2 -hybridisierte Ringstrukturen aus, was durch das I_D/I_G -Verhältnis gezeigt wird. Dadurch sinkt die strukturelle Unordnung und somit die Halbwertsbreite. Der G-Peak verschiebt sich zu höheren Werten, was auf eine Reduzierung von sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffen hindeutet. Mit steigender Spannung wird die Schicht graphitähnlicher, was jedoch in der Schichthärte nicht widerspiegelt wird. Ab einer Spannung von -260 V wird dieser Effekt deutlich verstärkt.

7.3.7 Depositionsraten

Die Depositionsraten sind ein wichtiges Maß zur Bestimmung der Wirtschaftlichkeit eines Beschichtungsprozesses. Mit steigender Depositionsraten sinkt die Prozesszeit und somit die pro Beschichtungscharge verwendete Anlagenzeit. Ferner sinkt die Taktzeit der Anlage, so dass in der gleichen Zeit mehr Bauteile beschichtet werden können. Zur Bestimmung der Depositionsraten wird der Quotient aus Schichtdicke und Depositionsdauer genommen. In Abbildung 61 sind die Depositionsraten unterschiedlicher Reaktanten in Abhängigkeit des Reaktanten-Gasfluss-Verhältnisses bei einer Spannung von -280 V und der Messposition 15 mm dargestellt. In Abbildung 61 sind die Depositionsraten wiederum in Abhängigkeit der Spannung bei einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005 und derselben Messposition 15 mm abgebildet. Die Depositionsraten nehmen bei allen Gasen mit steigendem Reaktanten-Gasflussverhältnis zu. Die Steigungsrate ist dabei von dem Reaktanten abhängig. Die geringste Depositionsraten sowie die geringste Steigungsrate werden bei Methan festgestellt. Die Depositionsraten von Butan ist um ein Vielfaches größer. Acetylen und Tetramethylsilan weisen die höchsten Depositionsraten mit der größten Steigung auf, wobei Tetramethylsilan die höchsten Depositionsraten aufweisen. Die Depositionsraten sind verglichen zu anderen plasmaunterstützten Beschichtungsmethoden sehr hoch. Die Beschichtungszeit für eine 2,5 µm dicke Schicht liegt im Sekundenbereich. Dies wird durch den sehr hohen Ionisationsgrad der Hohlkathodenentladung, die einige Größenordnungen größer sein kann als bei kommerziellen Entladungen, hervorgerufen. Die Unterschiede der Depositionsraten der jeweiligen Gase lassen sich auf Oberflächenwechselwirkungen und den Aufbau der Reaktanten zurückführen. Üblicherweise weisen langkettige Reaktanten die höchsten Depositionsraten auf [Koi87], da sich bei diesen langkettige Radikale bilden, die zum Schichtwachstum beitragen. In der Hohlkathodenentladung ist der Ionisationsgrad jedoch sehr hoch, so dass die Dissoziation zu kürzeren Radikalen wahrscheinlich ist. Ferner findet im Reaktanten-Argon-Mischplasma ein ständiger Ionenbeschuss statt, der zur Lösung von schwachen Bindungen an der Oberfläche führt. Aus diesen Gründen ist die Depositionsraten von Methan am geringsten, da sich bei diesen überwiegen kurzkettige Radikale bilden, deren Einfachbindungen durch

den Ionenbeschuss gelöst werden können. Bei Butan hingegen können sich auch langkettige Radikale bilden, so dass die Depositionsrates dieses Moleküls höher ist als die von Methan. Bei Acetylen hingegen entstehen Radikale mit Mehrfachbindungen, die durch den Ionenbeschuss erschwert gelöst werden. Tetramethylsilan besitzt zusätzlich zu den vier CH_3 -Gruppen einen Silizium-Anteil, der Siliziumkarbide bilden kann. Der Siliziumanteil ist in dieser Schicht sehr hoch, weshalb durch den Ionenbeschuss vergleichsmäßig nur wenig abgetragen wird. Zudem können sich langkettige Radikale bilden, was zu einer hohen Depositionsrates von bis zu $500 \mu\text{m/h}$ führt.

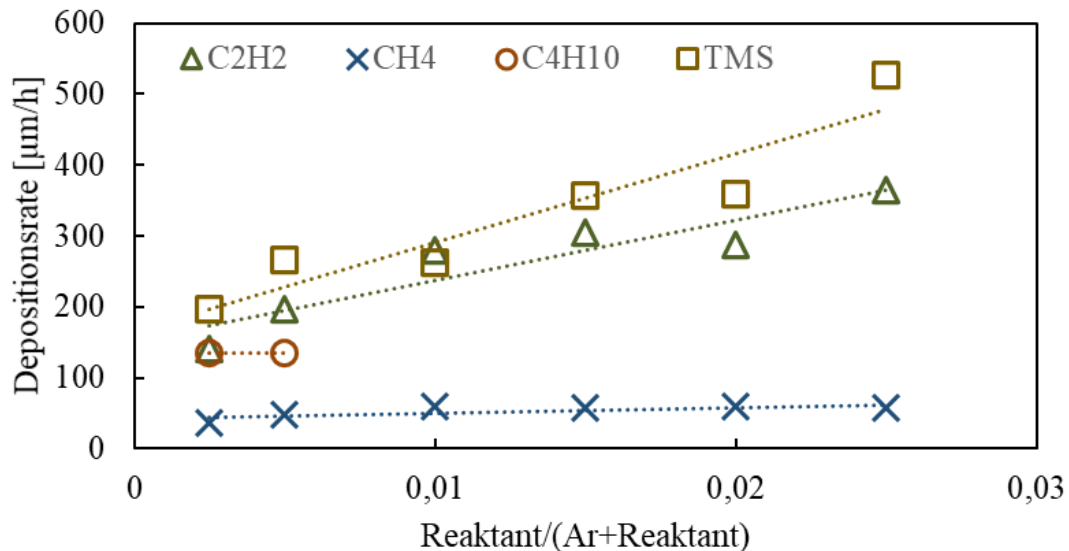


Abbildung 61: Depositionsrates unterschiedlicher Reaktanten in Abhängigkeit des Reaktanten-Gasflussverhältnisses bei einer Spannung von -280 V , einer Kapillarenposition von 10 mm und der Messposition 15 mm

Die Depositionsrates in Abhängigkeit der Spannung, also der Ionendichte, ist in Abbildung 62 dargestellt. Die Depositionsrates nehmen meist mit steigender Spannung linear zu. Der höhere Ionisationsgrad führt zu einer schnelleren Bildung von Radikalen, die auf der Oberfläche adsorbieren. Ab einer Spannung von -260 V ist bei Tetramethylsilan ein deutlicher Anstieg der Depositionsratessteigerung zu erkennen. Hier kann der höhere Ionisationsgrad dazu führen, dass sich weitere Radikale bilden, die zu einem schnelleren Schichtwachstum führen. Jedoch sind weitere Untersuchungen für den Beweis dieser These notwendig. Aufgrund der hohen Depositionsrates sind Acetylen und Tetramethylsilan für diesen Beschichtungsprozess am besten geeignet, da die geringere Prozesszeit zum einen die Substraterwärmung reduziert und zum anderen die geringere Prozesszeit die Taktzeit verringert. Ferner sind die Schichteigenschaften, die in Kapitel 7.3.5 und 7.3.6 beschrieben werden, für viele Anwendungen am geeignetsten.

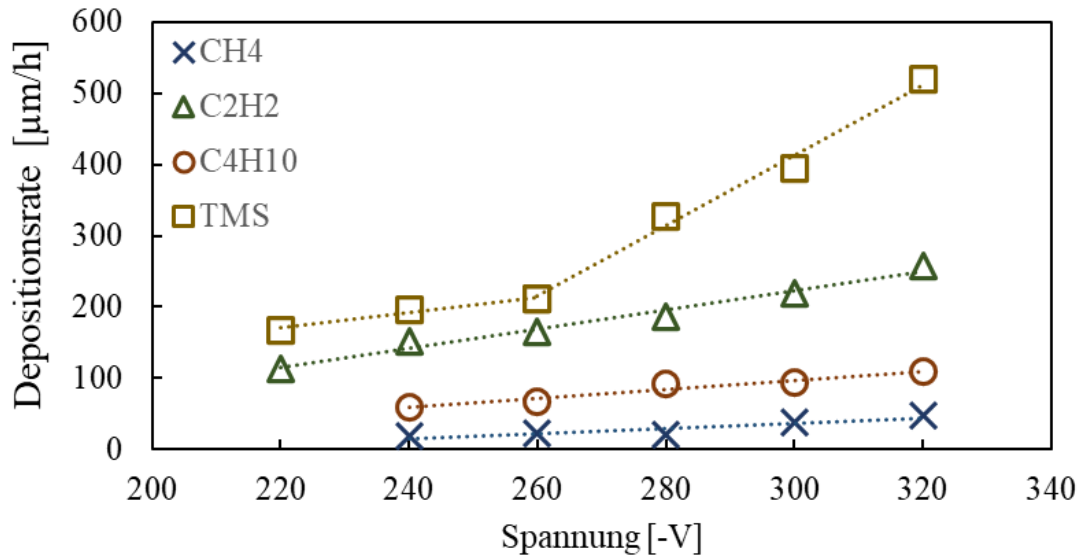


Abbildung 62: Depositionsraten unterschiedlicher Reaktanten in Abhängigkeit der Spannung bei einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005, einer Kapillarenposition von 10 mm und der Messposition 15 mm

7.3.8 Einfluss von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen

Amorphe Kohlenstoffschichten wurden im simultanen Betrieb mittels vier HKE abgeschieden. Anschließend wurden an Messposition 15 mm die Schichtdicken und Schichthärten bestimmt, um die Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften zu bestimmen. Dafür wurde ein Acetylen-Argon-Gasfluss-Verhältnis von 0,005 pro Hohlkathodenentladung und eine Eindringtiefe der Kapillare von 10 mm angewendet. Sowohl die Spannung als auch die Puls-Pause-Dauer wurden dabei variiert, um unterschiedliche Plasmazustände zu erzeugen. In Abbildung 63 sind die Ergebnisse der Spannungsvariation und in Abbildung 64 die Ergebnisse der Puls-Pause Dauervariation dargestellt. In Abbildung 63 ist zu erkennen, dass sich Unterschiede in der Schichtdicke von bis zu 0,4 µm ergeben. Die Abweichungen entstehen statistisch und können keiner einzelnen Hohlkathodenentladung oder einem Plasmazustand zugeordnet werden. Auch Unterschiede bei der Schichthärte sind zu erkennen. Die Unterschiede bewegen sich jedoch in der Messgenauigkeit der Messmethode, weswegen eine klare Aussage hier nicht getroffen werden kann. Ferner sind die Schichtdicken verglichen zu denen in Abbildung 57 deutlich geringer.

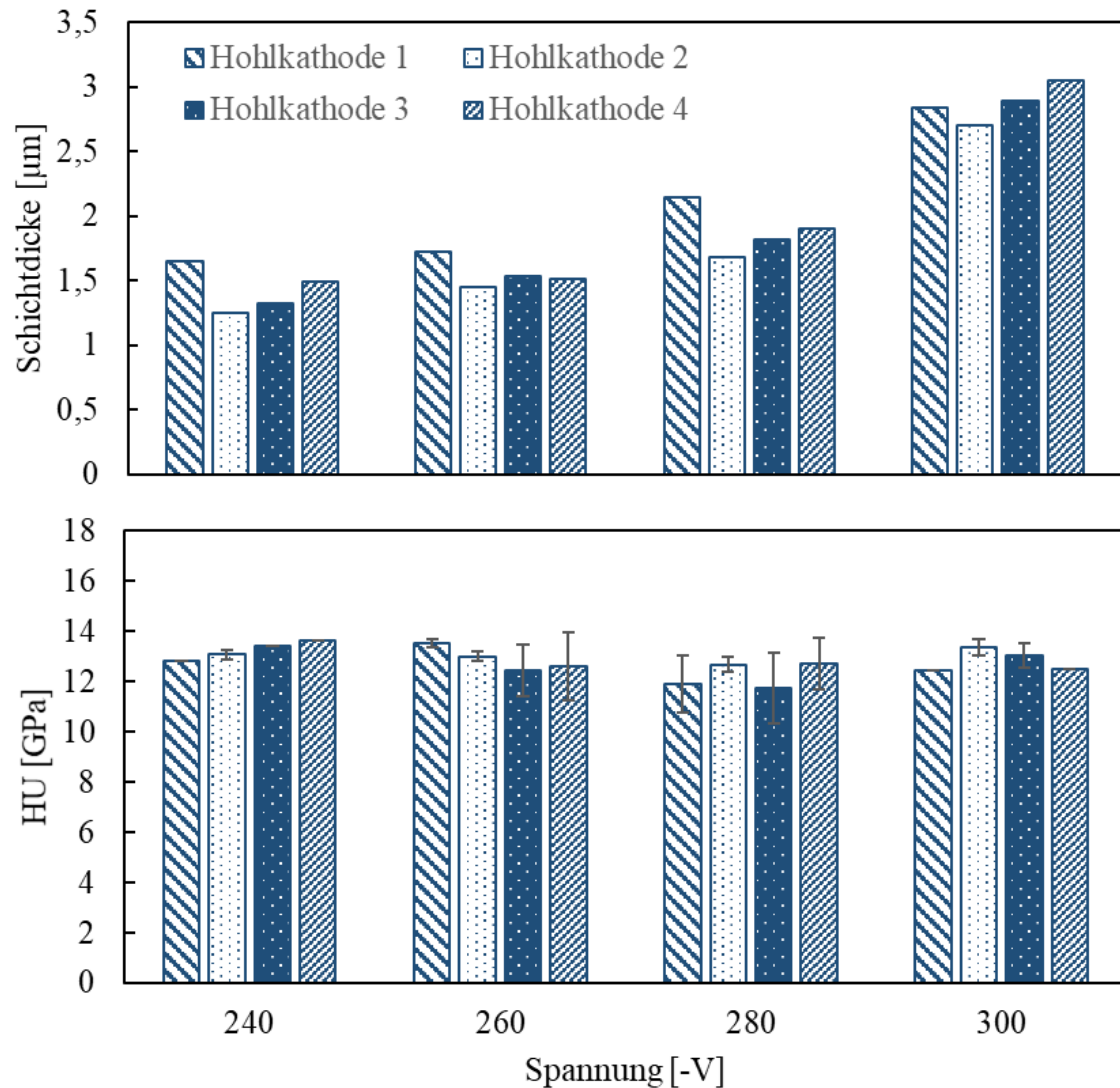


Abbildung 63: Schichtdicken und Schichthärten im simultanen Betrieb von vier Hohlkathodenentladungen in Abhängigkeit der Spannung bei einem Acetylen-Gasfluss-Verhältnis von 0,005, einer Kapillarenposition von 10 mm und der Messposition 15 mm

In Kapitel 7.1.2 und 7.2.9 wurde gezeigt, dass sich im Entladungsstrom eines Simultanbetriebs verglichen zum Einzelbetrieb ein Versatz des Entladungsstroms ergibt. Im Simultanbetrieb ist die Entladungsintensität deutlich geringer, was die reduzierte Schichtdicke verglichen zum Einzelbetrieb erklärt. Darüber hinaus nähern sich die Entladungsprozesse beider Betriebsarten erst mit einer Erhöhung der eingebrachten Energie an. Ein vergleichbarer Entladungsprozess wird im Simultanbetrieb erst mit einer Puls-Pause-Dauer von 1,6 μs erzeugt (siehe Kapitel 7.1.2). In Abbildung 64 sind Schichtdicken und Schichthärten bei unterschiedlichen Puls-Pause-Dauern dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl die Schichthärten als auch die Schichtdicken der jeweiligen Hohlkathodenentladungen durch eine Anpassung der Puls-Pause-Dauer nicht angeglichen werden. Die Depositionsrate hingegen steigt durch den höheren Energieeintrag an. Eine Erhöhung der eingebrachten Energien durch Spannung oder Puls-Pause-Dauer führt zu keiner Angleichung der Ionisationsgrade der einzelner Hohlkathodenentladungen zueinander. Ferner bilden sich diese Unterschiede unabhängig von den jeweiligen

Hohlkathodenentladungen aus, so dass ein Einfluss von Randeffekten auf bestimmte einzelne Hohlkathodenentladungen ausgeschlossen wird. Die Ursache dieser Ergebnisse wird in Kapitel 8.2 näher diskutiert.

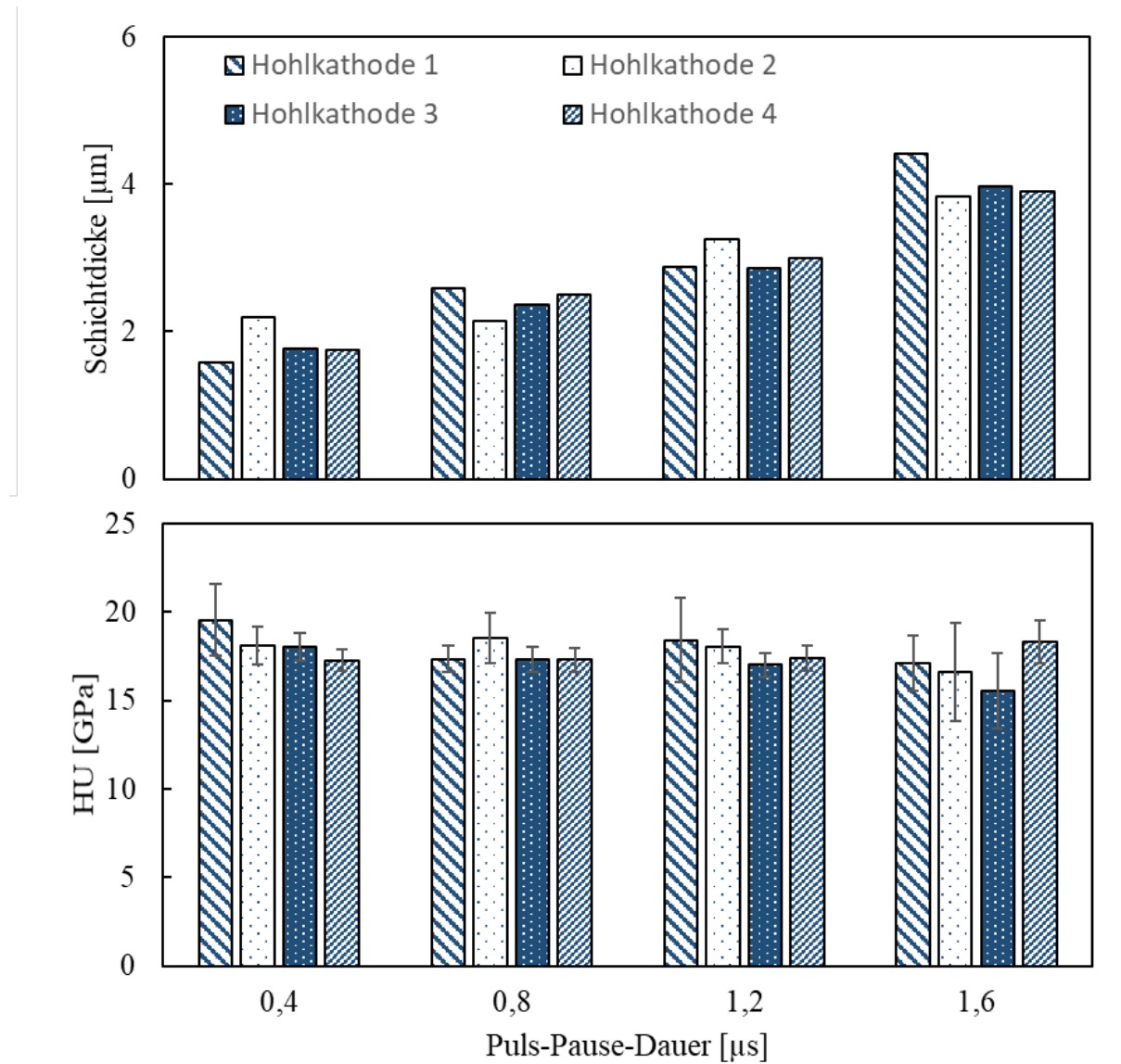


Abbildung 64: Schichtdicken und Schichthärten im simultanen Betrieb von vier Hohlkathodenentladungen in Abhängigkeit der Puls-Pause-Dauer bei einem Acetylen-Gasflussverhältnis von 0,005, einer Kapillarenposition von 10 mm und der Messposition 15 mm

8 Diskussion

8.1 Hohlkathodenentladung im Sackloch

8.1.1 Charakteristik der Entladung

Das in dieser Arbeit verwendete System besitzt ohne Plasmazündung im Sackloch einen Druck zwischen 1 mbar und 60 mbar (Abbildung 24). Aufgrund der höheren Teilchenenergie im Plasma als im Neutralgas kann davon ausgegangen werden, dass der Druck durch eine Entladung weiter zunimmt. Der Druck ist abhängig von der Kapillarenposition und dem Gasfluss. Eine stabile Entladung bei sämtlichen Parametern konnte mit einem Gasfluss von 200 sccm/HK erzeugt werden, was einem Staudruck von ~ 10 mbar entspricht. Mit der Formel (9) kann die mittlere freie Weglänge der Ionen bzw. Elektronen bei unterschiedlichem Druck ermittelt werden (Abbildung 4). Zur Abschätzung der Teilchenmenge wird die Van-der-Waals-Gleichung für reale Gase herangezogen. Bei 10 mbar ergibt sich daraus für Elektronen eine mittlere freie Weglänge von $40 \mu\text{m}$ und für Ionen eine von $10 \mu\text{m}$. In Abbildung 4 ist zu erkennen, dass die mittleren freien Weglängen geringer sind als die Randschichtdicke der Child-Langmuir-Plasmarandschicht. Ionen verlieren daher durch Stöße Energie in der Plasmarandschicht und eine stoßbestimmte Plasmarandschicht bildet sich aus. Die stoßbestimmte Randschichtdicke beträgt $20 \mu\text{m}$ bei -280 V in einem 1%-ionisierten Plasma. Die schnellen Elektronen, die an der Kathodenwand erzeugt werden, können bei niedrigem Druck bis 50 mbar hingegen kollisionsfrei die Plasmarandschicht durchqueren und Energie aufnehmen. In der Hohlkathodenentladung nimmt die Ionendichte mit geringen Spannungsänderungen sehr stark zu. Das führt dazu, dass die Randschichtdicke durch die höhere Ionendichte abnimmt, durch die Spannung jedoch gleichzeitig auch zunimmt. Der Effekt der Ionendichte ist jedoch viel höher, weshalb die Randschichtdicke in der Hohlkathode mit steigender Spannung insgesamt abnimmt. Das führt dazu, dass der Energieverlust der Ionen durch Stöße verringert wird und die Ionenenergie durch eine höhere Beschleunigungsspannung gleichzeitig erhöht wird.

Die Elektronentemperatur und die Elektronendichte können über die Absolutintensitäten der optischen Emissionsspektren berechnet werden [Fre95 S.191]. Über die Saha-Eggert-Gleichung und den Einstein-Koeffizienten für spontane Emissionen wird ein Spektrum berechnet und über Iterationsschritte mit den experimentellen Emissionsintensitäten des Argonspektrums abgeglichen, bis eine gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit dem experimentell bestimmten Spektrum erzielt wird. Mit der Boltzmann-Gleichung wird ein Startwert für die Kalkulation bestimmt. Diese Ermittlung der Elektronentemperatur und der Elektronendichte über die optischen Emissionsspektren ist anfällig für Fehler durch die Kalibrierung, die Auflösung des Spektrums und die Bestimmung der Absolutintensitäten [Fre95 S.194]. Darüber hinaus wird dieser Berechnung eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Elektronen zugrunde gelegt. Diese kann in der Hohlkathodenentladung durch die

Erzeugung von schnellen und langsamen Elektronen abweichen, so dass ein gewisser Fehler in der Berechnung zu erwarten ist und mit Literaturwerten abgeglichen werden muss. Nichtsdestotrotz ist dies eine gute Methode, die Elektronenenergie und Elektronendichte abzuschätzen, ohne durch eine penetrierende Messung das Plasma zu verfälschen.

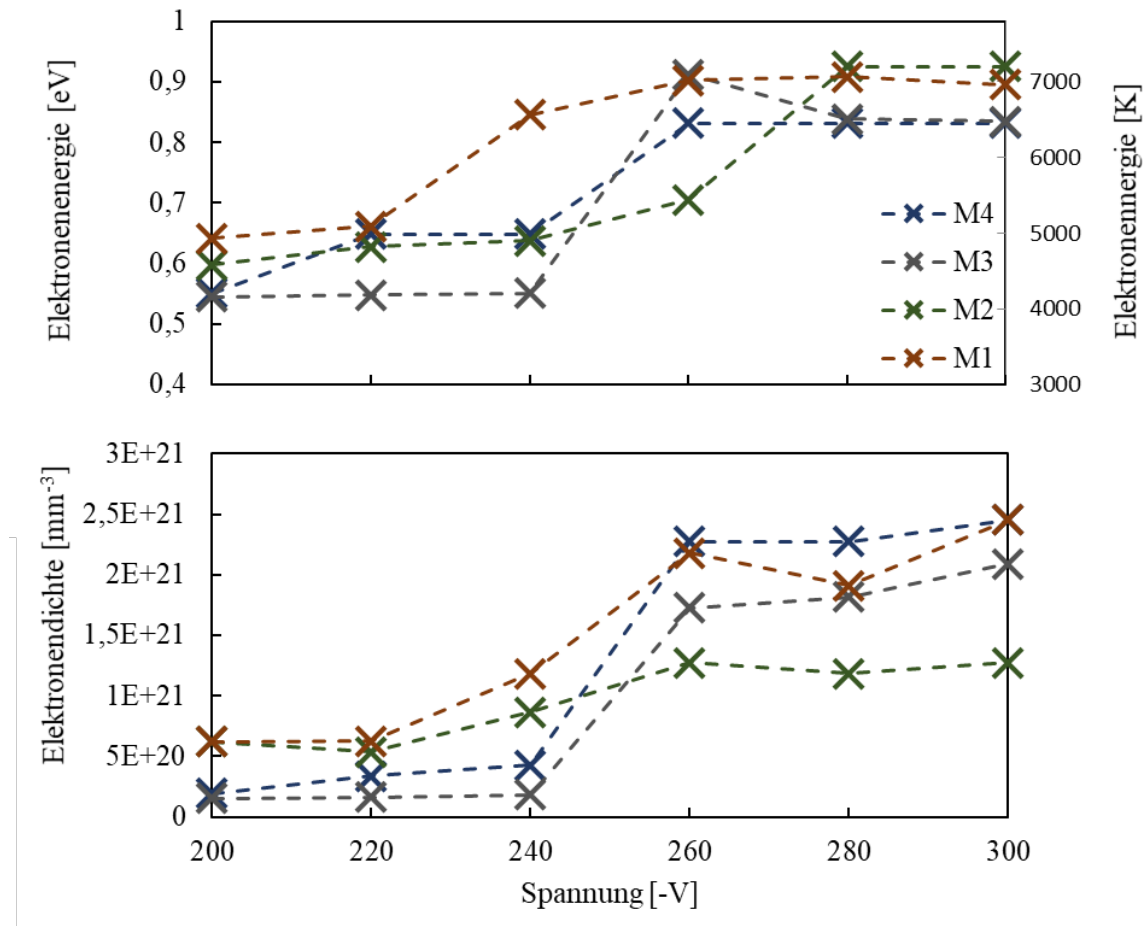


Abbildung 65: Elektronenenergie und Elektronendichten bei einer Eindringtiefe der Kapillare von 10 mm, einem 200 sccm Argongasfluss und unterschiedlichen Spannungen

Die Elektronentemperaturen und Elektronendichten sind in Abbildung 65 in Abhängigkeit von der Spannung und der Messposition dargestellt. In der Glimmentladung besitzen die Elektronen eine Energie von 0,5 - 0,65 eV und in der Hohlkathodenentladung eine Elektronenenergie von 0,8 eV - 0,9 eV. Diese Werte stimmen etwa mit Messungen der Elektronenenergie in der Hohlkathodenentladung anderer Anwendungen überein [Lid61][Meh78][Rob64]. Aus den Elektronendichten können unter der Annahme der Quasineutralität und der Formel (4) die Ionisationsgrade abgeschätzt werden. In der Glimmentladung ergibt sich ein durchschnittlicher Ionisationsgrad von 0,09 % und in der Hohlkathodenentladung ein Ionisationsgrad von 1 %. Der Ionisationsgrad der Hohlkathodenentladungen nimmt mit steigender Spannung und steigendem Druck zu, so dass bei steigenden Werten deutlich höhere Ionisationsgrade zu erwarten sind. Dieser Effekt wird in den errechneten Elektronendichten in Abbildung 65 jedoch nicht dargestellt, da die Steigerungsraten der Elektronendichte verglichen zu den Steigerungsraten des Entladungsstroms (Abbildung 9) bei

höherer Spannung zu gering ist. Zudem sind abweichende Elektronendichten in Abhängigkeit von der Messposition zu erkennen, was darauf hindeutet, dass sich innerhalb der Entladung unterschiedliche Ionendichten bilden.

8.1.2 Druckbereiche im Sackloch

Die Plasmaausbildung im Sackloch ist bei konstanten Prozessparametern überwiegend von dem lokalen Druck abhängig. Der Druck bestimmt die mittlere freie Weglänge und die Teilchenmenge. Daher ist eine Betrachtung des Druckverlaufs innerhalb des Sacklochs notwendig, um die inhomogenen Plasmazustände (Kapitel 7.2.8) und Schichteigenschaften (Kapitel 7.3.2) erklären zu können. Der Druck wird in diesem System zum einen durch den Gasfluss und zum anderen durch die Kapillarenposition bestimmt. Der Staudruck in Abhängigkeit von der Kapillarenposition und des Gasflusses ist in Abbildung 24 dargestellt. Mit steigendem Gasfluss und steigender Eindringtiefe der Kapillare nimmt der Staudruck zu. Innerhalb der Hohlkathode entwickelt sich ein Druckverlauf (Abbildung 66). Befindet sich die Kapillare außerhalb des Sackloches, strömt nur ein Teil des Gases in das Sackloch. Der Druck nimmt mit zunehmender Eindringtiefe des Gases linear zu. Am Sacklochende bildet sich ein Staudruck, der nur geringfügig größer als der Rezipientendruck ist. Die Details der Simulation sind in [Hof22] zu finden.

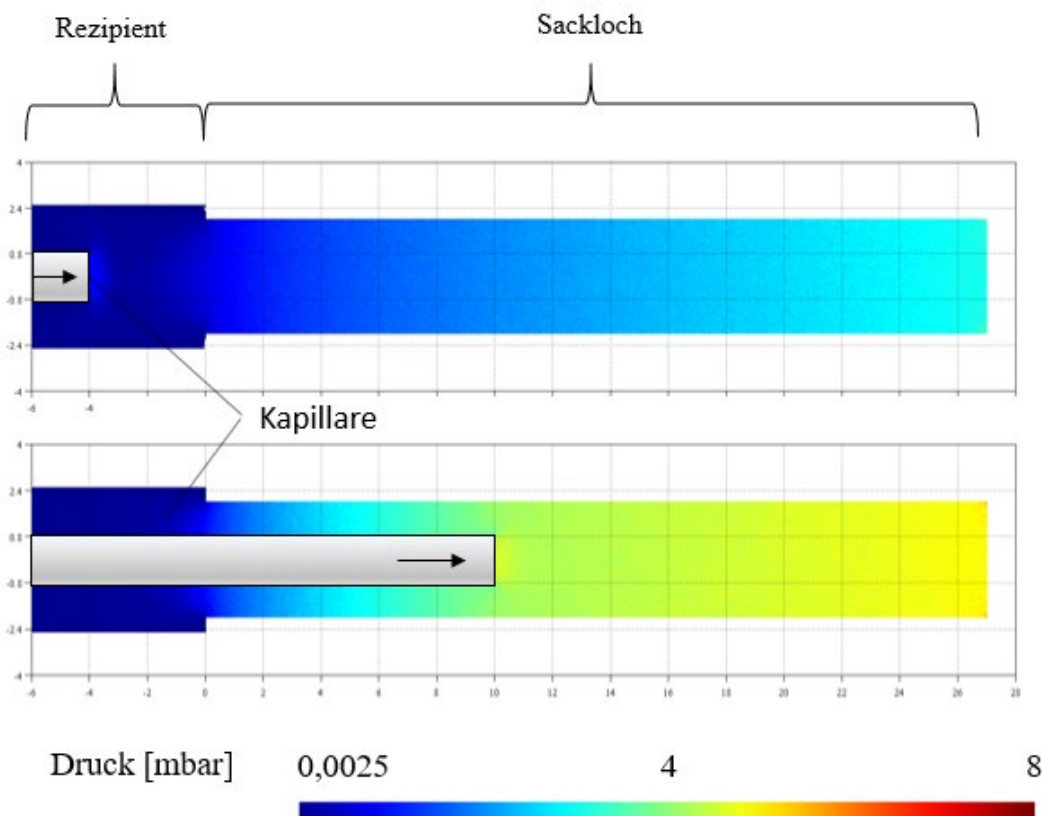


Abbildung 66: Particle-in-Cell Simulation bei einer Eindringtiefe der Kapillare von -4 mm und 10 mm [Gry18]

Verglichen hierzu nimmt der Staudruck bei eingefahrener Kapillare deutlich zu, da die gesamte Gasmenge in das Sackloch einströmt. Hier entstehen mehrere Druckbereiche, die sich signifikant voneinander unterscheiden. Zum einen bildet sich vor der Kapillare ein Druckbereich, in dem der Druck ausgehend von dem Staudruck hin zur Kapillare linear abnimmt. Zum anderen entsteht ein Druckbereich zwischen Kapillare und Sacklochwand, der durch einen deutlich stärkeren linearen Druckabfall und entsprechend höhere Teilchengeschwindigkeit gekennzeichnet ist. Ein dritter Bereich wurde von Benkenstein gefunden. Er hat eine Druckentkopplung zwischen Sackloch und Rezipienten, die von einer Überschallexpansion herrührt, rechnerisch beschrieben [Ben19]. Dieser Bereich reicht wenige Millimeter in das Sackloch hinein.

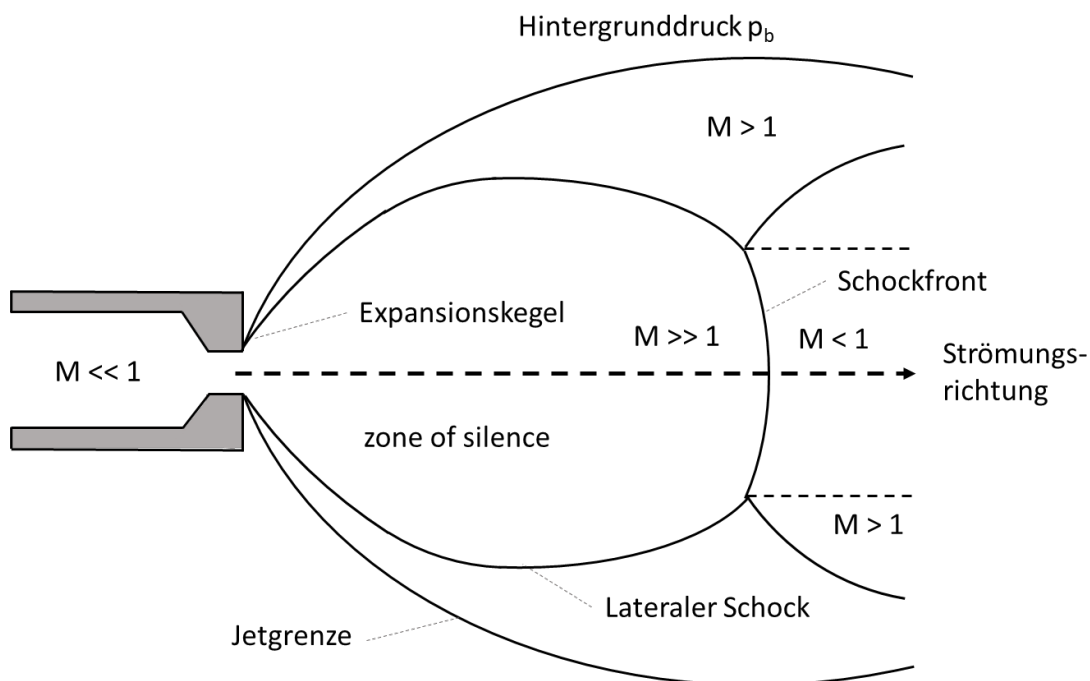


Abbildung 67: Struktur eines kontinuierlichen, frei expandierenden Düsenstrahles [Mil88]

Ein ähnlicher Effekt kann durch den Gasstrom aus der Kapillare erwartet werden. Der Druck in der Kapillare ist aufgrund des geringen Querschnitts viel größer, weshalb sich ein Expansionsbereich des Gases vor der Kapillare bildet (Abbildung 67). Das Gas besitzt eine Strömungsgeschwindigkeit von $M > 1$. Dies erfolgt zunächst ohne Energieaustausch mit dem umgebenden Gas und wird als „Zone of Silence“ bezeichnet. Auf diese Inkonsistenz reagiert das System mit der Bildung einer Schockfront, welche die Strömung bremst und durch einen starken Geschwindigkeits-, Temperatur- und Dichtegradienten gekennzeichnet ist. Die Dicke der Schockfront entspricht etwa der lokalen freien Weglänge. Die Länge der „Zone of Silence“ ist abhängig vom Druck innerhalb der Kapillare und steigt mit steigendem Gasfluss an [Wac09 S.23]. Für den Fall eines Sacklochs wurde dieses Phänomen der Überschallexpansion von Hoffmann in einer Partikelsimulation bestätigt [Hof16 S.70].

Aus dieser Diskussion wird deutlich, dass sich unterschiedliche Druckniveaus im Sackloch bilden. Diese werden die Entladungsform und somit die Beschichtung innerhalb des Sacklochs stark beeinflussen und

führen daher zu Inhomogenität in der Beschichtung. Die Oberflächen von geätzten Proben in Abbildung 33 veranschaulichen den Effekt der Druckdivergenz in der Entladung und den Einfluss auf Plasma-Oberflächenwechselwirkungen. Die Inhomogenität in der Entladungsbildung wird im Kapitel 8.1.5 näher diskutiert.

8.1.3 Ionenenergien in der Hohlkathodenentladung

Die Energie von Ionen kann unter anderem die Schichteigenschaften aber auch Prozesse wie den Materialabtrag vom Substrat bestimmen. In Kapitel 8.1.1 wird gezeigt, dass eine stoßbestimmte Plasmarandschicht in der Hohlkathodenentladung, durch die Ionen während ihrer Beschleunigung Energie durch Stöße verlieren, existiert. Die Energie der Ionen in der stoßbestimmten Plasmarandschicht kann mit der Formel

$$E_{i,kin} = \frac{1}{2} M v_i^2 (s_{stoßbestimmt}) \approx 0,62 \frac{\lambda_i}{s_{stoßbestimmt}} \bar{U} \quad (21)$$

abgeschätzt werden, dabei ist $\bar{U} \sim 0,78 \cdot U$ [Lie05 S.412]. Die Ionen, welche durch die Plasmarandschicht beschleunigt werden, besitzen demnach eine deutlich geringere Energie als in einer stoßfreien Plasmarandschicht.

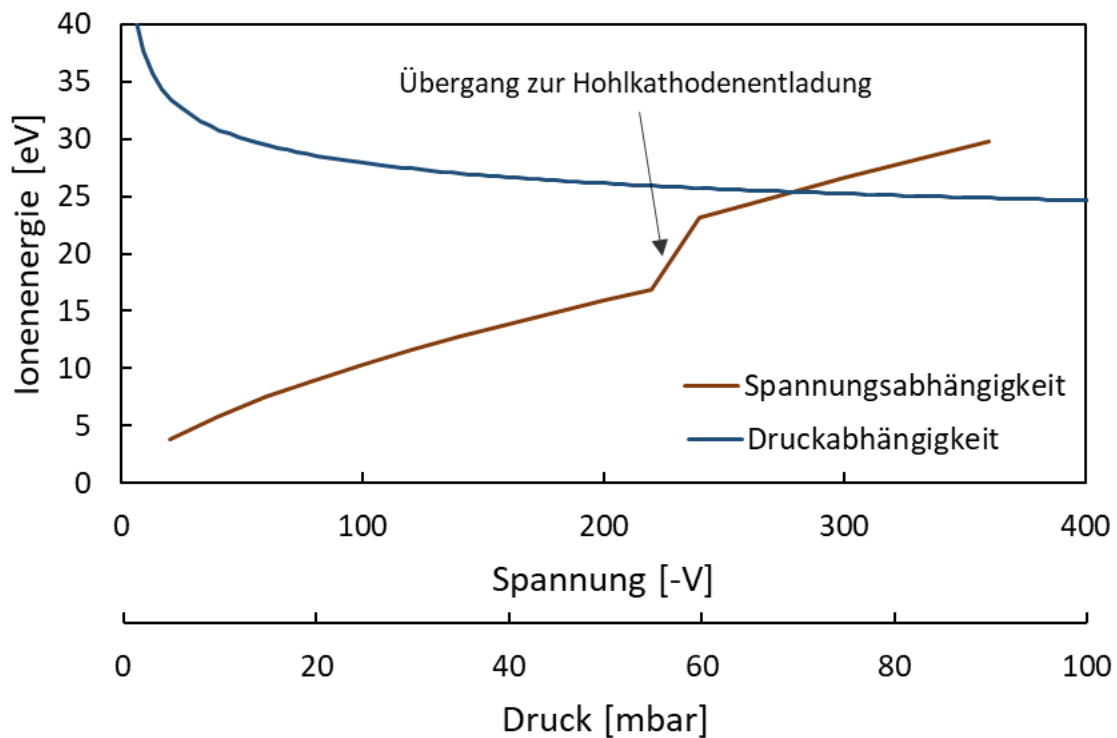


Abbildung 68: Ionenenergien in Abhängigkeit von der Spannung bei 8 mbar sowie in Abhängigkeit vom Druck bei einer Spannung von -280 V

In Abbildung 68 sind Ionenenergien für das hier verwendete System bei unterschiedlichen Spannungen und verschiedenem Druck dargestellt. Bei geringem Druck ist ein großer Einfluss einer Druckänderung auf die Ionenenergien zu erkennen. Bei steigendem Druck sinkt der Einfluss.

Mit steigender Spannung nimmt die Ionenenergie stark zu. Bei - 240 V ergibt sich ein Sprung der Ionenenergie bedingt durch den höheren Ionisationsgrad und Elektronentemperatur aufgrund des einsetzenden Hohlkathodeneffekts. Zur Verifizierung dieser Betrachtung werden die notwendigen Energien beim physikalischen Abtrag von Atomen durch Ionenbombardement (Sputtern) evaluiert. Über Stöße wird beim Sputtern so viel Energie an ein oberflächennahes Atom abgegeben, dass es sich von der Oberfläche löst. Die übertragene Energie muss größer sein als die Oberflächenbindungsenergie und wird häufig mit der Sublimationsenergie [E_{sub}] gleichgesetzt. Bei der Energieübertragung beider Stoßpartner muss das Massenverhältnis mitbetrachtet werden, da beim Sputtern sowohl elastische Stöße als auch inelastische Stöße notwendig sind und der Energieübertrag bei beiden Prozessen in Abhängigkeit von den Massen erfolgt. Bei elastischen Stößen ist ein kleineres Massenverhältnis vorteilhaft und bei inelastischen ein größeres. Beim Sputtern werden daher ähnliche Massen des Arbeitsgases und des Sputtermaterials gewählt, um beide Prozesse zu berücksichtigen. Die eingebrachte Energie muss mindestens der Grenzenergie [E_{Grenz}] entsprechen, die ein Atom besitzen muss, um ein weiteres Atom aus einem Festkörper lösen zu können [Sug16][Beh07]. Der Zusammenhang zwischen der Grenzenergie und den Materialparametern kann beschrieben werden durch

$$E_{Grenz} = \frac{E_{Sub}}{\gamma (1 - \gamma)} \quad (22)$$

mit,

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (23)$$

Aus der Formel (22) ergeben sich für das Argon-Sputtern Grenzenergien von > 20 eV, womit ein Abtrag des Substratmaterials überhaupt erst möglich ist (Tabelle 4). Anders als für reine Kohlenstofftargets konnten für amorphe Kohlenstoffschichten Grenzenergien von 40 eV [Hop08 S.16] und von 27 eV ermittelt werden [Eck93]. Diese Grenzenergien passen mit den Emissionsspektren in Abbildung 38 und den berechneten Ionenenergien (Abbildung 68) überein. Die berechneten Werte der Ionenenergien sind plausibel und können daher für die weitere Diskussion verwendet werden.

Bei geringem Druck kann eine höhere Ionenenergie erwartet werden. Betrachtet man die Druckdiskussion in Kapitel 8.1.2, so können aufgrund des geringeren Drucks höhere Ionenenergien in dem Bereich, der von der Kapillare eingenommen wird, angenommen werden. Dadurch können die höheren Schichthärten in diesem Bereich erklärt werden (Abbildung 51). Ferner wird durch die höhere Teilchengeschwindigkeit ein relativ geringer Druck direkt nach dem Gaseinlass der Kapillare erwartet. Daher sind die Schichthärten im Bereich direkt vor der Kapillare am größten. Der Druck nimmt

anschließend sukzessiv weiter zu, was die entsprechende Reduzierung der Schichthärten erklären könnte (Abbildung 55 und Abbildung 58). Mit steigendem Druck erhöht sich jedoch auch die Ionendichte (Kapitel 7.2.8), was wiederum die Ionenenergien steigen lässt. Aus Abbildung 65 lässt sich entnehmen, dass die Elektronendichten an sämtlichen Messpunkten verhältnismäßig geringe Abweichungen aufweisen. Der Einfluss des Drucks auf die Ionenenergien ist daher stärker zu bewerten als der Einfluss der Erhöhung des Ionisationsgrads, vor allem im Druckbereich der Hohlkathodenentladung bei 1 mbar bis 20 mbar.

Tabelle 4: Bindungsenergien und Grenzenenergien für Sputterprozesse durch Argon

Substrat	Grenzenenergie	Sputteryield	Sputteryield	Quelle
	(E_{Grenz})	30 eV	280 eV	
	Mit Ar → Me		[Beh07]	
Eisen	20,64	0,001	0,707	[Sch20]
Chrom	20,52	0,015	0,838	[Sch20]
Nickel	20,88	0,011	0,693	[Sch20]
Kohlenstoff	107,38	0	0,085	[Sch20]

8.1.4 Stoffliche Zusammensetzung der Entladungen sowie Entladungszustände

Über die Zusammensetzung der Entladungen können Rückschlüsse auf die Reaktionen im Plasma getroffen werden. Für die Visualisierung der Zusammensetzung wird die optische Emissionsspektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser sind im Kapitel 7.2.5 dargestellt. Es konnte nachgewiesen werden, dass in der Glimmentladung überwiegend Argon-Emissionen entstehen. In der Hohlkathodenentladung hingegen sind zusätzlich zu den Argon-Emissionslinien eindeutige Emissionslinien aus dem Substratmaterial (Fe, Cr, Ni) zu finden. Aufgrund von Überlappungen der theoretisch möglichen Emissionslinien, können viele Spektrallinien jedoch nicht eindeutig einem Element zugeordnet werden. Allerdings zeigen die Spektrallinien, dass ionisiertes Argon eine vermehrte Rolle in diesem Plasma spielt. Die Intensitätsunterschiede hingegen zeigen, dass Argon-Emissionen den größten Anteil der Entladungsemissionen ausmachen. In Kapitel 8.1.3 wird der Einfluss einer höher ionisierten Entladung auf die Ionenenergien diskutiert und gezeigt, dass durch die höhere Ionisationsgrad die Plasmarandschichtdicke verringert wird und die Ionen durch Stöße daher weniger Energie verlieren. Zerstäubungsprozesse finden erst in der Hohlkathodenentladung statt, da die Ionen erst durch die höhere Ionisationsgrad in der stoßbestimmten Randschicht ausreichende Energie für einen Materialabtrag erlangen.

In Abbildung 9 wird gezeigt, dass der Hohlkathodeneffekt bereits ab -230 V stattfindet. Ab dieser Spannung beginnen die gegenüberliegenden, negativen Glimmsäume sich zu überlappen und die ersten schnellen Elektronen können die Pendelbewegung durchführen. Mit steigender Spannung können

immer mehr schnelle Elektronen die Pendelbewegung durchführen und die Ionisationsgrad steigt an. Ab -300 V sind alle schnellen Elektronen in der Lage die Pendelbewegung durchzuführen und die negativen Glimmsäume füllen das komplette Volumen aus. Diese Interpretation wird von den Ergebnissen von Shang gestützt, welche zeigen, dass zu Beginn eines Hohlkathodeneffekts, wenn sich die negativen Glimmsäume überlagern, ein starker Entladungsstromanstieg auftritt. Sobald das Hohlkathodenvolumen von den Glimmsäumen eingenommen wird, findet zudem ein weiterer Stromanstieg über die Spannungserhöhung statt, welche die Energie der geladenen Teilchen weiter erhöht [Sha10]. Die spannungsabhängigen optischen Emissionsspektren in Abbildung 38 zeigen einen Intensitätssprung im Bereich von -230 V bis -300 V. Der superlineare Anstieg, der bei der Strom-Spannungs-Kennlinie bereits bei -230 V beginnt, wird jedoch erst ab -300 V beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass im Bereich von -230 V bis -300 V zusätzliche Effekte zu den superlinieren Stromanstieg, der charakteristisch für diese Entladung ist, beitragen.

Im Kapitel 8.1.2 wird diskutiert, dass sich viele unterschiedliche Druckbereiche im Sackloch bilden, was dazu führt, dass der Hohlkathodeneffekt und die daraus resultierende Steigerung der Ionisationsgrad und Erhöhung der Ionenenergie nicht zur selben Zeit stattfinden. Der Hohlkathodeneffekt ist schließlich vom p_d -Wert des Systems abhängig. Bei höherem Druck steigt die Ionendichte wie in Abbildung 30 dargestellt an und die Pendelbewegung der Elektronen beginnt früher. Die negativen Glimmsäume überlappen sich aufgrund des verschiedenen Drucks erst bei unterschiedlichen Spannungen. Daher bilden sich im Spannungsbereich -230 V bis -300 V entlang der Kavität starke Unterschiede in der Ionisationsgrad. Ab einer Spannung von -300 V haben sich die negativen Glimmsäume in der kompletten Kavität überlagert und der Hohlkathodeneffekt findet überall statt. Unterstützt wird diese These durch die Abbildung 32, in der zu erkennen ist, dass der Energieeintrag abhängig von der elektrischen Leistung ist und sich abhängig von den Entladungszuständen drei unterschiedliche Gebiete bilden. Im Leistungsbereich 12-38 W beginnt die spannungsversetzte Überlappung der Glimmsäume und der Energieeintrag steigt stark an. Im Leistungsbereich 38-110 W wird das komplette Volumen von den negativen Glimmsäumen eingenommen und ab 110 W steigt der Energieeintrag aufgrund der Energieerhöhung der geladenen Teilchen noch weiter an.

8.1.5 Inhomogenität des Plasmas

Unterschiedliche Effekte bedingen eine Inhomogenität der gebildeten HKE innerhalb der Kavität. Aufgrund der Anordnung von Gaseinlass und Kavität bildet sich ein Druckgradient innerhalb der Kavität aus (siehe Kapitel 8.1.2). Dieser Effekt wird durch die Anordnung der Kapillare noch weiter verstärkt, sobald sich diese innerhalb der Kavität befindet. Bei der Glimmentladung führt das Einfahren der Kapillare zu einer starken Druckerhöhung, welche die Intensität des Plasmas reduziert (siehe Abbildung 44). Bei der Hohlkathodenentladung nimmt durch die Druckerhöhung die Intensität des Plasmas hingegen zu (siehe Abbildung 45). Bei eingefahrener Kapillare reduziert sich zudem der

Hohlkathodeneffekt in dem Volumen, das von der Kapillare eingenommen wird (siehe Abbildung 29). In Kapitel 8.1.4 wird diskutiert, dass das Auftreten des Hohlkathodeneffekts und die Überlappungen der negativen Glimmsäume aufgrund der Druckdivergenz so lange versetzt stattfinden, bis das gesamte Volumen der Kavität von den negativen Glimmsäumen eingenommen wird. Diese theoretische Betrachtungsweise wird durch die Ergebnisse der orts aufgelösten optischen Emissionsspektroskopie aus Kapitel 7.2.8 gestützt. Es zeigt sich, dass verschiedene Intensitäten in Abhängigkeit von der Messstelle detektiert werden. Zudem wird in Kapitel 7.2.3 festgestellt, dass durch das Ätzen in einem reinen Argon-Plasma Unterschiede in der Intensität der Oberflächeninteraktion entstehen. Im Volumen, welches von der Kapillare eingenommen wird, entstehen Ätzminima und Ätzmaxima. Im Volumen, in dem der Hohlkathodeneffekt stattfindet, sind starke Ätzspuren erst ab circa 5 mm nach dem Gaseinlass zu finden. Diese besitzen eine Länge von ca. 5 mm. Die Intensität der Ätzspur nimmt danach deutlich ab. In Kapitel 8.1.3 werden die Zusammenhänge zwischen der Ionenenergie und jeweils dem Ionisationsgrad, dem Druck sowie der Spannung diskutiert. Diese Parameter beeinflussen die Ionenenergie, was zu einer inhomogenen Ionenenergieverteilung innerhalb der Kavität führt und die unterschiedlichen Ätzspuren erklärt. In Kapitel 7.3.2 wird gezeigt, dass sich charakteristische Schichtdickenverläufe bilden. Die Schichtdickenverläufe werden überwiegend durch die Ionisationsgrade bestimmt, so dass der Schichtdickenverlauf Rückschlüsse auf den Ionisationsgrad erlaubt.

Hofmann hat eine Monte-Carlo-Simulation der Hohlkathodenentladung durchgeführt, welche zeigt, dass die Argondichte vor der Kapillare erhöht ist, die Argonionendichte dort relativ konstant bleibt und in dem Bereich, welcher von der Kapillare eingenommen wird, die Elektronendichte erhöht ist (Abbildung 69) [Hof18]. Aus den experimentell bestimmten Ergebnissen, den vorher diskutierten Überlegungen und der Monte-Carlo-Simulation, können bei eingefahrener Kapillare vier signifikant unterschiedliche Bereiche bestimmt werden.

- Bereich 1: Dieser Bereich stellt den Übergangsbereich zwischen der Kavität in den Rezipienten dar. Aufgrund des hohen Druckunterschieds findet an dieser Stelle eine Überschallexpansion statt. Die Teilchen werden sehr stark beschleunigt [Wac09]. Aufgrund des relativ geringen Drucks besitzen die Ionen eine hohe Energie.
- Bereich 2: Bei eingefahrener Kapillare bildet sich in dem Volumen, welches von der Kapillare eingenommen wird, ein Druckgradient aus. Der Druck nimmt zu und die Geschwindigkeit der Teilchen nimmt ab. Aufgrund des reduzierten Drucks ist der Ionisationsgrad geringer und die Kapillare verhindert einen Teil der Pendelbewegung der Elektronen. Bei gewissen Prozessparametern sind Bedingungen für Strationen erfüllt.
- Bereich 3: Durch die Überschallexpansion bildet sich nach dem Gaseinlass eine „Zone of Silence“ sowie eine Schockfront aus, welche zu unterschiedlichen Depositionsraten in diesem Bereich führt. Der Ionisationsgrad steigt mit zunehmendem Druck und die Ionenenergie nimmt

ab, die zu einer Reduzierung der Schichthärte führt. Die Länge dieses Bereichs wird durch die Kapillarenposition und den Gasfluss bestimmt.

- Bereich 4: In diesem Bereich vor der Kapillare ist ein hoher Druck und der höchste Ionisationsgrad zu beobachten. Das Verhältnis von Argonionen zu den schichtbildenden Spezies ist am größten, weshalb sich keine Schicht bilden kann. Sputterprozesse führen dazu, dass Adsorbate direkt abgetragen werden.

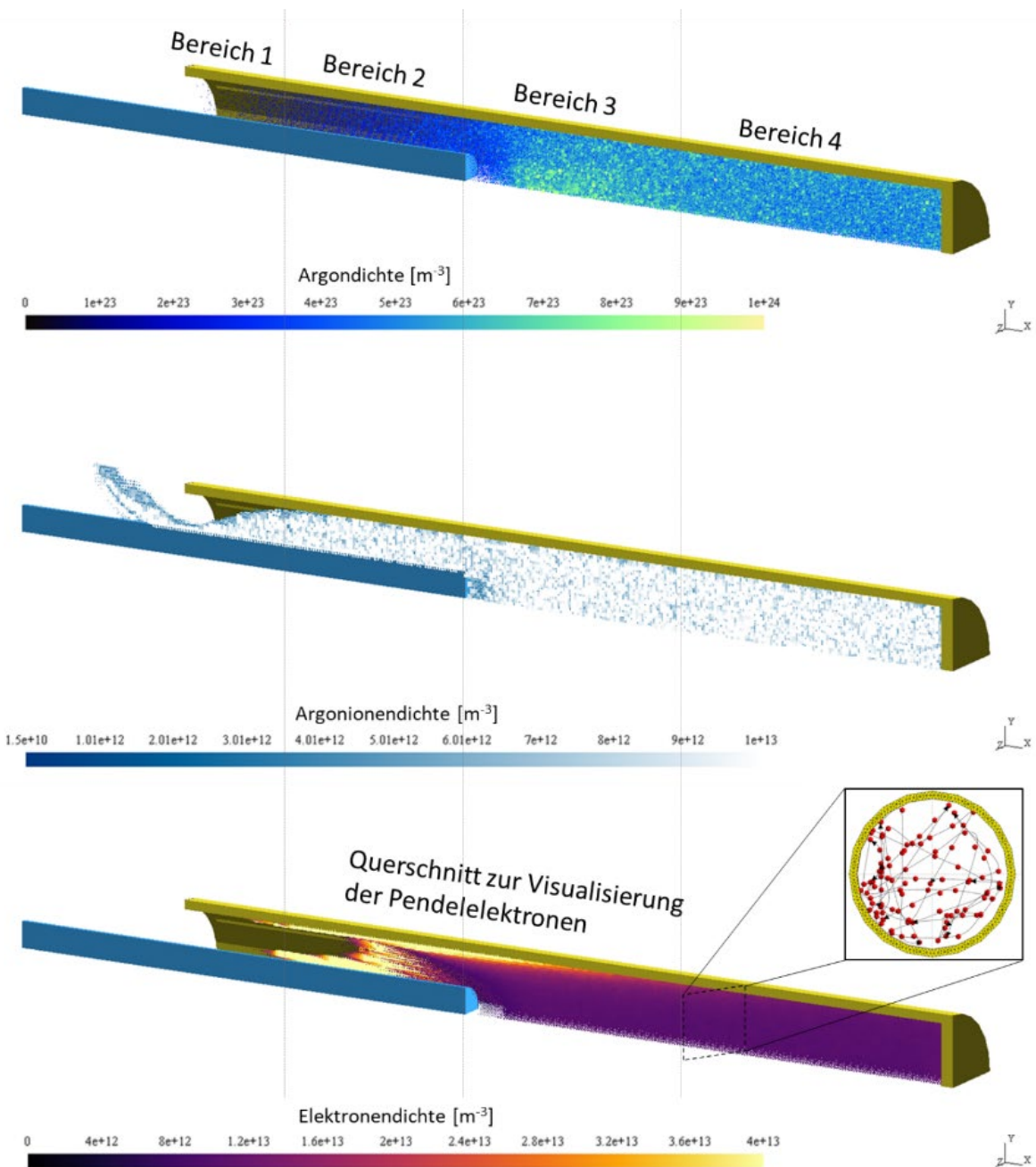


Abbildung 69: Monte-Carlo-Simulation der Hohlkathodenentladung nach 5 μ s bei einer Spannung von 280 V und einem Argongasfluss von 100 sccm (aus [Hof18] Abb.6)

8.1.6 Argon-Kohlenwasserstoff-Hohlkathodenentladungen

In einer Entladung entstehen durch Dissoziationsprozesse oder Stoßprozesse Radikale des Reaktanten, welche zur Deposition von Schichten beitragen können. Die Reaktanten unterscheiden sich untereinander hauptsächlich in ihren Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnissen und Bindungen. Daraus ergeben sich unterschiedliche Plasmazusammensetzungen und Wachstumsprozesse, die zu den verschiedenen Schichtaufbauten und Schichteigenschaften von amorphen Kohlenstoffschichten führen. Für die Diskussion über Schichtwachstumsprozesse ist daher die Radikalbildung in der Entladung von besonderem Interesse. Für Methanplasmen wird häufig das CH_3 -Radikal als dominierend angegeben, da dieses am häufigsten gemessen werden konnte [Pec98 S.17]. Für Acetylenplasmen werden C_2H -Radikale als dominierende Radikale ermittelt, welche hauptsächlich zum Schichtwachstum beitragen werden [San99]. Bei Tetramethylsilan wird vorgeschlagen, dass durch Ionenbeschuss ganze CH_3 -Gruppen abgelöst werden und so Radikale zu bilden [Bas96]. Bauer untersuchte das Wachstum von amorphen Kohlenwasserstoffschichten in gepulsten Methanplasmen und fand hierbei heraus, dass die schichtbildenden Radikale von der pro Quellgasmolekül durchschnittlich dissipierten Energie E_{mean} abhängig sind [Bau04 S.39]:

$$E_{\text{mean}} = \frac{P * D}{\theta} \quad (24),$$

wobei P die Leistung, D der Duty-Cycle und θ der Quellgasfluss sind. Es gilt dabei die Beziehung

$$1 \frac{W}{\text{sccm}} \approx 15,5 \text{ eV} \quad (25)$$

Bauer hat drei signifikante Energiebereiche definiert: Im Bereich $E_{\text{mean}} < 10 \text{ eV}$ findet die Schichtdeposition durch CH - und C -Radikale statt. Im Bereich $10 \text{ eV} < E_{\text{mean}} < 100 \text{ eV}$ tragen die aus C_2H_2 gebildeten C_2H -Radikale am meisten zum Schichtwachstum bei. Im Bereich $> 100 \text{ eV}$ nimmt die Bedeutung von Radikalen für die Deposition ab und die Bedeutung von Ionen für die Deposition nimmt zu [Bau04 S.86]. Diese Betrachtung gilt für reine Methanplasmen und kann für das in dieser Arbeit verwendete System nicht komplett übernommen werden, da Argon ein Hauptbestandteil der Entladung ist und sich diese Betrachtung von Wachstumsprozessen bei der Verwendung eines anderen Reaktanten anders verhalten könnte. Jedoch bietet diese Betrachtung einen interessanten Ansatz, um die Kohlenwasserstoffentladungen zu bewerten. In Abbildung 36 wird gezeigt, dass die Leistung des Systems durch Hinzugabe von Reaktanten abnimmt, was einen Teil der gasartabhängigen Intensitätsunterschiede erklärt. Jedes Gas dissipiert unterschiedlich stark Energie, wobei der Effekt bei Methan und Acetylen am geringsten ist. Daher sind die Gase nur bedingt direkt miteinander vergleichbar. Ein ähnlicher Sachverhalt lässt sich in Abbildung 48 erkennen. Hier zeigt sich, dass sich die Emissionsintensitäten mit steigendem Reaktantenanteil tendenziell verringern. Der CH - und C_2 -Anteil nimmt bei Methan, Butan und Acetylen im gleichen Maße ab, wohingegen bei Tetramethylsilan der CH -Anteil stärker abnimmt.

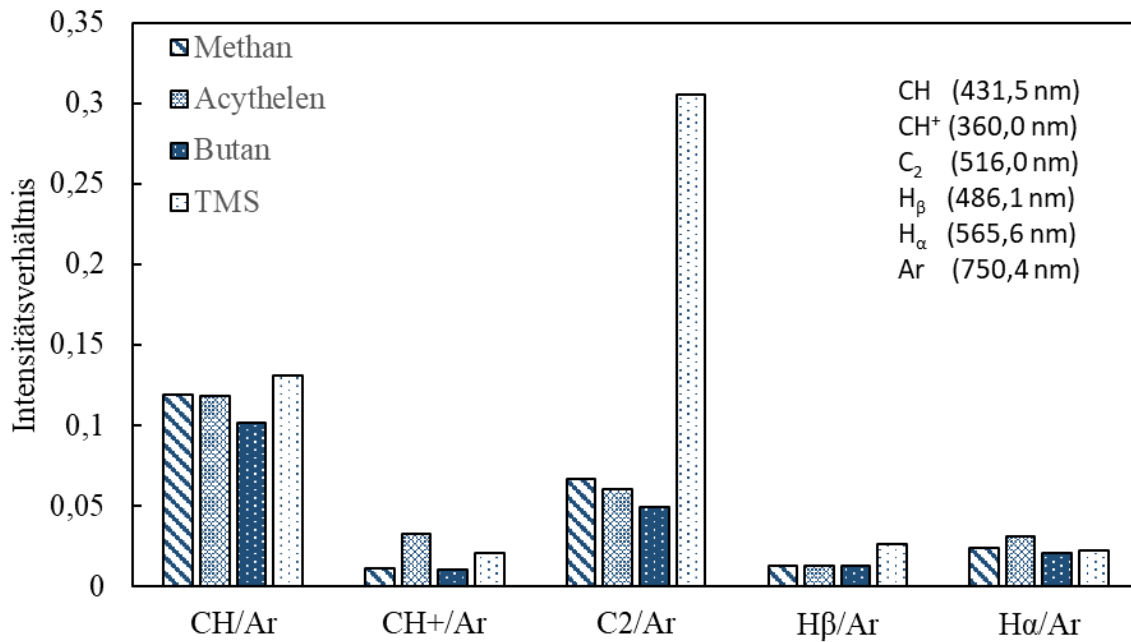


Abbildung 70: Qualitativer Vergleich der Emissionsintensitäten von bestimmten Radikalen in Argon-Kohlenwasserstoffentladungen an der OES-Messposition 1 – Auswahl der wichtigsten Radikale in einer Hohlkathodenentladung

In Abbildung 70 sind einige Emissionsverhältnisse von repräsentativen Emissionslinien der Argon-Kohlenwasserstoff-Hohlkathodenentladungen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Intensitäten der CH-Radikale bei reinen Kohlenwasserstoffentladungen am höchsten sind. Außerdem sind gasartabhängige Unterschiede zu erkennen, welche jedoch verhältnismäßig gering ausfallen. Der Anteil an C₂-Radikalen ist bei allen Gasen vergleichsweise hoch. Verglichen zu reinen Kohlenwasserstoffentladungen besitzt die Tetramethylsilanentladung jedoch ein deutlich höheres Intensitätsverhältnis, welches ein Mehrfaches, über dem der anderen liegt. Dies deutet darauf hin, dass C₂-Radikale einen deutlich höheren Anteil am Schichtwachstum ausmachen als in den anderen Argon-Kohlenwasserstoffentladungen. Der Anteil von CH⁺-Radikalen ist bei allen Entladungen gering, wobei die Emissionsintensität der Acetylenentladung deutlich hervorsticht. In Kapitel 7.2.10 wird gezeigt, dass in einer Argon-Acetylenentladung der Anteil an CH⁺-Radikalen mit steigender Spannung abnimmt und CH- und C₂-Radikale vermehrt entstehen. Mit steigendem Reaktantengehalt steigt der CH⁺-Gehalt deutlich an und kann sogar in der Entladung dominieren. Bei den anderen Gasen spielen CH⁺-Radikale jedoch eine untergeordnete Rolle. Die Emissionsintensität der Wasserstofflinien H_β und H_α sind vergleichsweise gering, müssen jedoch mit berücksichtigt werden, da der Wasserstoff zur Bildung von freien Oberflächenbindungen beiträgt.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass bei der Deposition von amorphen Kohlenwasserstoffschichten in der Hohlkathodenentladung das Schichtwachstum überwiegend durch CH- und C₂-Radikale erfolgt. Die effiziente Dissoziation von Acetylen in einer Hohlkathodenentladung konnte durch Zimmermann et. al. auch nachgewiesen werden [Zim12]. Der Anteil an ionisierten

Kohlenwasserstoffen ist verhältnismäßig gering, muss aber mitberücksichtigt werden und steigt bei Acetylen sogar mit zunehmendem Reaktantenanteil an. In der Tetramethylsilanentladung dominieren C_2 -Radikale, wobei die Emissionsintensität von CH-Radikalen vergleichbar zu den anderen Entladungen ist. Der Si-Anteil kann aus Abbildung 46 abgeleitet werden. Die Intensität der SiH-Linien ist geringer als die der anderen Linien. Da der Si-Gehalt in der Schicht jedoch mit 30 at. % sehr hoch ist und Siliziumemissionen oft im UV-Bereich zu finden sind, können aus diesen Ergebnissen keine eindeutigen Rückschlüsse auf SiCH-Radikale getroffen werden. Hierzu müssten weitere Untersuchungen im UV-Bereich durchgeführt werden.

8.1.7 Fazit

Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Aufbau können Hohlkathodenentladungen mit einem Ionisationsgrad von $> 1\%$ erzeugt werden. Aufgrund der hohen Ionendichte entsteht in dem Substrat ein hoher Energieeintrag, was zu einer schnellen Erwärmung des Substrats führt. Die Elektronentemperaturen liegen in der Hohlkathodenentladung bei circa 0,9 eV. Bedingt durch den gewählten Aufbau stellen sich vier markante Druckbereiche ein, in denen sich unterschiedliche Ionendichten bilden. Hierdurch kommt es zu einer inhomogenen Plasmaätzung und zu einer inhomogenen Beschichtung entlang des Substrats. Ferner bildet sich aufgrund des relativen hohen Drucks eine stoßbestimmte Plasmarandschicht innerhalb der Kavität. Ionen verlieren durch Stöße Energie und erhalten bei den gewählten Parametern lediglich Beschleunigungsenergie von unter 50 eV. Die Ionenenergie wird durch die Spannung, den Druck und die Ionisationsgrad bestimmt, wobei der Einfluss des Drucks auf die Ionenenergie in der Hohlkathodenentladungen bei Drücken von unter 20 mbar am größten ist. Nachdem der Hohlkathodeneffekt beginnt, steigt die Ionenenergie hierdurch sprunghaft an. Die Ionen überschreiten die Grenzenergie zur Festkörperzerstäubung, so dass ein Materialabtrag erst im Hohlkathodenmodus stattfindet. In der Glimmentladung besitzen die Ionen hingegen nicht ausreichend Energie für Zerstäubungsprozesse. Bei der Prozessauswahl für Beschichtungsprozesse muss ein Kompromiss zwischen Plasmastabilität und Energieeintrag getroffen werden. Bei hohen Leistungen sind sowohl die Plasmastabilität aber auch der Energieeintrag hoch. Ein hoher Energieeintrag kann jedoch dazu führen, dass das Substrat stark beeinflusst wird und sollte daher vermieden werden. Die Hinzugabe eines Reaktanten reduziert die Ionisationsgrad, da Energie durch die Radikalbildung dissipiert. Die Radikalbildung ist von der Art des Reaktanten, der angelegten Spannung und der Menge des Reaktanten abhängig. Bei dieser Entladung entstehen überwiegend CH- und C_2 -Radikale, die den größten Beitrag zum Schichtwachstum haben werden.

8.2 Simultan betriebene Hohlkathodenentladungen

8.2.1 Intensitätsreduzierung

Der simultane Betrieb von Hohlkathodenentladungen zeigt Unterschiede in der Plasmaintensität der einzelnen Entladungen (vgl. Abbildung 25). Zum einen sind die Stromwerte um 0,1 A geringer als die bei einzeln betriebenen Hohlkathodenentladungen, was einer Abweichung zwischen 10% und 20% entspricht. Zum anderen sind größere Schwankungen bei den einzelnen Entladungen untereinander zu erkennen, was darauf hindeutet, dass sich im simultanen Betrieb Hohlkathodenentladungen mit unterschiedlichen Intensitäten bilden. Die Intensitätsdifferenzen entstehen statistisch unabhängig von der Hohlkathode und sind daher nicht reproduzierbar. Die Emissionsspektren von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen (vgl. Abbildung 45), dass die Intensitäten im simultanen Betrieb um > 50% geringer sind als im Einzelbetrieb. Darüber hinaus entstehen die Emissionslinien im blau-violetten Bereich erst ab einer Spannung von -300 V, wohingegen diese im Einzelbetrieb bereits ab -240 V zu erkennen sind. Der Aufbau im Simultanbetrieb unterscheidet sich vom Einzelbetrieb nur in der elektrischen Einspeisung der Spannung. Aus den unterschiedlichen resultierenden Strömen und Emissionsintensitäten lässt sich schlussfolgern, dass die Aufteilung des Spannungssignals zu einer Reduzierung der Leistung führt, was sich direkt im Plasmazustand widerspiegelt. Die Aufteilung des Spannungssignals im gepulsten Betrieb führt zu einer nicht angepassten Lastimpedanz der einzelnen Entladungen, weshalb nicht die gesamte Leistung ins Plasma eingespeist werden kann. Eine Anpassung findet lediglich im Netzteil statt, weshalb der Summenstrom nicht betroffen ist, jedoch der Strom der einzelnen Hohlkathodenentladungen. Eine Vervielfältigung der Netzteile, welches das Problem der Lastimpedanz beseitigen würde, war im Konzept nicht vorgesehen, da dies die Anlagenkosten deutlich steigern würde.

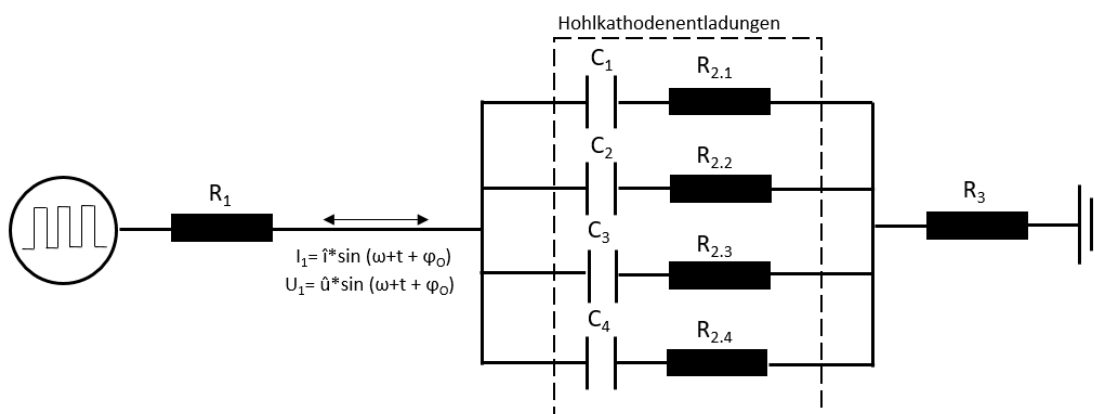


Abbildung 71: Schaltbild von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen

Das Schaltbild des verwendeten Systems ist in Abbildung 71 dargestellt. Ein Plasma kann man als Reihenschaltung eines Kondensators und eines Widerstandes im elektrischen Schaltbild darstellen, wobei der Kondensator die Plasmarandschicht und der elektrische Widerstand das Volumenplasma

darstellt. Das Spannungssignal ist eine gepulste Gleichspannung und verhält sich analog zu einem Wechselstromkreis. Daraus resultiert, dass sich eine Phasenverschiebung zwischen Spannungssignal und Strom ergibt. Im Einzelbetrieb wird der Phasenunterschied in der Spannungsversorgung des vorhandenen Anpassungsnetzwerks (Matchbox) ausgeglichen. Im simultanen Betrieb stellt sich aufgrund des Aufbaus und der Entladungen jedoch wieder eine Phasenverschiebung ein. Dies führt zu einer Impedanz, die die zur Verfügung gestellte Leistung reduziert. Eine Erhöhung der eingebrachten Energie über eine Erhöhung der Frequenz oder Puls-Pause-Dauer führt zu einer Intensitätssteigerung des resultierenden Stroms (Abbildung 29). In Abbildung 45 werden die Emissionsspektren der Hohlkathodenentladungen im simultanen Betrieb bei einer Puls-Pause-Dauer von $1,6 \mu\text{s}$ dargestellt. Die Intensitäten der Emissionsspektren der Argonlinien sind bei dieser Anpassung mit denen einer einzeln betriebenen Hohlkathodenentladung bei einer Puls-Pause-Dauer von $0,4 \mu\text{s}$ vergleichbar. Jedoch sind die Linien im blau-violetten Bereich, die durch Sputterprodukte entstehen, deutlich höher. Die Leistungsverluste können daher über eine entsprechende Anpassung der Prozessparameter kompensiert werden. Allerdings bleiben Unterschiede in der Plasmaausprägung der einzelnen Hohlkathodenentladungen bestehen.

8.2.2 Abhängigkeiten der Hohlkathodenentladungen

Neben einer Leistungsreduzierung in den einzelnen Entladungen entsteht eine Kopplung von Plasmaeigenschaften. In Abhängigkeit von der Kapillarenposition bilden sich unterschiedliche Entladungszustände (siehe Abbildung 28). Der Summenstrom bleibt jedoch konstant und der Verlauf der Entladungen ist vergleichbar mit dem einer einzeln betriebenen Hohlkathodenentladung. Bei der Plasmazündung ist eine zeitversetzte Stabilisierung der Entladungen, die bis zu acht Sekunden dauern kann, zu erkennen (Abbildung 26). Bei der Plasmazündung ändern sich die Entladungszustände von unselbständigen hin zu selbständigen Entladungen. Bei einer Änderung des Plasmazustands einer Hohlkathodenentladung reagieren die anderen Hohlkathodenentladungen so lange mit einer Intensitätsschwankung, bis bei allen Hohlkathodenentladungen ein stabiler Zustand erreicht wird. Durch eine Energieerhöhung, die durch bspw. eine Erhöhung der Puls-Pause-Dauer erfolgt, lässt sich die Dauer, die zur Stabilisierung benötigt wird, reduzieren (Abbildung 27). Eine Energieerhöhung führt jedoch zwangsweise auch zu einer Entladung mit höherer Ionendichte und somit zu stärkeren Substratätzungen sowie zu einer stärkeren Erwärmung des Substrats, so dass ein Kompromiss zwischen homogenen Plasmaeigenschaften und Oberflächenwechselwirkungen getroffen werden muss. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich die Lastimpedanzen bei allen Hohlkathoden unterschiedlich verhalten und sich die Entladungen gegenseitig beeinflussen. Das Anpassungsnetzwerk reagiert auf den Summenstrom und passt diesen entsprechend an. Eine Änderung eines Einzelstroms verursacht eine Veränderung der Summenimpedanz, was wiederum die anderen Entladungen beeinflusst.

8.2.3 Simultane Beschichtung

Durch die Hinzugabe eines Reaktanten wird der Ionisationsgrad verringert, was zu einer Verringerung der Intensitätsschwankungen führt. Aus den Schichtdicken und Schichthärten in Abbildung 63 wird deutlich, dass diese Anpassung zu keiner Homogenisierung der Schichteigenschaften führt. Die Depositionsrate ist direkt von dem Ionisationsgrad abhängig, und Entladungen mit unterschiedlichen Ionisationsgrade führen zu unterschiedlichen Schichtdicken.

Die Schichthärte hingegen ist in diesem System nicht von dem Ionisationsgrad abhängig und bleibt innerhalb der Grenzen der Messschwankungen relativ konstant. Eine Anpassung der Energie durch eine Erhöhung der Puls-Pause-Dauer führt nicht zu einer Homogenisierung der Schichteigenschaften (Abbildung 64). Die Schichteigenschaften werden von den Unterschieden in dem Ionisationsgrad, die durch eine nicht angepasste Lastimpedanz bedingt wird, direkt beeinflusst. Die Schwankungen in der Schichtdicke sind sehr hoch und können durch Prozessparameter nicht angeglichen werden.

8.2.4 Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass ein simultaner Betrieb von Hohlkathodenentladungen funktioniert. Die Entladungen unterscheiden sich jedoch von einzeln betriebenen Hohlkathodenentladungen, da durch die Lastimpedanz weniger Energie in die Entladungen eingespeist wird. Ein Anpassungsnetzwerk für jede Entladung wird benötigt, um die Phasenverschiebung des Spannungs- und Stromsignals zu reduzieren. Für eine Frequenz von < 1 MHz werden üblicherweise Transformatoren eingesetzt, welche die Strom- und Spannungssignale zueinander anpassen. Auch die Verwendung eines Gleichspannungssignals kann das Problem lösen, da es hier keine Phasenverschiebung gibt. Die Plasmaerzeugung würde jedoch erst bei höheren Spannungen erfolgen und die Wahrscheinlichkeit für Lichtbogenentladungen, vor allem während des Beschichtungsprozesses, würde ansteigen. Ferner sind die Entladungen miteinander gekoppelt, so dass sie gegenseitig auf Änderung in den einzelnen Entladungen reagieren. Sie reagieren untereinander auf Änderungen in den Entladungen. Eine Entkopplung durch Verwendung von mehreren Netzteilen oder durch eine geeignete elektrische Schaltung kann zur Stabilisierung der Entladungen führen. Aus den unterschiedlichen Entladungszuständen resultieren unterschiedliche Depositionsraten und so Inhomogenität in den Schichtdicken der einzelnen Hohlkathoden. Für den industriellen Einsatz muss eine Anpassung der elektrischen Einspeisung erfolgen, um die Homogenität bei allen Prozessschritten zu gewährleisten.

8.3 Amorphe Kohlenstoffschichten

8.3.1 Schichtaufbau

In diesem Abschnitt wird der Schichtaufbau der amorphen Kohlenstoffschichten bei Verwendung unterschiedlicher Reaktanten diskutiert. Amorphe Kohlenstoffschichten, die einen Wasserstoffgehalt von < 20 at. % besitzen, haben einen hohen sp^2 -Anteil. Sie werden als graphitähnlich bezeichnet und werden üblicherweise in PE-CVD mit hoher Spannung [Rob02][Tam91], durch DC-Glimmentladungssysteme [Mey80] oder durch Magnetronzerstäuben erzeugt [Pop00]. Amorphe Kohlenstoffschichten mit einem Wasserstoffgehalt von 20 % - 40 % besitzen dem gegenüber einen höheren sp^3 -Anteil. Der Wasserstoff stabilisiert die metastabile sp^3 -Hybridisierung, trägt jedoch nicht zur Verfestigung der Schicht bei, da der Wasserstoff nur eine Bindung eingehen kann und das Netzwerk dadurch schwächt. Solche Schichten werden als diamantähnlich bezeichnet [Cas05 S.1]. Eine Korrelation der Raman-Spektren aus Tabelle 3 mit der Literatur zeigt [Cas05], dass die amorphen Kohlenstoffschichten, die mit Methan, Acetylen und Butan erzeugt werden, als graphitähnliche Kohlenstoffschichten bezeichnet werden können. Betrachtet man das Verhältnis I_D/I_G , das mit den Ringstrukturen in der Schicht korreliert, zeigt sich, dass die Butanschicht die meisten Ringstrukturen besitzt, gefolgt von der Methanschicht. Durch die Ringstrukturen wird die strukturelle Ordnung in der Schicht erhöht, was jedoch aufgrund der geringen Bindungskräfte entlang der Basalebene wiederum die Festigkeit der Schicht verringert. Die Acetylschicht besitzt den geringsten Ringstrukturanteil und die höchste strukturelle Unordnung. In einem amorphen, kovalenten Netzwerk sind Kohlenstoffschichten mit einem Wasserstoffgehalt von $< 35,5$ at. % überbestimmt. Dadurch bilden sich Cluster und Eigenspannungen in der Schicht [Ang88][Ang91]. Die Cluster der Methanschicht bestehen aus sp^2 -hybridisierten Ringstrukturen. Nimmt man die höhere Härte der Acetylschicht mit in die Betrachtung, zeigt sich, dass die Kettenstrukturen zur Verfestigung der Schicht führen. Tamor et. al. zeigen einen ähnlichen Effekt und führen diesen auf eine Versteifung der Matrix und Reduzierung von Phononerweichung an Clusterrändern zurück [Tam94 S.3826].

In Kapitel 7.3.5 wird gezeigt, dass die Tetramethylsilanschicht den geringsten Wasserstoffanteil von ~ 15 at. % besitzt, die Kohlenstoffmatrix überwiegend aus Kettenstrukturen besteht und in der Schicht ein Siliziumanteil von 30 at. % erzielt wird. In dieser Schicht werden Siliziumkarbide in einer amorphen Kohlenstoffmatrix eingebunden und so die hohen Härten erzielt.

Der Schichtaufbau der Kohlenstoffschichten wird durch den verwendeten Reaktanten stark beeinflusst. Durch Reaktanten mit Einfachbindungen werden Schichten mit einem hohen Anteil von graphitischen Clustern erzeugt, die eine geringere Härte aufweisen. Verwendet man hingegen einen Reaktanten mit Mehrfachbindungen, bilden sich Kettenstrukturen, die zur Verfestigung beitragen. Der Wasserstoffgehalt der erzeugten Schichten ist vergleichsweise gering und ist unabhängig vom Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis des Reaktanten. Eine Erhöhung des Wasserstoffgehalts in diesen

Schichten führt zu einem höheren sp^3 -Anteil, da der Wasserstoff die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome stabilisiert. Gleichzeitig führt das jedoch auch zu einer Verminderung der Festigkeit der Schicht.

8.3.2 Schichthomogenität

Die axiale Schichtdickenverteilung bei der Innenbeschichtung stellt eine Herausforderung dar. In fast allen entwickelten Innenbeschichtungsverfahren entsteht eine inhomogene Schichtdickenverteilung [Miy02][Bab14][Ben19]. Durch Magnetfelder lassen sich die Schichtdicken homogenisieren [Mar19]. Außerdem kann eine Homogenisierung durch optimierte Prozessparameter erfolgen [Bab14]. Nichtsdestotrotz sind bei allen Verfahren Schwankungen in der Schichtdickenverteilung zu erkennen. In Abbildung 50 wird gezeigt, dass die Schichthomogenität in dieser Anwendung sehr starken Abweichungen unterliegt. Diese Abweichungen betreffen nicht nur die Schichtdicke, sondern auch die Schichteigenschaften und den Schichtaufbau. Solche Schwankungen werden auch von anderen Gruppen, welche die Hohlkathodenentladung zur Innenbeschichtung verwenden, beschrieben [Yan04][Shi14][Bab11].

Es bilden sich zwei grundlegende Bereiche: Der Bereich, der von der Kapillare eingenommen wird, sowie der Bereich vor der Kapillare. Da sich die Plasmabedingungen in beiden Bereichen sehr stark unterscheiden, wird eine vollständige Homogenisierung beider Bereiche aus physikalischen Gründen nicht möglich sein. Vergleicht man die beide Bereiche miteinander, sind die Schwankungen der Schichteigenschaften in dem Bereich, in dem die Hohlkathodenentladung vor der Kapillare stattfindet, am stärksten. In Abbildung 52 wird gezeigt, dass bei Veränderung der Kapillarenpositionen die Abweichungen der Schichteigenschaften geringer werden und die Beschichtungslänge zudem zunimmt. Ferner bewirkt ein höherer Gasfluss eine Verbesserung der Schichtdickenhomogenität (siehe Abbildung 53). Beide Parameter erhöhen den Druck in der Kavität, weshalb geschlussfolgert werden kann, dass ein höherer Druck zu einer Homogenisierung der Schichteigenschaften führt. Gleichzeitig wird bei höherem Druck der Schichtaufbau verändert, was sich in einer geringeren Schichthärte äußert. Eine Spannungserhöhung, also eine Erhöhung des Ionisationsgrads, führt dazu, dass die Depositionsraten zunehmen, aber gleichzeitig auch die Abweichungen in der Schichtdicke. Bei Spannungen von -220 V konnten die homogensten Schichten abgeschieden werden (Abbildung 57). Die Verwendung des richtigen Reaktanten hat darüber hinaus einen Einfluss auf die Homogenität des Schichtdickenverlaufs. Methan und Butan weisen einen U-förmigen Schichtdickenverlauf auf, wohingegen der Schichtdickenverlauf bei der Nutzung von Acetylen und Tetramethylsilan einen linearen Verlauf aufweist.

Bei der Deposition von Schichten gibt es zwei generelle Prozesse die gleichzeitig stattfinden: der Schichtauftrag und der Schichtabtrag. Schichten können erst abgeschieden werden, wenn der Prozess

des Schichtauftrags überwiegt. In diesem System nimmt der Schichtauftrag mit steigendem Reaktanten-Argon-Verhältnis und steigendem Ionisationsgrad zu. Die Wasserstofferosion und das Argon-Sputtern hingegen verringern die Netto-Depositionsrate.

Die Depositionsrate ist abhängig vom Teilchenfluss der Ionen j_{C^+} , der Radikale j_{Radikale} , der atomaren Wasserstoffe j_H und der Argonionen j_{Ar^+} . Dabei Erzeugen Ionen mit einer energieabhängigen Verlagerungsausbeute freie Bindungen, Radikale sättigen durch Chemisorption freie Oberflächenbindungen ab, atomarer Wasserstoff erzeugt freie Bindungen Y_{Erosion} , was das Schichtwachstum begünstigt. Demgegenüber tragen Argonionen mit einem Sputteryield Y_{Sputtern} die Schicht ab. Daraus ergibt sich die Depositionsratengleichung

$$D_r = j_{C^+} + j_{\text{Radikale}} \Theta f - j_H Y_{\text{Erosion}} - j_{Ar^+} Y_{\text{Sputtern}} \quad (26),$$

wobei Θ die dynamische Bedeckung $\Theta = n_{\text{act}}/n_0$ bei insgesamt n_0 Oberflächenplätzen ist [Pec98 S.12]. In Abbildung 47 ist zu erkennen, dass die Erzeugung von Radikalen mit dem Ionisationsgrad zunimmt, wohingegen die Radikalerzeugung mit steigendem Reaktantenanteil abnimmt (Abbildung 48). Dementsprechend nimmt der Teilchenfluss von Radikalen mit steigendem Ionisationsgrad zu, wodurch die Schicht lokal schneller wächst, was wiederum zu einer inhomogeneren Schicht führt. Gleichwohl nimmt die Beschichtungslänge mit steigendem Ionisationsgrad ab. Dies deutet darauf hin, dass Erosion ab einem kritischen Ionisationsgrad dominiert und so die Beschichtungslänge mit steigendem Ionisationsgrad begrenzt. Ein Verbrauch des Reaktanten ist an dieser Stelle nicht anzunehmen, da sich die Beschichtungslänge mit steigendem Reaktantenanteil nur gering erhöht (Abbildung 54). Dies ist eher auf eine Reduzierung des Ionisationsgrads durch einen höheren Reaktantenanteil zurückzuführen (Abbildung 36). Capote et. al. zeigen, dass die Schichteigenschaften durch Argon verändert werden, wenn dieses einem Acetylenplasma hinzugefügt wird. Die Depositionsrate nimmt dabei mit der Argon-Menge ab, der Wasserstoffgehalt in der Schicht nimmt zu und die Härte nimmt dementsprechend ab [Cap15]. Der Argonanteil in diesem Reaktanten-Argon-Gasgemisch ist sehr hoch und der Kohlenstoffionen- und Wasserstoffanteil eher gering, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Ar^+ -Erosion dominiert.

8.3.3 Wachstumsmechanismen

Das Wachstum von amorphen Kohlenstoffschichten wurde von Robertson et. al. in dem Subplantationsmodell detailliert beschrieben [Rob02]. Dabei wird zwischen der Deposition von C-H-Spezien, und einer Verfestigung der Schicht durch Energieeintrag unterschieden. Es wurde ermittelt, dass bei einer Energie von 100 eV pro Kohlenstoffatom einer Spezies die dichtesten Schichten mit einem hohen sp^3 -Anteil und somit einer hohen Härte erzielt werden. Bei Energien unter diesem Wert ist die Subplantation von Ionen noch nicht an seinem Optimum angekommen. Sind die Energien über diesem Wert, führt der Energieeintrag zu einer Umwandlung von sp^3 -Hybridisierungen in

sp^2 -Hybridisierungen und die Schicht wird weicher. Die Subplantation beginnt erst bei einer Ionenenergie von 50 eV, da die Ionen unter diesem Wert zu wenig Energie besitzen, um in die Schicht eindringen zu können. Die Ionenenergien im hier beschriebenen System sind geringer als 50 eV (Abbildung 68), weshalb Subplantationsprozesse eine stark untergeordnete Rollen spielen. Eine Erhöhung der Spannung führt in diesem Fall nicht zu einer Änderung des Schichtaufbaus hin zu diamantähnlichen Strukturen. Die Raman-Spektren in Abbildung 60 zeigen, dass die Erhöhung der Spannung sogar zu einer Graphitisierung der Schicht führt. Die Depositionsraten hingegen korreliert mit der eingebrachten Leistung. Die Emissionsspektren der Argon-Kohlenwasserstoff-Entladungen in Abbildung 47 verdeutlichen, dass die Anzahl an C-H-Radikalen mit dem Ionisationsgrad zunimmt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Anzahl der für die Schichtabscheidung notwendigen Radikale mit dem Ionisationsgrad zunehmen. Der gleiche Effekt konnte von Keudell bestätigt werden [Keu96]. Ferner beobachtet Keudell, dass die Depositionsraten von der Wahl des Ausgangsgases abhängt. Bei der Adsorption eines CH_3 -Radikals entsteht eine wasserstoffterminierte Oberfläche. Bei der Adsorption von C_2H -Radikalen verliert jedoch das Adsorbat seine sp^1 -Hybridisierung, und neue offene Bindungen werden für die Adsorption zur Verfügung gestellt [Keu96 S84]. In Abbildung 72 sind mögliche Reaktionen von C_2H -Radikalen bei der Adsorption und Bildung von offenen Bindungen dargestellt, was diesen Effekt verdeutlicht. Dies erklärt die höheren Depositionsraten von Acetylen (vgl. Abbildung 61).

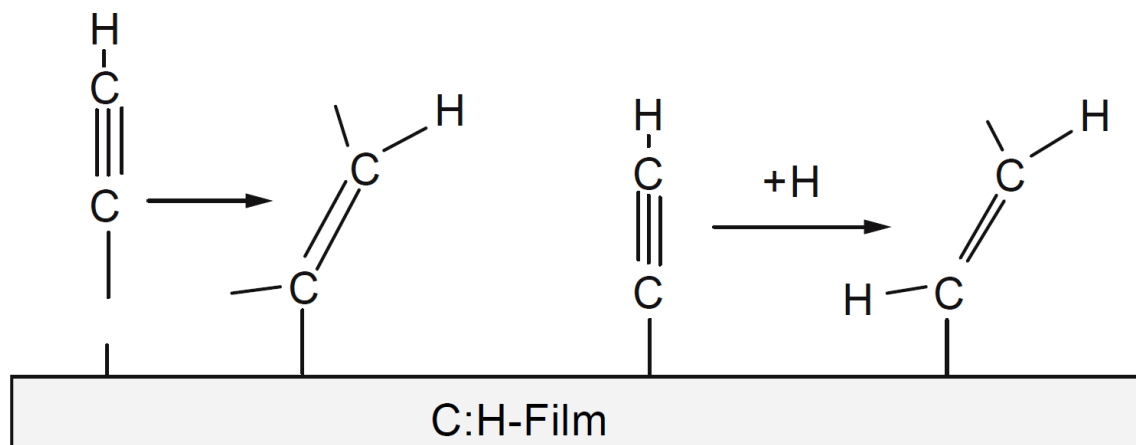


Abbildung 72: Schematische Darstellung zweier möglicher Reaktionskanäle für die Adsorption von C_2H -Radikalen [Keu96 S.75]

In Kapitel 8.1.6 wird diskutiert, dass sich abhängig von dem verwendeten Reaktanten unterschiedliche Radikale in der Entladung bilden. Bei Methanentladungen entstehen CH - und C -Radikale, die zur Schichtbildung führen. Beide Radikale haben lediglich Einfachbindung auf. Bei Acetylen hingegen bilden sich überwiegend C_2H -Radikale, die Mehrfachbindungen besitzen. Diese Mehrfachbindungen tragen zur Festigkeit der Schicht bei, welche die in Abbildung 55 und Abbildung 58 dargestellte höhere Schichthärte von Acetylenentladungen begründet. Ferner führt ein höherer Wasserstoffanteil im Plasma dazu, dass die Rekombination des Wasserstoffs mit den freien Bindungen zu einer Verminderung des

Bedeckungsgrades führt. Dies hat einen direkten Einfluss auf die Depositionsrates. Jedoch wird ein Einfluss auf die Schichtdichte erst bei hohen Ionenenergien beobachtet [Keu96 S.84]. Bei der Verwendung von Tetramethylsilan dehydriert Argon Silane, so dass sich SiH-Gruppen bilden, die einen hohen Haftungskoeffizienten besitzen und geringe Oberflächenmobilität besitzen [Mar97]. Neben den SiH-Gruppen tragen dabei überwiegend C₂- aber auch CH-Radikale zum Wachstum bei (Abbildung 70). Für die hier beschriebene Schicht bedeutet das, dass sich eine siliziumhaltige wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht bildet, die mit ~15 at. % Wasserstoff einen relativ geringen Wasserstoffgehalt besitzt.

In Kapitel 7.2.2 wird gezeigt, dass in der Hohlkathodenentladung durch Ionen und Neutralatome ein sehr großer Energieeintrag in das Substrat auftritt. Dieser Energieeintrag findet auch in der Argon-Kohlenwasserstoffentladung statt, da der Argonanteil im Gasgemisch sehr hoch ist, und muss in der Diskussion mitberücksichtigt werden. Aus der Betrachtung der Entladungshomogenität in Kapitel 8.1.5 wird deutlich, dass sich bedingt durch die Druckdivergenz im Bereich der Hohlkathodenentladung unterschiedlichem Ionisationsgrad bilden. Im Kontext der Schichthärte kann angenommen werden, dass der Energieeintrag durch Argon positionsabhängig ist und an den Positionen mit höherer Schichthärte durch Argon weniger Energie in die Schicht eingebracht wird. Unterstützt wird diese These durch die Ergebnisse, die in Abbildung 53 dargestellt werden, welche zeigen, dass die Schichthärte mit dem Gasfluss – also Druck – reduziert wird. Die Betrachtung des lokalen Ionisationsgrads korreliert mit den Schichtdickenprofilen in Abbildung 54 und Abbildung 57, was diese These stützt. Zudem beschreiben Li et. al., dass sich die durch ein Methan-Argon-Gemisch erzeugte Schichtstruktur mit steigendem Argonanteil hin zu einer diamantähnlicheren Struktur verändert. Das führt in diesem Kontext zu einer weicheren Schicht, da die sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome durch den Wasserstoff stabilisiert werden. Diese Feststellung stimmt mit den Wasserstoffmessungen in Abbildung 51 überein, die zeigen, dass der Wasserstoffgehalt mit einem höheren Ionisationsgrad und daher mit einem höheren Argonionenanteil zunimmt. Das Schichtwachstum wird in dieser Entladung demnach durch den Reaktanten aber auch durch lokale Unterschiede im Ionisationsgrad bestimmt.

8.3.4 Fazit

Mit diesem Innenbeschichtungsverfahren können amorphe Kohlenwasserstoffschichten mit einer graphitischen Struktur erzeugt werden. Dabei werden Depositionsrates von bis zu 500 µm/h erreicht. Der Wasserstoffgehalt liegt überwiegend unter 20 at. %. Durch die Verwendung von Tetramethylsilan wird eine siliziumhaltige Kohlenwasserstoffschicht mit einem hohen Siliziumanteil abgeschieden. Die Schichthärten von allen Schichten liegen zwischen 5 GPa und 20 GPa. Die Schichteigenschaften und der Schichtaufbau sind stark positions- und parameterabhängig und sind entlang der Probe stark unterschiedlich. Im Sackloch bilden sich Intensitätsunterschiede der Entladung, was diese Variation erklärt. Die Wachstumsmechanismen werden von den verwendeten Reaktanten und ihren Bindungen

bestimmt, da es aufgrund der geringen Ionenenergien lediglich zu einer geringen Verfestigung der adsorbierten Schichten kommt. Schichten, die mit Acetylen oder Tetramethylsilan erzeugt werden, zeigen die besten Schichteigenschaften und sollten für dieses Beschichtungsverfahren favorisiert werden. Die Schichteigenschaften lassen sich durch eine gezielte Wahl der Parameter für die jeweiligen Applikationen optimieren. Das untersuchte Beschichtungsverfahren eignet sich überwiegend für die lokale Beschichtung von Flächen innerhalb von Sacklöchern, da die Schichten nur lokal die geforderten Schichteigenschaften besitzen. Der Parametersatz zur Nutzung dieser Technologie ist stark Geometrieabhängig. Nichtsdestotrotz wurden gute Schichteigenschaften erzielt, wenn die Hohlkathodenentladungintensität am relativ gering war und ein hoher Gasfluss gewählt wurde.

9 Schlussfolgerungen

9.1 Optimierte Entladung für die Beschichtung

Beschichtungsprozesse im Vakuum laufen üblicherweise in einer bestimmten Reihenfolge ab. Zunächst wird das Plasma gezündet gefolgt von einer Oberflächenreinigung durch Plasmaätzung und der Deposition einer Haftvermittlerschichtschicht sowie einer anschließenden Deposition einer Funktionsschicht.

Im hier besprochenen System muss die Kapillarenposition zudem abhängig von den jeweiligen Prozessschritten verändert werden. Bei sämtlichen Prozessschritten muss die Stabilität des Plasmas gegeben sein. Bei der hier verwendeten Entladung besteht zudem die Herausforderung, dass der hohe Ionisationsgrad der HKE zu einer starken Erwärmung des Substrats führen kann, die einige Kelvin pro Sekunde betragen kann (Abbildung 31). Dies kann dazu führen, dass das Substrat so weit erwärmt wird, dass sich dieses verändert und vom Ausgangszustand dann stark unterscheidet. Daher muss eine Abwägung zwischen Plasmastabilität, die durch einen hohen Energieeintrag verbessert werden kann, und geringer Erwärmungsrate, die durch geringeren Energieeinträgen begünstigt wird, getroffen werden.

In Kapitel 7.1.3 wird diskutiert, dass die Zündung der Entladung an Kapillarenposition -4 mm stattfinden sollte, um das Paschen-Optimum zu nutzen. Eine hohe Zündspannung bewirkt zudem, dass sich schneller eine stabile Entladung entwickelt und sollte daher gewählt werden. In Kapitel 7.2.8 wird gezeigt, dass sich bei derselben Kapillarenposition eine akzeptable Homogenität in der Entladung im gesamten Sackloch bildet. Zur Oberflächenreinigung ist daher eine Position außerhalb des Sacklochs zu wählen, so dass der Hohlkathodeneffekt überall stattfinden kann und das Substrat vollständig von Verunreinigungen gesäubert wird. Die Plasmaätzung kann die Oberflächenstruktur verändern und erhöht die Rauheit (Kapitel 7.1.4). Ab einer Leistung von 110 W findet sogar ein sehr starker Oberflächenabtrag statt. Daher sind geringe Leistungen für diesen Prozess notwendig, denn eine Oberflächenveränderung ist häufig nicht erwünscht. Die Leistung wird durch die elektrischen Parameter Spannung, Frequenz und Puls-Pause-Dauer, aber auch durch Druck und die Kapillarenposition gesteuert. Diese sollten so gewählt werden, dass die Oberflächenstruktur nicht verändert wird. In Kapitel 7.2.1 wird gezeigt, dass die Spannung einen größeren Einfluss auf den Ionisationsgrad besitzt als die Frequenz bzw. die Puls-Pause-Dauer. Zudem bewirkt eine Steigerung des Drucks eine Erhöhung des Ionisationsgrads. Ferner existiert ein optimaler Druckbereich, wie in Kapitel 7.2.6 beschrieben, wo das Sputtern ein Maximum erreicht. Zur Innenbeschichtung des Sacklochs muss sich die Kapillare innerhalb des Sacklochs befinden (siehe Kapitel 7.3.3). In Kapitel 7.1.4 wird gezeigt, dass sich der Entladungsstrom proportional zu $\sqrt{V_{HK}} * p_{Stau}$ verhält und in Kapitel 7.2.8, dass durch eine eingefahrene Kapillare unterschiedliche Entladungsformen entstehen. Das Einfahren der Kapillare führt

zu einem starken lokalen Anstieg des Ionisationsgrads. Daher ist es notwendig, bei diesem Schritt die Leistung zu reduzieren, so dass die oben beschriebenen negativen Effekte nicht auftreten. Darüber hinaus wird die Leistung durch das Einbringen eines Reaktanten reduziert (7.2.4), was gegebenenfalls zu einer instabilen Entladung führen kann. Daher muss vor dem Einlass von Reaktanten die Leistung so angepasst werden, dass die Entladung nicht erlischt. Für unterschiedliche Sacklochgeometrien und Substratwerkstoffe werden sich diese Effekte unterschiedlich verhalten, so dass für die Auswahl eines richtigen Prozesses die Einflüsse der Entladung auf unterschiedliche Parameter untersucht werden müssen. Die Einflüsse der Entladung auf die Beschichtung und Schichteigenschaften werden in Kapitel 7.3 diskutiert. Für die Auswahl der richtigen Prozessparameter müssen daher alle Effekte betrachtet werden, so dass der Ätzprozess die Oberflächenstruktur nicht verändert, die Oberfläche trotzdem gereinigt wird, der Oberflächenabtrag gering ist und die Substrattemperatur die Maximaltemperatur des Substrats nicht überschreitet. Dies kann erzielt werden, wenn ein Prozess so gewählt wird, dass der Hohlkathodeneffekt zwar einsetzt, die negativen Glimmsäume sich jedoch noch nicht komplett überlagern. So kann der Energieeintrag in das Substrat relativ geringgehalten werden und ein stabiler Prozess trotz dessen existiert. Bei diesem Aufbau wird dies erzielt, indem die elektrische Leistung $< 110 \text{ W/HK}$ ist.

9.2 Optimierung der Schichteigenschaften

Amorphe Kohlenstoffschichten besitzen eine große Variation von Eigenschaften, die durch den C/H-Anteil und den Schichtaufbau bestimmt werden. Abhängig von der Applikation können unterschiedliche Eigenschaften der Schicht für diese vorteilhaft sein. Daher ist es sinnvoll allgemeine Zusammenhänge zu beschreiben, um für spezielle Anwendungen die richtigen Parameter zu verwenden. In Tabelle 5 wird eine quantitative Bewertung der Einflüsse der Reaktanten sowie weiterer Parameter auf die Schichteigenschaften zusammengefasst.

Tabelle 5: Quantitative Bewertung von Abhängigkeiten der Schichteigenschaften von Prozessparametern.
Interpretationsbeispiel: mit steigendem Argongasfluss nimmt die Depositionsrate und die Schichthärte lokal ab, die beschichtete Fläche und Schichtdickenhomogenität nehmen jedoch zu.

	Steigender Ar- Gasfluss	Verwendeter Reaktant				steigende Reaktanten gasfluss	Eindring- tiefe der Kapillar	Steigende Spannung
		CH ₄	C ₂ H ₂	C ₄ H ₁₀	TMS			
Depositionsrate	↓	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↑
Schichthärte	↓	↓	↑	↓	↑	↑↓	↓	-
Homogenität	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Beschichtungs- länge	↑	↑	↓	↓	↑	↓	↑	↓

In Kapitel 8.1.5 wird beschrieben, dass sich die Hohlkathodenentladung in der Kavität inhomogen bildet, so dass unterschiedliche Plasmazustände entlang der kompletten Kavität zu erwarten sind. Durch

eine Erhöhung des Argongasflusses wird – wie in Kapitel 7.3.4 beschrieben – der Druck als auch die Länge der „Zone of Silence“ erhöht. Daraus folgt, dass die Beschichtungslänge und die Beschichtungshomogenität zunehmen, die Depositionsrate und die Schichthärten jedoch abnehmen. Ein ähnlicher Effekt wird durch die Anpassung der Kapillarenposition erzielt. Die Schichteigenschaften variieren sehr stark, weshalb die Kapillarenposition genutzt werden sollte, um die kritischen Stellen im Sackloch gezielt zu beschichten, so dass an diesen Stellen die optimalen Schichteigenschaften erzeugt werden. Durch die Verwendung von unterschiedlichen Reaktanten können zudem die Schichteigenschaften angepasst werden. Der unterschiedliche Schichtaufbau und die unterschiedlichen Wachstumsmechanismen werden in Kapitel 8.3.1 und 8.3.3 diskutiert. Die Beschichtungslängen und Depositionsraten steigen mit steigendem Reaktanten-Argon-Verhältnis (Abbildung 61). Jedoch wird die Schichtdickenhomogenität dadurch nur gering beeinflusst. Die Schichtdickenhomogenität wird eher von der Art des Reaktanten stark geprägt. Zudem wird die Schichthärte nicht eindeutig von dem Reaktanten-Argon-Verhältnis beeinflusst (Abbildung 62). Acetylen und Tetramethylsilan erzeugen die besten Schichteigenschaften, mit der höchsten Härte, der homogensten Schichtdicke sowie höchsten Depositionsraten. Bei einem Argonanteil von 30% wirkt sich das Argon positiv auf die Schichthärte der amorphen Kohlenstoffschicht aus [Mah01 S.226]. Dieser Argonanteil kann in diesem System jedoch nicht verwendet werden, da das Plasma durch den hohen Anteil an Kohlenwasserstoff erlöschen würde. Nichtsdestotrotz kann eine tendenzielle Erhöhung des Argonanteils zu einer Verbesserung der Schichteigenschaften führen. Bei Tetramethylsilanschichten kann die Schichthärte mit steigendem Si-Gehalt bis zu 22 GPa erhöht werden [Wan13]. Die erzeugten Tetramethylsilanschichten besitzt bereits einen hohen Si-Anteil (~30 at. %), weshalb sie eine vergleichsweise große Härte besitzen, und eine weitere Erhöhung des Si-Anteils ist in amorphen Kohlenstoffschichten nicht möglich. Eine Reduzierung des Si-Anteils würde hingegen die Schichthärte reduzieren.

Der Einfluss der Spannung auf die Schichteigenschaften und den Schichtaufbau wird in 7.3.6 dargestellt. Durch eine Spannungserhöhung wird die Depositionsrate erhöht, die Schichthomogenität und die Beschichtungslänge werden jedoch reduziert. In Kapitel 8.1.3 wird gezeigt, dass aufgrund von stoßbestimmten Randschichten in diesem System relativ geringe Ionenenergien zu erwarten sind. In Kapitel 8.3.3 wird diskutiert, dass dadurch der Verfestigungsmechanismus der Subplantation nicht stattfindet. Durch die Spannungserhöhung wird jedoch eine Graphitisierung der Acetylschicht erreicht, was jedoch keinen messbaren Einfluss auf die Schichthärte besitzt. Aufgrund der geringen Ionenenergien werden daher relativ weiche amorphe Kohlenwasserstoffschichten erzeugt. Über Hochspannungsimpulse, wie die bei der PSII, könnten die Ionenenergien erhöht werden, so dass eine Subplantation und die damit einhergehende Verfestigung der Schicht stattfinden kann. Dabei könnten Schichthärten von 22 GPa – 40 GPa erzielt werden [Yan04][Lus08].

9.3 Monetäre Betrachtung

Die Taktzeit ist ein Kennwert, der beschreibt wie viele Bauteile pro Stunde beschichtet werden können. Zu ihrer Bestimmung müssen neben der Depositionsrates sowohl anlagentechnische Parameter wie die Abpumpzeit, die Vorbehandlung und das Fluten als auch das Bauteilhandling berücksichtigt werden.

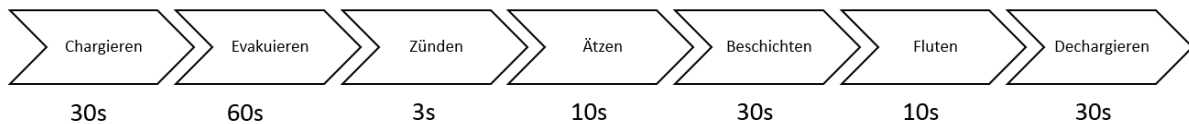


Abbildung 73: Ablauf eines Beschichtungsprozesses

In Abbildung 73 sind die einzelnen Teilschritte beim Beschichtungsprozess mit der zugehörigen Dauer abgebildet. Die Zeiten wurden durch Messen der Abläufe plus einem 10% Aufschlag ermittelt. Ein Prozessdurchgang dauert 2 Minuten und 53 Sekunden, wobei vier Bauteile simultan beschichtet werden können. Daraus ergibt sich eine Taktzeit von 45 Sekunden pro Bauteil

Basierend auf der Taktzeitberechnung wurde für diese Technologie eine exemplarische Rechnung der reinen Beschichtungskosten durchgeführt. In Tabelle 6 sind die Prämissen und die Kosten pro Bauteile aufgeführt. Die Herstellungskosten sind aufgrund der geringen Kapazität und des hohen manuellen Handlingsaufwandes mit 0,69 € pro Bauteil hoch. Die Anlagenkosten sind hingegen aufgrund der einfachen Technologie gering. Zusätzlich zu den reinen Beschichtungskosten müssen die Logistik, die Reinigung der Bauteile, die Qualitätskontrolle und die Infrastruktur mit einbezogen werden. Diese Aspekte tragen zu einem großen Teil zu den Bauteilkosten bei, sind jedoch für jedes Unternehmen individuell und stark von der notwendigen Prozesskette abhängig. Die Beschichtungskosten dieser Technologie werden überwiegend durch den hohen Handlingsaufwand bestimmt. Eine Möglichkeit, dies zu reduzieren, ist es, bei der simultanen Beschichtung die Bauteilanzahl zu erhöhen. In Kapitel 8.2 wird diskutiert, dass der simultane Betrieb funktionsfähig ist, jedoch ein Anpassungsnetzwerk für jede einzelne Hohlkathode benötigt. Die Anzahl der Bauteile kann daher erhöht werden, was durch das Netzteil und die Entladungsströme der Hohlkathodenentladung jedoch begrenzt wird. Aus dem Zündstrom von 1,6 A und einem Maximalstrom des Netzteils von 15 A ergibt sich eine maximale Bauteilanzahl von 9 simultan beschichteten Bauteilen. Kann der Zündstrom durch eine Optimierung der Prozessparameter reduziert werden, begrenzt der Entladungsstrom während des Beschichtungsprozesses die Bauteilanzahl. Für den Betrieb der Hohlkathodenentladung kann ein Entladungsstrom von 1 A angenommen werden. Daraus ergibt sich eine mögliche Bauteilanzahl von 15 Bauteilen für eine simultane Beschichtung. Durch eine Erhöhung der Bauteilmenge während eines Beschichtungsprozesses würde sich der Handlingsaufwand geringfügig erhöhen, so dass die Beschichtungskosten durch die Erhöhung der Anzahl der simultan beschichteten Bauteile deutlich verringert werden könnten. Das wird in Tabelle 6 anhand einer exemplarischen Kalkulation für unterschiedliche Bauteilmengen in einem Beschichtungsprozess aufgezeigt. Die simultane

Beschichtung ist zwingend erforderlich, um die Beschichtungskosten zu reduzieren und diese Technologie für industrielle Anwendungen attraktiv zu machen.

Tabelle 6: Kalkulation der Beschichtungskosten anhand einer Beispielrechnung. Die Zahlen sind frei zugänglichen Durchschnittswerte aus Deutschland 2020 und spiegeln keine wirtschaftlichen Daten der Robert Bosch GmbH wieder.

	Prämissen	Kosten pro Bauteil			
		1 Bauteil	4 Bauteile	9 Bauteile	15 Bauteile
Kreditzinsen	6,5 %				
Schichten pro Tag	2				
Stunden pro Schicht	8 Stunden				
Arbeitstage	220 Tage/Jahr				
Anlagenauslastung	80 %				
Leistungsaufnahme	0,1 Ws				
Anlagenkosten + Abschreibung (5 Jahre)	190.000 €	0,650000 €	0,16000 €	0,07000 €	0,04000 €
Lohnkosten Arbeiter	38,7 €/h	2,300000 €	0,58000 €	0,26000 €	0,15000 €
Energiekosten	0,3 €/kWh	0,000360 €	0,00036 €	0,00036 €	0,00036 €
Gas 1 pro Prozess		0,002183 €	0,00220 €	0,00220 €	0,00220 €
Gas 2 pro Prozess		0,001200 €	0,00120 €	0,00120 €	0,00120 €
Gas 3 pro Prozess		0,003300 €	0,00033 €	0,00033 €	0,00033 €
Beschichtungskosten pro Bauteil		2,97 €	0,69 €	0,33 €	0,20 €

9.4 Fazit

Durch die extrem hohen Depositionsraten, die durch eine andere Innenbeschichtungstechnologie nicht erreicht werden kann (siehe Tabelle 2), können geringe Taktzeiten erzielt werden. Dadurch ist diese Technologie für industriellen Anwendungen sehr interessant. Die Beschichtungskosten hingegen liegen im Einzelbetrieb bei ungefähr 3 € pro Bauteil. Durch die simultane Beschichtung lassen sich die Beschichtungskosten stark reduzieren. Dabei sollten für zukünftige Anwendungen eine möglichst hohe Menge an Bauteilen pro Charge angestrebt werden. Die Grenze wird hierbei überwiegend durch das verwendete Netzteil gesetzt.

10 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein Beschichtungsverfahren für industrielle Anwendungen zur Beschichtung von Sacklöchern mit einem hohen Aspektverhältnis entwickelt und getestet. Mit herkömmlichen, plasmaunterstützten Beschichtungsverfahren können Löcher und Sacklöcher mit einem Aspektverhältnis von » 1 nicht beschichtet werden. Unterschiedliche Gruppen haben sowohl CVD- als auch PVD-Verfahren entwickelt, um dieses Problem zu lösen. Zur Beschichtung mit amorphen Kohlenstoffschichten werden überwiegend CVD-Verfahren verwendet. Bei den meisten Innenbeschichtungsverfahren wird eine Entladung direkt in der Kavität gezündet, so dass eine Beschichtung innerhalb der Kavität möglich ist. Verglichen zu anderen Vakuum-Beschichtungsverfahren muss hierbei bei einem relativ hohen Druck gearbeitet werden, damit die Plasmarandschichtdicke kleiner ist als der Kavitätsw Durchmesser und eine Beschleunigung der geladenen Teilchen auf die Oberfläche möglich ist. Hohe Depositionsraten, welche für die industrielle Anwendung wichtig sind, können durch die Verwendung von Hochspannungspulsen oder durch die Ausnutzung des Hohlkathodeneffekts erzielt werden.

Über einen Produktentwicklungsprozess wurde eine Anlage konzeptioniert, die vier Bauteile simultan beschichten kann. Dabei wird ein Hohlkathodenplasma mit einer gepulsten Gleichspannung erzeugt. Ein Gasaustausch findet durch eine Kapillare direkt in die Sacklöcher statt. Teure Anlagenkomponenten werden bei der Auslegung nicht dupliziert und Aspekte des Handlings sowie eine reproduzierbarere Positionierung wurden bei der Konzeptionierung mitberücksichtigt.

Es wurde gezeigt, dass ein simultaner Betrieb von vier Bauteilen funktioniert. Die Hohlkathodenentladungen hingegen schwanken in ihren Ausprägungen, so dass sich die Schichteigenschaften in den einzelnen Bauteilen voneinander unterscheiden, jedoch für den industriellen Einsatz beim optimierten Parametersatz akzeptabel ist. Phasenverschiebungen zwischen den Spannungssignalen und den Entladungsströmen der Hohlkathodenentladungen bilden sich. Diese Impedanz verursacht die Schwankungen in den Entladungen. Für den simultanen Betrieb ist es daher zwingend erforderlich, für jede einzelne Entladung ein Anpassungsnetzwerk zwischenschalten.

Die simultane Beschichtung von Bauteilen kann die Beschichtungskosten stark reduzieren, was diese Technologie für die industrielle Anwendung interessant macht. Mit dieser Technologie könnten bis zu 15 Bauteile simultan beschichtet werden, wenn die Peripherie entsprechend angepasst ist.

Der Hohlkathodeneffekt setzt ein, wenn sich die negativen Glimmlichter überlagern und die Elektronen ausreichend Energie besitzen. Dies ist abhängig vom pd -Wert und der Spannung. Nach Einsetzen des Hohlkathodeneffekts wird ein superlinearer Anstieg des Entladungsstroms beobachtet. Die Untersuchung der Hohlkathodenentladung zeigt, dass ein Ionisationsgrad von circa 1 % erreicht wird,

wenn der Hohlkathodeneffekt einsetzt. Diese hohe Ionendichte führt dazu, dass die Ionenenergie in der stoßbestimmten Plasmarandschicht soweit erhöht wird, dass das Substrat abgetragen wird. Zudem ergeben sich im Hohlkathodenmodus bei dem Substrat extreme Erwärmungsraten. Darüber hinaus bilden sich bedingt durch den Aufbau in der Kavität unterschiedliche Druckbereiche, die dazu führen, dass entlang der Substratachse unterschiedliche Entladungszustände entstehen. Dies resultiert in eine inhomogene Ätzung des Substrats, in inhomogenen Schichteigenschaften sowie in inhomogenem Schichtaufbau entlang der kompletten Kavität. Durch eine Variation der Depositionsparameter bspw. die Kapillarenposition könnten die Bereiche mit einem hohen Ionisationsgrad verschoben werden, so dass eine Homogenisierung erreicht werden könnte. Für eine gezielte Beschichtung jedoch ist es notwendig, die Position des Gaseinlasses relativ zum Substrat so zu verändern, dass die optimalen Schichteigenschaften an den kritischen Stellen erzielt werden. Durch diese Veränderung wird der Effekt der Druckdivergenz verstärkt. Es bilden sich noch stärkere, unterschiedliche Entladungsbereiche, in denen sich die Plasmazustände stark unterscheiden, wodurch die Inhomogenität der Schicht erhöht wird.

Durch die Hinzugabe eines Reaktanten in den Argongasstrom bilden sich Radikale in der Hohlkathodenentladung aus, die zur Schichtbildung führen. Es wird gezeigt, dass in der Entladung CH- und C₂-Radikale dominieren und ionisierte CH-Radikale nur einen geringen Beitrag zur Schichtbildung ausmachen. Aufgrund der geringen Ionenenergie von < 50 eV finden kaum Subplantationsprozesse statt, so dass überwiegend Adsorption das Schichtwachstum bestimmt. Dementsprechend werden die Schichteigenschaften und der Schichtaufbau durch die Bindungen der Radikale beeinflusst. Die besten Schichteigenschaften werden mit den Reaktanten Acetylen und Tetramethylsilan erzielt. Acetylen bildet Radikale mit Mehrfachbindungen aus. Durch das Tetramethylsilan werden in der Schicht Siliziumcarbid gebildet, die zur Härte beitragen. Die einfach gebundenen Radikale des Methans und Butans führen hingegen eher zu weicheren Schichten. Mit allen Reaktanten werden graphitische Schichten mit einem Wasserstoffgehalt von < 20 at. % und Schichthärten von 5 GPa bis 20 GPa erzeugt. Die Depositionsraten variieren stark in Abhängigkeit von den gewählten Prozessparametern und der Art des Reaktanten, können jedoch bis zu 500 µm/h betragen. Aufgrund der hohen Depositionsrate und den Schichteigenschaften zeigen Acetylen und Tetramethylsilan die besten Voraussetzungen, um in dieser Technologie verwendet zu werden.

CVD-Innenbeschichtungsverfahren weisen üblicherweise eine Inhomogenität in der Schichtdicke auf, da das in den Kavitäten gezündete Plasma selber inhomogen ist und aufgrund der Geometrie des Körpers zudem kein homogener Gasaustausch realisiert werden kann. Aufgrund des gewählten Aufbaus sind bei dieser Art der Innenbeschichtung starke Schwankungen in den Schichtdicken zu beobachten. Über eine geeignete Wahl der Prozessparameter und des Reaktanten kann die Inhomogenität reduziert werden. Gleichwohl werden die Schichteigenschaften dadurch ebenfalls beeinflusst. Daher ist für die industrielle Anwendung zwingend erforderlich, bei der Prozessentwicklung das Anforderungsprofil an die Schicht

zu berücksichtigen. Für eine homogene Beschichtung werden andere Prozessparameter benötigt als für eine lokal verschleißbeständige Schicht.

Insgesamt ist festzustellen, dass diese Technologie aufgrund der hohen Depositionsraten und der möglichen, guten Schichteigenschaften für die lokale Beschichtung von Sacklöchern sehr vielversprechend ist. Stark beanspruchte Stellen können gezielt beschichtet und somit die Lebensdauer von Bauteilen erhöht werden. Durch die relativ geringen Anlagenkosten und simultane Beschichtung von Bauteilen, können für die kommerzielle Anwendung attraktive Beschichtungskosten erzielt werden. Für die industrielle Anwendung muss jedoch ein Anpassungsnetzwerk entwickelt werden, um das Problem der Leistungseinkopplung bei der simultanen Beschichtung zu vermeiden und so in jedem Bauteil gleichbleibende Schichteigenschaften zu gewährleisten. Ferner könnten die Ionenenergien durch Hochspannungspulse erhöht werden, so dass beim Schichtwachstum ein Verfestigungsmechanismus der Schichten einsetzen kann. Der Schichtaufbau wechselt von einer graphitischen hin zu einer diamantähnlichen Struktur. Die Schichthärten steigen hierdurch und die tribologischen Eigenschaften verbessern sich.

Anhang

Tabelle 7: Atom- und Zustandszuordnung der intensivsten OES-Signale

λ [nm]		λ [nm]		λ [nm]		λ [nm]	
866,35		772,76	ArI FeII	521,13	Fel CrI	386,19	Fel
852,29	ArI FeII	763,64	ArI	438,46	ArII Fel CrI	382,52	ArII Fel
841,14	ArI FeII	751,63	ArI FeII	435,22	ArII Fel FeII CrI	374,82	ArII Fel FeII
842,65	ArI	750,68	ArI	429,09	Fel CrI	373,71	ArII Fel
826,57	ArI	738,59	ArI NiI	427,64	ArII Fel CrI	372,24	ArII Fel NiI
826,57	ArI	727,40	ArI	425,84	ArII Fel CrI	358,24	ArII Fel
811,88	ArI	706,77	ArI	404,80	ArII Fel	344,18	Fel FeII
801,71	ArI	696,71	ArI	393,13	ArII Fel CrI	302,01	Fel CrI NiI
794,90	ArI	656,66	FeII	388,75	Fel CrI		

Tabelle 8: Erwartete Argonlinien von optischer Emissionsspektroskopie im Wellenlängenbereich 300 nm - 500 nm

λ [nm]		Rev.		λ [nm]		Rev.
440,09	ArII	[Foe05] [Qay03] [Sis09]		426,63	ArI	[Bog98] [Foe05] [Qay03]
437,96	ArII	[Foe05] [Sis09]		425,94	ArI	[Bog98] [Foe05] [Sis09]
437,59	ArII	[Foe05] [Qay03] [Sis09]		425,12	ArI	[Bog98][Foe05]
437,07	ArII	[Foe05]		419,07		[Bog98] [Sis09]
434,80	ArII	[Foe05] [Sis09]		419,83	ArI	[Bog98] [Qay03] [Sis09]
434,52	ArI	[Bog98] [Cze04] [Foe05]		418,19	ArI	[Bog98] [Qay03] [Sis09]
433,53	ArI	[Bog98]		416,42		[Bog98] [Qay03] [Sis09]
433,36	ArI	[Bog98] [Foe05] [Qay03]		415,86		[Bog98] [Cze04] [Sis09]
430,36	ArI	[Bog98] [Foe05]		404,60		[Bog98]
430,01	ArI	[Bog98] [Foe05] [Qay03]		404,44		[Bog98]
427,22	ArI	[Bog98] [Foe05] [Sis09]				

Tabelle 9: Typische Linien von Kohlenwasserstoffplasmen

	λ [nm]	Rev.		λ [nm]	Rev.
CH	314	[You18] [Kok89][Gom93]	H γ	434,1	[Kok89] [Gom93] [Cla96]
CH	387,1	[Kok89]	H $_2$	463,4	[Kok89] [Gom93] [Cla96]
CH	390	[Gom93] [Cla96]	H $_2$	602,1	[Ma09] [Cla96] [Ano18]
CH	431,5	[You18] [Ma09] [Lin14] [Kok89] [Cla96] [Ano18]	H $_2$	462,7	[Kok89]
CH $^+$	360	[Gom93]	H $_2$	461,7	[Kok89]
CH $^+$	400	[Gom93]	Si	391	[Kam08]
C $_2$	516	[You18] [Ma09] [Lin14] [Gom93]	SiH	386-388	[Kam08]
C $_2$	560	[Lin14]	SiH	394-396	[Kam08]
H α	465,62	[Ma09] [Lin14] [Kok89] [Gom93] [Cla96] [Ano18]	SiH	413-428	[Kam08]
H β	486,1	[Ma09] [Lin14] [Kok89] [Gom93] [Cla96] [Ano18]	SiH	399	[Kam08]

Wissenschaftliche Beiträge

[Gry18] Gryga R., Hofmann P. Yung-An Chan, Ulrich S., Mueller M. Space-resolved analysis of hollow cathode discharge in blind hole, Poster PO4082, 15th International Conference on Plasma Surface Engineering Garmisch-Partenkirchen, Germany (2018).

[Gry22] Gryga R., S. Ulrich, M. Müller: Deposition of amorphous hydrogenated carbon film in blind holes with high aspect ratio, oral speech, 32nd International conference on Diamond and Carbon Materials Lisbon Portugal (2022).

[Hof18] Hofmann, P., R. Gryga, M. Müller, S. Ulrich: Plasma simulation of hollow cathode effect in a blind hole, Poster PO4088, 15th International Conference on Plasma Surface Engineering Garmisch-Partenkirchen, Germany (2018).

[Hof22] Hofmann, P., R. Gryga, M. Müller; M. Stüber, S. Ulrich: Simulation of hollow cathode effect in a blind hole. Surface and Coating Technology 442 (2022) 128422.

[Tie20] Tiedemann D., M. Müller, R. Gryga: Ausgewählte spektroskopische Werkzeuge im Plasma-Anlagenbau bei Bosch, oral speech, International Workshop Diagnostic systems for process monitoring, Oederan Germany (2020)

Literaturverzeichnis

- [Alb10] Alberts, I.L., D.S. Barratt, A.K. Ray: Hollow cathode Effect in Cold Cathode Fluorescent Lamps: A Review, *Journal of Display Technology* 6 No.2 (2010) 52-59.
- [Ang88] Angus, J.C., F. Jansen: Dense "diamondlike" hydrocarbons as random covalent networks, *Journal of Vacuum Science and Technology* 6 (1988) 1778-1782.
- [Ang91] Angus, J.C., Y. Wang: Diamond-like hydrocarbon and carbon films, In: Clausing, R.E., Horton, L.L., Angus, J.C., Koidl, P. (eds) *Diamond and Diamond-like Films and Coatings*. NATO ASI Series 266. Springer, Boston, MA (1991).
- [Ano18] Anooshehpour, F., S. Turgeon, M. Cloutier, D. Mantovani, G. Laroche: Optical emission spectroscopy as a process-monitoring tool in plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous carbon coatings – multivariate statistical modelling, *Thin Solid Films* 649 (2018) 106-114.
- [Arz72] Arzimowitsch, L.A.: *Elementrare Plasmaphysik*, Akademie-Verlag Berlin (1972).
- [Bab00] Baba K, R. Hatada: Ion implantation into inner wall surface of a 1-m-long steel tube by plasma source ion implantation, *Surface and Coating Technology* 128-129 (2000) 112-115.
- [Bab02] Baba K, R. Hatada: Ion implantation into inner wall surface of millimeter size diameter steel tube by plasma source ion implantation, *Surface and Coating Technology* 158-159 (2002) 741-743.
- [Bab03] Baba K, R. Hatada: Deposition of diamond-like carbon films on inner wall of sub-millimeter diameter steel tube by plasma source ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 206 (2003) 704-707.
- [Bab09] Baba K, R. Hatada, S. Flege, W. Ensinger: Deposition of silicon-containing diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Surface and Coating Technology* 203 (2009) 2747-2750.
- [Bab11] Baba K, R. Hatada, S. Flege, W. Ensinger: Deposition of Diamond-Like Carbon Films on Inner Wall Surfaces of Millimeter-Size-Diameter Steel Tubes by Plasma Source Ion Implantation, *IEEE Transaction on Plasma Science* 39 No.11 (2011) 3140-3143.
- [Bab14] Baba, K., R.Hatada, S. Flege, W. Ensinger: DLC coating of interior surface of steel tubes by low energy plasma source ion implantation and deposition, *Applied Surface Science* 310 (2014) 262-265.
- [Bag00] Baglin, V., J. Bojko, O. Gröbner, B. Henrist, N. Hilleret, C. Scheuerlein, M. Taborelli: The secondary electron yield of technical materials and its variation with surface treatments, *Proceedings of EPAC* (2000) 217-221.
- [Bag02] Bager, N., A. Bogaerts, R. Gijbels: Hybrid model for cylindrical hollow cathode glow discharge and comparison with experiments, *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy* 57 No.2 (2002) 311-326.
- [Bag05] Bager, N.: *Numerical Modeling of a Hollow Cathode Discharge*, Dissertation, Universiteit Antwerpen Belgium, Faculteit Wetenschappen Department Scheikunde (2005).
- [Bar97] Bárdoš, L., H. Barankova, S. Berg: Thin film processing by radio frequency hollow cathodes, *Surface and Coating Technology* 97 No.1-3 (1997) 723-728.
- [Bas96] Basner, R., R. Foest, M. Schmidt, F. Sigenege, P. Kurunczi, K. Becker, H. Deutsch: Electron impact ionization of tetramethylsilane (TMS), *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 153 (1996) 65-78.
- [Bau04] Bauer, M.: *Bestimmung der Wachstumsprecursoren für amorphe Kohlenwasserstoffschichten in gepulsten Methanplasmen*, IPP-Report 9/135 Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching (2004).
- [Bau17] Bauch J., R. Rosenkranz: *physikalische Werkstoffdiagnostik*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg (2017).
- [Beh07] Behrisch, R., W. Eckstein: *Sputtering by Particle Bombardment, Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*, Topics in Applied Physics 110, Springer Verlag Berlin, Heidelberg (2007)
- [Ben97] Benda, M.: Plasma nitriding combined with a hollow cathode discharge suttering at high pressures, *Journal of Vacuum Science and Technology* 15 (1997) 2636-2643.
- [Ben19] Benkenstein, A.: *Die besonderen Bedingungen der Abscheidung von diamantähnlichen Kohlenstoffschichten in Hohlkathodenanordnungen mit hohen Aspektverhältnissen*, Dissertation Technische Universität Ilmenau, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik (2019).

- [Bew09] Bewilogua, K., G. Bräuer, A. Dietz, J. Gäbler, G. Goch, B. Karpuschewski, B. Szyszka: Surface technology for automotive engineering, *CIRP Annals – Manufacturing Technology* 58 No.2 (2009) 608-627.
- [Bew14] Bewilogua, K., D. Hofmann: History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications, *Surface and Coating Technology* 242 (2014) 214-225.
- [Bey12] Beyerer, J., F.P. Leon, C. Frese: *Automatische Sichtprüfung – Grundlagen, Methoden und Praxis der Bildgewinnung und Bildauswertung*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg (2012).
- [Bie82] Ziegler, J. F., J. P. Biersack and M. D. Ziegler: The Stopping and Range of Ions in Solids, In: Ryssel, H., Glawischnig, H. (eds) *Ion Implantation Techniques*. Springer Series in Electrophysics 10. Springer, Berlin, Heidelberg. (1982).
- [Bla10] Blasek, G., G. Bräuer: *Vakuum Plasma Technologien, Beschichtung und Modifizierung von Oberflächen Teil 1*, Eugen G. Leuze Verlag Bad Salgau (2010).
- [Bob10] Bobzin, K., N. Bagcivan, M. Ewering, N. A. Goebbels, R. Weiß, C. Warnke: Entwicklung neuer PVD-Beschichtungen, In: Hubertus M. (eds.), *Umweltverträgliche Tribosysteme, Die Vision einer umweltfreundlichen Werkzeugmaschine*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg (2010).
- [Boe95] Boeuf, J.P., L.C. Pitchford: Field reversal in the negative glow of a DC glow discharge, *Journal of Physics D: Applied Physics* 28 (1995) 2083-2088.
- [Bog98] Bogaerts, A., R. Gijbels, J. Vlcek: Modeling of glow discharge optical emission spectrometry: Calculation of the argon atomic optical emission spectrum, *Spectrochimica Acta B* (1998) 1517-1526.
- [Bor12] Bornholdt, S., J. Ye, S. Ulrich, H. Kersten: Energy fluxes in radio-frequency magnetron discharge for the deposition of superhard cubic boron nitride coatings, *Journal of Applied Physics* 112 No.12 (2012) 123301.
- [Bur99] Burdovitsin, V., E. Oks: Hollow-cathode plasma electron gun for beam generation at for a pump gas pressure, *Review of Science Instruments* 70 No.7 (1999) 2975.
- [Buu99] Buuron, A., F. Koch, M. Nothe, H. Bolt: Diagnostics and modeling of a hollow-cathode arc deposition plasma, *Surface and Coatings Technology* 116–119 (1999) 755-765.
- [Cap15] Capote, G., G.C. Mastrapa, V.J. Trava-Airoldi: Influence of acetylene precursor diluted with argon on the microstructure and the mechanical and tribological properties of a-C:H film deposited via the modified pulsed-DC PECVD method, *Surface and Coatings Technology* 284 (2015) 145-152.
- [Cas05] Casiraghi, C., A.C. Ferrari, J. Robertson: Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons, *Physical Review B* 72 (2005) 085401.
- [Cha80] Chapman, I.B.: *Glow Discharge Processes; Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons. Inc, New York (1980).
- [Cho01] Choy, K.L.: Chemical vapour deposition of coatings, *Progress in Material Science* 48 No.2 (2003) 57-170.
- [Ciu98] Ciullo, G., A.N. Sharapa, A.V. Shemyakin, L. Tecchio: Characteristics of the beams generated by a “hollow cathode” electron gun, *Review of Science Instruments* 69 No.1 (1998) 59-64.
- [Cla96] Clay, K.J., S.P. Speakman, G.A.J. Amaratunga, S.R.P. Silva: Characterization of a-C:H:N deposition of CH₄/N₂ rf plasmas using optical emission spectroscopy, *Journal of Applied Physics* 79 No.9 (1996) 7227-7233.
- [Cze04] Czerwiec, T., D.B. Graves: Mode transition in low pressure rare gas cylindrical ICP discharge studied by optical emission spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 No.20 (2004) 2827-2840.
- [Dev15] Devia D. M., L.V. Rodriguez-Restrepo and E. Restrepo-Parra: Methods employed in Optical Emission Spectroscopy Analysis: A Review, *Ingenieria y ciencia* 11 No.21 (2015) 239-267.
- [DIN1326] DIN 1326-1:1991-10: Plasmen; *Physikalische Grundlagen*, Beuth-Verlag Berlin (1991).
- [Don08] Donnet, C. und A. Erdemir: *Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and applications*, Springer Science + Business Media New York (2008).
- [Dud04] Dudnikov, V., J.P. Farrell: Compact surface plasma source for heavy negative ion production, *Review of Scientific Instruments* 75 No.5 (2004) 1732-1734.
- [Eck93] Eckstein, W., C. Garcia-Rosales, J. Roth, W. Ottenberger: *Sputtering data*, IPP-Report 9/82 Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching (1993).
- [Eic93] Eichhorn, H., K.H. Schoenbach, T. Tessnow: Pschen’s law for hollow cathode discharge, *Applied Physics Letters* 63 No.18 (1993) 2481-2483.

- [Ens96] Ensinger W.: Ion-beam sputter coating of tantalum tube inner walls for protection against hydrogen embrittlement, *Surface and Coatings Technology* 84 No.1-3 (1996) 434-438.
- [Ens01] Ensinger W., K. Volz, B. Enders: Inner wall coating of cylinders by plasma immersion ion implantation for corrosion protection, *Surface and Coatings Technology* 136 No.1-3 (2001) 202-206.
- [Ens02] Ensinger W., O. Lensch, T. Kraus, C. Sundermann, B. Enders: Coating the inner walls of metal tubes with carbon films by physical vapor deposition at low temperature, *Surface and Coatings Technology* 150 No.2-3 (2002) 227-231.
- [Ens04] Ensinger W.: Ion beam sputter coatings of three-dimensional objects: rings, cylinders and tubes, *Surface and Coating Technology* 177-178 (2004) 264-270.
- [Fed02] Fedosenko G.: Plasmaunterstützte Abscheidung diamantähnlicher Schichten für medizinische Anwendungen: Plasmawerkzeuge und Mechanismen, Dissertation Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal, Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik (2002).
- [Fer00] Ferrari, A.C., J. Robertson: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B* 61 No.20 (2000) 14095-14107.
- [Fer00] Ferrari C., A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, and J. Robertson: Density, sp^3 fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy, *Physical Review B* 62 No.16 (2000) 11089-11103.
- [Fer02] Ferrari, A.C.: Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy, *Diamond and Related Materials* 11 No.3-6 (2002) 1053-1061.
- [Foe05] Förster, S., C. Mohr, W. Viöl: Investigations of an atmospheric pressure plasma jet by optical emission spectroscopy, *Surface and Coatings Technology* 200 No.1-4 (2005) 827-830.
- [Fra09] Franz, G.: *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg (2009).
- [Fre95] Frey, H.: Grundlagen der Plasmaphysik. In: Frey, H.: *Vakuum-Beschichtung 1, Plasmaphysik-Plasmadiagnostik-Analytik*, VDI Verlag Düsseldorf (1995).
- [Fuj93] Fujiyama, H., H. Kawasaki, T. Fujiyama, S. Takagi: Sputter coating on high speed steel tube using a hybrid plasma produced by coaxial ECR and magnetron discharges, *Surface and Coatings Technology* 59 No.1-3 (1993) 140-143.
- [Fuj98] Fujiyama, H., Y. Tokitu, Y. Uchikawa, K. Kuwahara, K. Miyake, K. Kuwahara, A. Doi: Ceramics inner coatings of narrow tubes by a coaxial magnetron pulsed plasma, *Surface and Coatings Technology* 98 No.1-3 (1998) 1467-1472.
- [Fuj00] Fujiyama, H.: Inner coating of long-narrow tube by plasma sputtering, *Surface and Coatings Technology* 131 No.1-3 (2000) 278-283.
- [Gav11] Gavrilov, N.V., A.I. Men'shakov: A source of broad electron beams with a self-heated hollow cathode for plasma nitriding of stainless steel, *Instruments and Experimental Techniques* 54 No.5 (2011) 732-739.
- [Gil77] Gill, P. C. Webb: Electron energy distributions in the negative glow and their relevance to hollow cathode lasers, *Journal of Physics D: Applied Physics* 10 No.3 (1977) 299-301.
- [Goe07] Goebel, D.M., K.K. Jameson, I. Katz, I.G. Mikellides: Potential fluctuations and energetic ion production in hollow cathode discharges, *Physics of Plasmas* 14 No.10 (2007) 103508.
- [Goe08] Goebel, D.M., I. Katz, *Fundamentals of Electric Propulsion: Ion and Hall Thrusters*, John Wiley & Sons Inc. New Jersey (2008).
- [Gök15] Göken, M.: Nanoindentierungsprüfung, In: H. Biermann, L. Krüger (eds), *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*, Wiley-VHC Verlag Weinheim (2015).
- [Gom93] Gomez-Aleixandre, C., O. Sanchez, A. Castro, J.M. Albella: Optical emission characterization of CH_4+H_2 discharges for diamond deposition, *Journal of Applied Physics* 74 No.6 (1993) 3752-3757.
- [Gry18] Gryga R., Hofmann P. Yung-An Chan, Ulrich S., Mueller M. Space-resolved analysis of hollow cathode discharge in blind hole, Poster PO4082, 15th International Conference on Plasma Surface Engineering Garmisch-Partenkirchen, Germany (2018).
- [Gus10] Gushnets, V.I., A.S. Bugaev, E.M. Oks, P.M. Schanin, A.A. Goncharov: Self-heated hollow cathode discharge system for charged particle source and plasma generators, *Review of Scientific Instruments* 81 No.2 (2010) 02B305.

- [Hag08] Hagedorn, D., F. Löffler, R. Meeß: Magnetron sputter process for inner cylinder coatings, *Surface and Coatings Technology* 203 No.5-7 (2008) 632-637.
- [Has87] Hashiguchi, S., M. Hasikini: Theory of the Hollow Cathode Glow Discharge, *Japanese Journal of Applied Physics* 29 No.2 (1987) 271-280.
- [Hat14] Hatada, R., S. Flege, A. Bobrich, W. Ensinger, C. Dietz, K. Baba, T. Sawase, T. Watamoto, T. Matsutani: Preparation of Ag-containing diamond-like carbon films on the interior surface of tubes by a combined method of plasma source ion implantation and DC sputtering, *Applied Surface Science* 310 (2014) 257-261.
- [Hof13] Hofmann D., S. Kunkel, K. Bewilogua, R. Wittorf: From DLC to Si-DLC based layer systems with optimized properties for tribological applications, *Surface and Coating Technology* 215 (2013) 357-363.
- [Hof14] Hoffmann, D., M. Müller, D. Petkow, G. Herdrich, S. Lein: Experimental investigation of a capacitive blind hollow cathode discharge with central gas injection, *Plasma Source Science and Technology* 23 No.6 (2014) 065023.
- [Hof16] Hoffmann, D.: Innenbeschichtungsverfahren für feine Sacklochgeometrien mit Hilfe des Hohlkathodeneffekts, Dissertation Universität Stuttgart, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie (2016).
- [Hof18] Hofmann, P., R. Gryga, M. Müller, S. Ulrich: Plasma simulation of hollow cathode effect in a blind hole, Poster PO4088, 15th International Conference on Plasma Surface Engineering Garmisch-Partenkirchen, Germany (2018).
- [Hof22] Hofmann, P., R. Gryga, M. Müller; M. Stüber, S. Ulrich: Simulation of hollow cathode effect in a blind hole. *Surface and Coating Technology* 442 (2022) 128422.
- [Hop03] Hopf, C., A. von Keudell, W. Jacob: The influence of hydrogen ion bombardment on plasma-assisted hydrocarbon film growth, *Diamond and Related Materials* 12 No.2 (2003) 85-89.
- [Hop08] Hopf, C., M. Schlüter, T. Schwarz-Selinger, U. von Toussaint, W. Jacob: Chemical sputtering of carbon films by simultaneous irradiation with argon ions and molecular oxygen, *New Journal of Physics* 10 (2008) 093022.
- [Hyt93] Hytry, R., W. Möller, R. Wilhelm, A. von Keudell: Moving-coil waveguide discharge for inner coating of metal tubes, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 11 No.5 (1993) 2508-2517.
- [Hyt94] Hytry, R., W. Möller, R. Wilhelm: Running waveguide discharge for inner coating of metal tubes, *Applied Physics Letter* 64 No.25 (1994) 3401-3403.
- [Hyt95] Hytry, R., W. Möller, R. Wilhelm: Running discharge for PECVD inner coating of metal tubes, *Surface and Coatings Technology* 74-75 Part 1 (1995) 43-48.
- [Kam08] Kampas, F.J., R.W. Griffith: Optical emission Spectroscopy: Toward the identification of species in the plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon alloys, *Solar Cells* 2 No.4 (1980) 385-400.
- [Kau13] Kaufmann, M.: *Plasmaphysik und Fusionsforschung*, B.G. Teubner Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden (2013).
- [Kaw91] Kawasaki, H., T. Nakashima, H. Fujiyama: High speed inner coating using magnetron hollow-cathode discharge in a magnetic field, *Materials Science and Engineering A* 140 (1991) 682-686.
- [Keu96] von Keudell, A.: Wachstumsmechanismen bei der plasmaunterstützten Abscheidung von Kohlenwasserstoffschichten, eine in situ Ellipsometriestudie, IPP-Report 9/110 Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching (1996).
- [Keu02] von Keudell, A., M. Meier, C. Hopf: Growth mechanism of amorphous hydrogenated carbon, *Diamond and Related Materials* 11 No.3-6 (2002) 969-975.
- [Koh75] Kohsiek, W.: Measurement of the electron temperature and density of a helium plasma produced by a hollow cathode arc discharge, *Plasma Physics* 17 No.12 (1975) 1083.
- [Kok89] Kokubo, T., F. Tochikubo, T. Makabe: Diagnostics of low-frequency CH₄ and H₂ discharge by optical emission spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics* 22 No.9 (1989) 1281-1287.
- [Kol08] van der Kolk, G.J.: Wear Resistance of Amorphous DLC and Metal Coating DLC in Industrial Applications, In: C. Donnet, A. Erdemir (eds), *Tribology of Diamond-Like Carbon Films, Fundamentals and Applications*, Springer Science + Business Media New York (2008).
- [Kom75] Komiya, S., K. Tsuruoka: Thermal input to substrate during deposition by hollow-cathode discharge, *Journal of Vacuum Science and Technology* 12 No.1 (1975) 589-592.

- [Kom76] Komiya, S., K. Tsuruoka: Physical vapor deposition of thick Cr and its carbide and nitride films by hollow-cathode discharge, *Journal of Vacuum Science and Technology* 13 No.1 (1976) 520-524.
- [Kou13] Kousaka, H., K. Mori, N. Umehara, N. Tamura, T. Shindo: Internal DLC coating of narrow metal tubes using high-density near plasma sustained by microwaves propagating along plasma-sheath interfaces, *Surface and Coatings Technology* 229 (2013) 65-70.
- [Kov01] Kovaleski, S.D., M.Patterson, G.Soulas, T.Sarver-Verhey: A Review of Testing of Hollow Cathodes for the International Space Station Plasma Contactor, IEPC-01-271, 27th International Electric Propulsion Conference Pasadena, California (USA) (2001).
- [Kra03] Kraus, T., J. Keckes, J.K.N. Lindner, W. Ensinger, B. Stritzker: Coating The Inner Walls Of Tubes With TiN Films By Reactive Sputtering, CP680, 17th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry Denton, Texas (USA) (2003).
- [Lid61] Lidseky, L.M., S.D. Rothleder, D.J. Rose, S. Yoshikawa: Highly Ionized Hollow Cathode Discharge, *Journal of Applied Physics* 33 No.8 (1962) 2490-2497.
- [Lie05] Liebermann, M.A. und A.J. Lichtenberg: Principles of plasma discharges and materials processing, John Wiley & Sons, New Jersey (2005).
- [Lif90] Lifshitz Y, Kasi S, Rabalais, W. Eckstein: Subplantation model for film growth from hyperthermal species, *Physical Review B* 41 No.15 (1990) 10468.
- [Lin14] Linnik, S.A., A.V. Gaydaychuk: Application of optical emission spectroscopy for the determination of optimal CVD diamond growth parameters in abnormal glow discharge, *Vacuum* 103 (2014) 28-32.
- [Lis92] Lister, G.G.: Low-pressure gas discharge modelling, *Journal of Physics D: Applied Physics* 25 No.2 (1992) 1649.
- [Loe04] Loeffler, F., C. Siewert: Homogeneous coatings inside cylinders, *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004) 355-359.
- [Lom39] Lompe, A., R. Seeling, E. Wolter: Untersuchung an Hohlkathoden, *Annalen der Physik* 428 No.1 (1939) 9-37.
- [Lus08] Lusk, D., M. Gore, W. Boardman, T. Casserly, K. Boinapally, M. Oppus, D. Upadhyaya, A. Dufhope, M. Gupta, Y. Cao, S. Lapp: Thick DLC films deposited by PECVD on the internal surface of cylindrical substrates, *Diamond and Related Materials* 17 No.7-10 (2008) 1613-1621.
- [Lus09] Lusk, D., M. Gore, B. Boardmann, D. Upadhyaya, T. Casserly, M. Oppus: A high corrosion and wear resistant interior surface coating for use in oilfield applications, *Advanced Materials Research* 83-86 (2009) 592-600.
- [Ma09] Ma, J., M.N.R. Ashfold, Y.A. Mankelevich: Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH₄/Ar/H₂ plasmas used for diamond chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics* 105 No.4 (2009) 043302.
- [Mah01] Maharizi, M., N. Croitoru, A. Seidman: Study of the influence of Ar on the formation of diamond-like bonds in films obtained from CH₄ + Ar, RF plasma deposition, *Journal of Non-Crystalline Solids* 289 No.1-3 (2001) 221-227.
- [Mal97] Malik, S.M., R.P. Fetherston, J.R. Conrad: Development of an energetic ion assisted mixing and deposition process for TiN_x and diamondlike carbon films, using a co-axial geometry in plasma source ion implantation, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 15 (1997) 2875-2879.
- [Man96] Mantzais, N., E.Gogolides: Surface and plasma simulation of deposition processes: CH₄ plasma for growth of diamondlike carbon, *Journal of Applied Physics* 79 No.7 (1996) 3718-3729.
- [Mar97] De Martino, C., G. Fusco, G. Mina, A. Tagliaferro, L. Vanzetti, L. Calliari, M. Anderle: Improvement of mechanical properties of a-C:H by silicon addition, *Diamond and Related Materials* 6 No.5-7 (1997) 559-563.
- [Mar19] Mariano, S.F.M., M. Ueda: Hollow cathode effect observed in magnetically confined plasmas using for deposition of DLC films via PIII&D in tubes, *Applied Surface Science* 465 (2019) 824-832.
- [Mat13] Matsui, R., K. Mori, H. Kousaka, N. Umehara: Observation of source gas depletion in narrow metal tube during internal diamond-like carbon coating with microwaves, *Diamond and Related Materials* 31 (2013) 72-80.
- [Meh78] Mehs, D.M., T.M. Niemczyk: Measurement of Electron Temperatures in the Hollow Cathode Discharge, *Applied Spectroscopy* 32 No.3 (1978) 269-272.

- [Mey80] Meyerson, B., F.W Smith: Electrical and optical properties of hydrogenated amorphous carbon films, *Journal of Non-Crystalline Solids* 35-36 Part 1 (1980) 435-440.
- [Mih10] Mihailova, D.B.: Sputtering hollow cathode discharges deigned fir laser applications: experiments and theory, Dissertation Technische Universiteit Eindhoven (2010).
- [Mil88] Miller, D.R.: Free Jet Sources, In: Scoles G. (eds): *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press New York, Oxford (1988).
- [Miy02] Miyagawa, S., S. Nakao, M. ikeyama, Y. Miyagawa: Deposition of diamond-like carbon films using plasma based ion implantation with bipolar pulses, *Surface and Coatings Technology* 156 No.1-3 (2002) 322-327.
- [Moe93] Möller, W.: Plasma and Surface Modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas, *Applied Physics A* 56 (1993) 527-546.
- [Mor98] Morisaki, E., H. Fujiyama: Development of a transported coaxial ECR plasma source for inner coating of metallic tubes, *Surface and Coatings Technology* 98 No.1-3 (1998) 834-838.
- [Mor98] Morgner, H., M. Neumann, S. Straach, M. Krug: The hollow cathode: a high-performance tool for plasma-activated deposition, *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998) 513-519.
- [Muh15] Muhl, S., A. Pérez: The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review, *Thin Solid Films* 579 (2015) 175-198.
- [Ney06] Neyts, E., A. Bogaerts: Effect of hydrogen on the growth on thin hydrogenated amorphous carbon films from thermal energy radicals, *Applied Physics Letters* 88 No.14 (2006) 141922.
- [Nik14] Nikolov K., K. Köster, P. Kaestner, G. Bräuer, C.P. Klages: Strip hollow cathode method for plasma thermochemical treatment for surface modification of thin metal strips: Plasma nitriding of austenitic stainless steel sheets for bipolar plates, *Vacuum* 102 (2014) 31-37.
- [Nis02] Nistor, M., P. Charles, M. Ganciu, M. Lamoureux, N.B. Mandache: Electron energy distribution function in a transient open-ended hollow cathode discharge, *Plasma Sources Science and Technology* 11 No.2 (2002) 183.
- [Oks04] Oks, E.M., A. Anders, I.G. Brown: Some effects of magnetic field on a hollow cathode ion source, *Review of Scientific Instruments* 75 No.4 (2004) 1030-1033.
- [Pec98] Pecher, P.: Quantitative Bestimmung der Teilchenflüsse aus Methan-ECR-Plasma, IPP-Report 9/118 Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching (1998).
- [Pil19] Pillaca, E.J.D.M., M.A. Ramirez, J.M. Gutierrez Bernal, D.C. Lugo, V.J. Trava-Airoldi: DLC deposition inside of a long tube by using the pulsed-DC PECVD process, *Surface and Coatings Technology* 359 (2019) 55-61.
- [Pop00] Popescu, B., A. Tagliaferro, F. De Zan, E.A. Davis: Hydrogen incorporation and its structural effect on a-C:H films deposited by magnetron sputtering, *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269 Part 2 (2000) 803-807.
- [Pot09] Pothiraja, R., N. Bibinov, P. Awakowicz: Pulsed corona plasma source characterization for film deposition on the inner surface of tubes, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 495291.
- [Pot11] Pothiraja, R., N. Bibinov, P. Awakowicz: Amorphous carbon film deposition in the inner surface of tubes using atmospheric pressure pulsed filamentary plasma source, *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 No.35 (2011) 355206.
- [Qay03] Qayyum, A., M. Ikram, M. Zakaullah, A. Waheed, G. Murtaza, R. Ahmad, A. Majeed, N.A.D. Khattak, K. Mansoor, K.A. Chaudhary: Characterization of argon plasma by use of optical emission spectroscopy and Langmuir probe measurements, *International Journal of Modern Physics B* 17 No.14 (2003) 2749-2759.
- [Ras05] Rashkovan, V.M., I.A. Ponomaryova: Optical and probe measurements of the hollow cathode plasma, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 No.16 (2005) 2817-2824.
- [Rej12] Tejowski, E.D., P. M. Sr, M.D. Phills, T. Casserly: Application of DLC coating in cylinder liners for friction reduction, *SAE Technical Paper* (2012) 1-12.
- [Rob64] Roberts Jr., A.S., W.H. Bennett: Plasma Temperature Measurements for the Hollow Cathode Discharge, *Journal of Applied Physics* 35 No.12 (1964) 3434-3436.
- [Rob86] Robertson, J.: Amorphous carbon, *Advances in Physics* 35 No.4 (1986) 317-374.
- [Rob92] Robertson, J.: Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons, *Physical Review Letters* 68 (1992) 220.

- [Rob93] Robertson J.: Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon, *Diamond and Related Materials* 2 No.5-7 (1993) 984-989.
- [Rob94] Robertson J.: The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H, *Diamond and Related Materials* 3 No.4-6 (1994) 361-368.
- [Rob02] Robertson, J.: Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering: Reports* 37 No.4-6 (2002) 129-281.
- [Rob08] Robertson J.: Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications, *Physica Status Solidi* 205 No.9 (2008) 2233-2244.
- [Sal96] Salis, S.R., D.J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, D. Rodway: Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm, *Diamond and Related Materials* 5 No.6-8 (1996) 589-591.
- [San99] van de Sanden, M.C.M., M.F.A.M. van Hest, A. de Graaf, A.H.M. Smets, K.G.Y. Letourneur, M.G.H. Boogaars, D.C. Schram: Plasma chemistry of an expanding Ar/C₂H₂ plasma used for fast deposition of a-C:H, *Diamond and Related Materials* 8 No.2-5 (1999) 677-681.
- [Shr90] Shroder, R.E., R.J. Nemanich, J.T. Glass: Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy, *Physical Review B* 41 No.6 (1990) 3738-3745.
- [Sch20] Schmid, M: A Simple Sputter Yield Calculator, <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>, TU Wien; (5.4.2020).
- [Sha10] Shang, L., J.T. O, F. He: Transition of Discharge Mode of a Local Hollow Cathode Discharge, *Chinese Physics Letters* 27 No.6 (2010) 065201.
- [She13] Shen, L., L. Wang, J.J. Xu: Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel assisted with hollow cathode effect, *Surface and Coatings Technology* 228 No.1 (2013) 456-459.
- [Shi14] Shiachao, L., H. Feng, G. Qi, O. Jiting: Deposition of Diamond-Like Carbon on Inner Surface by Hollow Cathode Discharge, *Plasma Science and Technology* 16 No.1 (2014) 63-67.
- [Sis09] Sismanoglu B.N., J. Amorim, J.A. Souza-Correa, C. Oliveira, M.P. Gomes: Optical emission spectroscopy diagnostics of an atmospheric pressure direct current microplasma jet, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 No.11-12 (2009) 1287-1293.
- [Smi15] Smirnov, B. M.: *Theory of Gas Discharge Plasma: Springer Series on Atomic Optical and Plasma Physics* 84, Springer International Publishing Switzerland (2015).
- [Söd08] Söderström, D.: *Modelling and Application of the Hollow cathode Plasma*, Dissertation University Uppsala, Faculty of Science and Technology (2008).
- [Sto01] Stockhausen, G., M. Kock: Proof and analysis of the pendulum motion of beam electrons in a hollow cathode discharge, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 No.11 (2001) 1683.
- [Str11] Stroth, U.: *Plasmaphysik, Phänomene Grundlagen Anwendungen*, Vieweg +Teubner Verlag Wiesbaden (2011).
- [Sug16] Sugiyama, K., K. Schmid, W. Jacob: Sputtering of iron, chromium and tungsten by energetic deuterium, *Nuclear Materials and Energy* 8 (2016) 1-7.
- [Sun96] Sun, M., S. Yang, B. Li: New method of tubular material inner surface modification by plasma source ion implantation, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 14, (1996) 367-369.
- [Tan83] Tanaka, S., M. Akiba, H. Horiike, Y. Okumura, Y. Ohara: Effect of magnetic field on the characteristics of a hollow cathode ion source, *Review of Scientific Instruments* 54 No.9 (1983) 1104-1112.
- [Tam91] Tamor, M.A., W.C. Vassell, K.R. Carduner: Atomic constraint in hydrogenated "diamond-like" carbon, *Applied Physics Letters*. 58 No.6 (1991) 592-594.
- [Tam94] Tamor, M.A., W.C. Vassell: Raman "fingerprinting" of amorphous carbon films, *Journal of Applied Physics* 76 No.6 (1994) 3823-3830.
- [Tas07] Tashiro, S., M. Tanaka, M. Nakatani, K. Tani, M. Furubayashi: Numerical analysis of energy source properties of hollow cathode arc, *Surface and Coatings Technology* 102 No.9-11 (2007) 5431-5434.
- [Tia10] Tian, X.B., H.F. Jiang, C.Z. Gong, S.Q. Yang, R.K.Y. Fu, P. K. Shu: DLC deposition inside tubes using hollow cathode discharge plasma immersion ion implantation and deposition, *Surface and Coatings Technology* 204 No.18-19 (2010) 2909-2912.

- [Tic09] Tichý, M., Z. Hubička, M. Šícha, M. Čada, J. Olejníček, O. Churpita, L. Jastrabík, P. Virostko, P. Adámek, P. Kudrna, S. Leshkov, M. Chichina, Š. Kment: Langmuir Probe Measurements of Spatial Plasma Profiles and Temporal Dependences in a DC-Energized Hollow-Cathode Plasma Jet System, *Journal of Plasma Fusion Research SERIES 8* (2009) 1277-1282.
- [Tra09] Trava-Airoldi, V.J., G. Capote, L.F. Bonetti, J. Fernandes, E. Blando, R. Hübler, P.A. Radi, L.V. Santos, E.J. Corat: Deposition of Hard and Adherent Diamond-Like Carbon Films Inside Steel Tubes Using a Pulsed-DC Discharge, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology 9* No.6 (2009) 3891-3897.
- [Tre05] Treutler, C.P.O.: Industrial use of plasma-deposition coatings for components of automotive fuel injection systems, *Surface and Coatings Technology 200* No.5-6 (2005) 1969-1975.
- [Tur05] Turek, M., A. Drożdźiel, K. Pyszniak, J. Sielanko: Extraction of the ion beam from hollow cathode ion source. Experiments and computer simulation, *Vacuum 78* No.2-4 (2005) 649-654.
- [Tur11] Turek, M., A. Drożdźiel, K. Pyszniak, S. Prucnal: Compact hollow cathode ion source with an internal evaporator, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 654* No.1 (2011) 57-62.
- [Ued17] Ueda, M., C. Silva, N.M. Santos, G.B. Souza: Plasma immersion ion implantation (and deposition) inside metallic tubes of different dimensions and configurations, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 409* (2017) 202-208.
- [Ued18] Ueda, M., C. Silva, A.R. Marcondes, H. Reuther, G.B. Souza: Recent experiments on plasma immersion ion implantation (and deposition) using discharges inside metal tubes, *Surface and Coatings Technology 355* (2018) 98-110.
- [VDI2840] Richtlinie VDI 2840: Kohlenstoffsichten, Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften, Verein Deutscher Ingenieure VDI Düsseldorf (2012).
- [Vel83] Veldhuizen, van E.M.: The hollow cathode glow discharge analyzed by optogalvanic and other studies, Dissertation Technische Hogeschool Eindhoven (1983).
- [Wac09] Wachtendorf, C.: Entwicklung einer Plasmaquelle zur lokalen Beschichtung von Innen- und Außenflächen und deren experimentelle und numerische Charakterisierung, Dissertation Ruhr-Universität Bochum, Der Andere Verlag (2009).
- [Wad80] Wada, N., P.J. Gaczi, A. Solin: "Diamond-like" 3-fold coordinated amorphous carbon, *Journal of Non-Crystalline Solids 35-36 Part 1* (1980) 543-548.
- [Wal06] Walton, S., D. Leonhardt, R. Fernsler: Hollow Cathode Produced Electron Beams for Plasma Generation: Cathode Operation in Gas Mixtures, NRL/MR6750-06-8992, US Naval Research Laboratory Washington NRL/MR (2006) 1-17.
- [Wan06] Wang, Y., L. Wang, Y. Yu, K. Mu, X. Wang: DLC Film Fabrication on the Inner Surface of a Cylinder by Carbon Ion Implantation, *IDEE Transactions on Plasma Science 34* No.4 (2006) 1116-1120.
- [Wan08] Wang, L., L. Huang, Y. Wang, Z. Xie, X. Wang: Duplex diamond-like carbon film fabricated on 2Cr13 martensite stainless steel using inner surface ion implantation and deposition, *Surface and Coatings Technology 202* No.14 (2008) 3391-3395.
- [Wei04] Wei, R., C. Rincon, T. L. Booker, J.H. Arps: Magnetic field enhanced plasma (MFEP) deposition of inner surfaces of tubes, *Surface and Coatings Technology 188-189* (2004) 691-696.
- [Wei17] Weiland, S., W. Xiuting, Z. Wei, W. Zhigang, D. Chuanhe, L. Shuai: Development and Applications of Diamond-Like Carbon, *Applied Mechanics and Materials*, Trans Tech Publications Ltd. 864 (2017) 14-24.
- [Wen10] Wen, X.Q., J. Wang: Deposition of diamond-like carbon films on the inner surface of narrow stainless steel tubes, *Vacuum 85* No.1 (2010) 34-38.
- [Wil74] Williams, D.G.: Vacuum coating with a hollow cathode source, *Journal of Vacuum Science and Technology 11* No.1 (1974) 374-376.
- [Win92] Winters, H.F., J.W. Coburn: Surface science aspects of etching reactions, *Surface Science Reports 14* No.4-6 (1992) 162-269.
- [Xu15] Xu, Y., L.H. Li, P.K. Chu: Deposition of Diamond-Like Carbon Film on Interior Surface of Long and Slender Quartz Glass Tube by Enhanced Glow Discharge Plasma Immersion Ion Implantation, *Surface and Coatings Technology 265* (2015) 218-221.

- [Xu17] Xu, Y., L. Li, S., Luo, Q. Lu, J. Gu, N. Lei, C. Huo: Self-enhanced plasma discharge effect in the deposition of diamond-like carbon films on the inner surface of slender tube, *Applied Surface Science* 393 (2017) 467-473.
- [Yan04] Yang, X.D., T. Saito, Y. Nakamura, Y. Kondo, N. Ohtake: Mechanical properties of DLC films prepared inside of micro-holes by pulse plasma CVD, *Diamond and Related Materials* 13 No.11-12 (2004) 1984-1988.
- [You18] Yousfi, H., S. Abdelli-Messaci, O. Ouamerali, A. Dekhira: A comparative study of carbon plasma emission in methane and argon atmospheres, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 142 (2018) 97-107.
- [Zim12] Zimmermann B., F. Fietzke, H. Klostermann, J. Lehmann, F. Munnik, W. Möller: High rate deposition of amorphous hydrogenated carbon films by hollow cathode arc PECVD, *Surface and Coating Technology* 212 (2012) 67-71.
- [Zhe03] Zhechev, D., V.I. Zhemenuk, S. Tileva, G.V. Mishinsky, N. Pyrvanova: A hollow cathode discharge modification as a source of sputtered atoms and their ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 204 (2003) 387-391.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Paschen-Kurve einer eindimensionalen Hohlkathodenentladung und einer Glimmentladung in Helium [Eic93]	6
Abbildung 2: Aufbau zur Erzeugung eines Gleichspannungsentladung in einem Glaszylinder (nach [Str1 Abb. 9.2])	7
Abbildung 3: Schematische Verläufe von Ladungsträgerdichten unterschiedlicher Plasmarandschichten (nach [Bla10 S.59])	9
Abbildung 4: Kalkulierte mittlere freie Weglängen und Plasmarandschichtdicken für eine Spannung von 280 V, T_e von 0,9 eV und einem angenommenen Ionisationsgrad von 2% bei unterschiedlichem Druck. In diesem Druckbereich ist die mittlere freie Weglänge kleiner als die Plasmarandschichtdicken, was auf eine Stoßbestimmte Randschicht hindeutet-.....	10
Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Abscheidung von Schichten mittels plasmaunterstützter Gasphasenabscheidung	11
Abbildung 6: sp^3 , sp^2 und sp^1 Hybridisierung (aus [Rob02 Abb.1]).....	14
Abbildung 7: Übersicht der Kohlenstoffschichten in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt und vom Verhältnis der sp^2 - sp^3 -Hybridisierung der C-C-Bindungen (nach [VDI2840 Abb.5]).....	15
Abbildung 8: Schichtwachstumsporzesse bei der Deposition von amorphen Kohlenstoffschichten (nach [Keu02][Rob93][Rob94])	16
Abbildung 9: Entladungsstrom-Spannungskennlinie einer Glimm- (Bild 1 und 2) und Hohlkathodenentladung (Bild 3 und 4) bei einem Argongasfluss von 200 sccm in einer Sacklochgeometrie und mit einer einer Kapillarenposition - 4 mm außerhalb des Sacklochs.	18
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Prozesse in der Hohlkathodenentladung	19
Abbildung 11: Schematische Abbildung des Übergangs von der Glimmentladung zur Hohlkathodenentladung in einer zylindrischen Hohlkathode (nach [Muh15 S.185])	20
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung, gegliedert in Anlagentechnik, Plasmauntersuchungen und Beschichtung. (HEK: Hohlkathodenentladung)	29
Abbildung 13: Wirkprinzip der Reflektometrie an teiltransparenten Schichten. Im experimentellen Aufbau ist $\alpha = 0^\circ$. Zur Verbesserung des Verständnisses wurde die Darstellung angepasst.....	31
Abbildung 14: Funktionsweise der Indentationsmesstechnik zur Bestimmung der Härte von dünnen Schichten	32
Abbildung 15: Raman-Spektrum einer amorphen Kohlenstoffschicht	33
Abbildung 16: Aufbau zur Messung des optischen Emissionsspektrums	36
Abbildung 17: Verwendete Systematik zur Konzeptionierung.....	38
Abbildung 18: Schematischer Aufbau der Innenbeschichtungsanlage	39
Abbildung 19: Aufbau der Innenbeschichtungsanlage	40
Abbildung 20: Schnittbild des Aufbaus der Kapillarenhalterungen und der Gasverteilung	41
Abbildung 21: Aufbau der Bauteilhalterung	42
Abbildung 22: Modellgeometrie der Hohlkathoden; links: Aufbau der Hohlkathode, 1:Prüfkörper, 2:Rohr, 3:Abschlusscheibe mit einer 40° konischen Vertiefung; rechts: Position der Kapillare zur Modellgeometrie an einer Kapillarenposition 15 mm; Modellgeometrie wird in der Probenhalterung positioniert und gehalten.	43
Abbildung 23: Spannungssignal des Pinnacle Plus (5 kW) bei Spannungen von -140 V bis -280 V	44

Abbildung 24: Staudruckmessung in Abhängigkeit vom Gasfluss bei unterschiedlichen Kapillarpositionen.....	45
Abbildung 25: Entladungsstrom-Spannungskennlinie von einzeln und simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen bei einem Argongasfluss von 200 sccm/HK und der Kapillarenposition -4 mm	47
Abbildung 26: Darstellung der Entladungsstroms über die Zeit bei der Plasmazündung von einzeln und 4-fach simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen mit einem Argongasfluss von 200 sccm und einer Zündspannung von -280 V	48
Abbildung 27: Entladungsstrom-Zeitkennlinien von simultan betriebenen Hohlkathodenentladung bei -280 V und unterschiedlichen Puls-Pause-Dauern; a) 0,4 μ s b) 0,8 μ s c) 1,2 μ s d) 1,6 μ s.....	49
Abbildung 28: Entladungsstromkennlinien bei -280 V und veränderter Kapillarenposition und a) simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen, bzw. b) einzeln betriebenen Hohlkathodenentladungen sowie kalkulierte Kennlinien.....	51
Abbildung 29 Entladungsstrom in Abhängigkeit von a) Frequenz, r_{ppd} bei konstanter mittlerer Spannung U_{mean} von - 280 V und Spannung mit einer konstanten r_{ppd} von 0,4 μ s und einer Frequenz von 200 kHz und b) von der Maximalspannung bei unterschiedlichen r_{ppd} bei konstanter mittlerer Spannung und einer Spannungsvariation bei konstanter r_{ppd} (0,4 μ s) und konstanter Frequenz (200 kHz) bei einer Kapillarenposition von -4 mm	54
Abbildung 30: Darstellung des Entladungsstroms bei -280 V in Abhängigkeit des Gasflusses bei unterschiedlichen Kapillarenpositionen (-4, 0, 10, 20 mm).....	55
Abbildung 31: Aufheiz- und Abkühlraten des Substrats bei unterschiedlichen Leistungseinträgen und einer Kapillarenposition von -4 mm	56
Abbildung 32: Energieeintrag in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Leistung bei einer Kapillarenposition von -4 mm (logarithmische Darstellung der Ordinatenachse)	57
Abbildung 33: Lichtmikroskopische Bilder nach Ionenätzen der Substratoberfläche mit einer Spannung von 280 V, einem Argongasfluss von 200 sccm und einer Dauer von 20 s bei unterschiedlichen Kapillarenpositionen (a) Kapillarenposition 20 mm b) Kapillarenposition 10 mm c) Kapillarenposition -4 mm).....	58
Abbildung 34: LSM-Oberflächenbilder von polierten Oberflächen, geätzten Oberflächen und beschichteten Oberflächen sowie ihre Oberflächenrauheit R_a und R_z	59
Abbildung 35: Ätzprofilflächen bei unterschiedlichen Energieeinträgen an der Messposition 24 mm und einer Kapillarenposition -4 mm. Das Ätzprofil wurde mit einem Laserscanning Mikroskop ermittelt.....	60
Abbildung 36: Elektrische Leistung der Hohlkathodenentladung bei unterschiedlichen Reaktanten und Reaktant-Argon-Gasflussverhältnissen an der Kapillarenposition 10 mm	61
Abbildung 37: Optisches Emissionsspektrum in der Hohlkathodenentladung mit einem Argongasfluss von 200 sccm a) bei -200 V und b) bei -280 V. Zuordnung der Spektrallinien erfolgt durch die NIST Atomic Database.....	62
Abbildung 38: Emissionsintensität bei unterschiedlichen Spannungen, einer Kapillarenposition von -4 mm und einem Argongasfluss von 200 sccm	64
Abbildung 39: Emissionsintensitäten bei unterschiedlichen Puls-Pause-Dauern, einer Kapillarenposition von -4 mm, einem Argongasfluss von 200 sccm und einer Spannung von -280 V	65
Abbildung 40: Emissionsintensität bei unterschiedlichen Argongasflüssen, einer Spannung von -200 V, einer Kapillarenposition von -4 mm und der Messposition 4	66
Abbildung 41 Emissionsintensität bei unterschiedlichen Argongasflüssen, einer Spannung von -280 V, einer Kapillarenposition von -4 mm und der Messposition 4	66
Abbildung 42: Lichtmikroskopisches Bild einer Ätzspur zur Visualisierung der Messposition bei der optischen Emissionsspektroskopie	67
Abbildung 43: Ortsspezifische Emissionsintensitäten von Glimmentladungen bei unterschiedlichen Kapillarenpositionen	68

Abbildung 44: Ortsspezifische Emissionsintensitäten von HKE bei unterschiedlichen Kapillarenpositionen	69
Abbildung 45: Spektrum von Argon Plasma bei unterschiedlichen Spannungen und unterschiedlicher	70
Abbildung 46: Emissionsspektrum von Argon und Argon-Kohlenwasserstoff-Gemisches mit 12 sccm Kohlenwasserstoff und 800 sccm Argon bei -280 V, einer Kapillarenposition von 0 mm und an der Messposition M1	72
Abbildung 47: Intensitätsverhältnis von Radikalen in Abhängigkeit der Spannung bei 1 sccm Acetylgasfluss und Kapillarenposition 0 mm	73
Abbildung 48: Intensitätsverhältnis von Radikalen zu Gasflussverhältnis unterschiedlicher Reaktanten an der Messposition 1 bei 280 V und einer Kapillarenposition von 0 mm.....	74
Abbildung 49: Lichtmikroskopische Darstellung eines beschichteten Probekörpers	76
Abbildung 50: Positionsaufgelöstes Schichtdickenprofil und SIMS-Messungen von einer amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht appliziert durch eine Hohlkathodenentladung bei einer Spannung von -280 V, einem $C_2H_2/(C_2H_2+Ar)$ Anteil von 0,005 und einer Kapillarenposition von 15 mm	77
Abbildung 51: Positionsaufgelöste Raman-Spektroskopie, Wasserstoffgehalt und Schichthärte von einer amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht appliziert durch eine Hohlkathodenentladung bei einer Spannung von -280 V, einem $C_2H_2/(C_2H_2+Ar)$ Anteil von 0,005 und einer Kapillarenposition von 15 mm	78
Abbildung 52: Schichtdicken und Schichthärten bei unterschiedlichen Kapillarenpositionen, einer Spannung von -280 V, einem Acetylgasfluss von 0,5 sccm sowie einem Argongasfluss von 150 sccm	80
Abbildung 53: Schichtdicken- und Schichthärteverläufe bei unterschiedlichen Argongasflüssen sowie einer Kapillarenposition von 10 mm, einer Spannung von -280 V und einem Acetylgasfluss von 1 sccm/HK	81
Abbildung 54 Schichtdickenprofile unterschiedlicher bei Variation des Reaktanten-Gasflussverhältnisses, einer Spannung von -280 V und einer Kapillarenposition von 10 mm	84
Abbildung 55: Schichthärteprofile unterschiedlicher Reaktanten bei Variation des Reaktanten-Gasflussverhältnisse, einer Spannung von -280 V und einer Kapillarenposition von 10 mm	85
Abbildung 56: Raman-Spektren unterschiedlicher amorpher Kohlenstoffschichten an Messposition 15 mm bei einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005, einer Kapillarenposition von 10 mm und einer Spannung von -280 V	86
Abbildung 57: Schichtdickenprofile unterschiedlicher Reaktanten bei Variation der Spannung mit einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005 und einer Kapillarenposition von 10 mm	88
Abbildung 58: Schichthärteprofile unterschiedlicher Reaktanten a) Methan b) Acetylen c) Butan d) Tetramethylsilan bei Variation der Spannung, einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005 und einer Kapillarenposition von 10 mm	89
Abbildung 59: Wasserstoffgehalt bei Variation der Spannung und einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005 an der Messposition 15 mm.....	90
Abbildung 60: Halbwertsbreite, G-Peak Position, I_D/I_G und Universalhärte von Acetylschichten in Abhängigkeit von der Spannung an der Messposition 15 mm.....	91
Abbildung 61: Depositionsraten unterschiedlicher Reaktanten in Abhängigkeit des Reaktanten-Gasflussverhältnisses bei einer Spannung von -280 V, einer Kapillarenposition von 10 mm und der Messposition 15 mm.....	93
Abbildung 62: Depositionsraten unterschiedlicher Reaktanten in Abhängigkeit der Spannung bei einem Reaktanten-Gasflussverhältnis von 0,005, einer Kapillarenposition von 10 mm und der Messposition 15 mm..	94
Abbildung 63: Schichtdicken und Schichthärten im simultanen Betrieb von vier Hohlkathodenentladungen in Abhängigkeit der Spannung bei einem Acetylen-Gasfluss-Verhältnis von 0,005, einer Kapillarenposition von 10 mm und der Messposition 15 mm.....	95

Abbildung 64: Schichtdicken und Schichthärten im simultanen Betrieb von vier Hohlkathodenentladungen in Abhängigkeit der Puls-Pause-Dauer bei einem Acetylen-Gasflussverhältnis von 0,005, einer Kapillarenposition von 10 mm und der Messposition 15 mm	96
Abbildung 65: Elektronenenergie und Elektronendichten bei einer Eindringtiefe der Kapillare von 10 mm, einem 200 sccm Argongasfluss und unterschiedlichen Spannungen.....	98
Abbildung 66: Particle-in-Cell Simulation bei einer Eindringtiefe der Kapillare von -4 mm und 10 mm [Gry18]	99
Abbildung 67: Struktur eines kontinuierlichen, frei expandierenden Düsenstrahles [Mil88]	100
Abbildung 68: Ionenenergien in Abhängigkeit von der Spannung bei 8 mbar sowie in Abhängigkeit vom Druck bei einer Spannung von -280 V	101
Abbildung 69: Monte-Carlo-Simulation der Hohlkathodenentladung nach 5 μ s bei einer Spannung von 280 V und einem Argongasfluss von 100 sccm (aus [Hof18] Abb.6)	106
Abbildung 70: Qualitativer Vergleich der Emissionsintensitäten von bestimmten Radikalen in Argon-Kohlenwasserstoffentladungen an der OES-Messposition 1 – Auswahl der wichtigsten Radikale in einer Hohlkathodenentladung	108
Abbildung 71: Schaltbild von simultan betriebenen Hohlkathodenentladungen.....	110
Abbildung 72: Schematische Darstellung zweier möglicher Reaktionskanäle für die Adsorption von C ₂ H-Radikalen [Keu96 S.75].....	116
Abbildung 73: Ablauf eines Beschichtungsprozesses.....	122

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften unterschiedlicher Kohlenstoffmodifikationen im direkten Vergleich (nach [Rob02][VDI2840])	13
Tabelle 2: Zusammenfassung der Literaturrecherche zu plasmaunterstützten Innenbeschichtung.....	23
Tabelle 3: Ausgewählte Messwerte aus dem Raman Spektrum unterschiedlicher Reaktanten.....	87
Tabelle 4: Bindungsenergien und Grenzenergien für Sputterprozesse durch Argon	103
Tabelle 5: Quantitative Bewertung von Abhängigkeiten der Schichteigenschaften von Prozessparametern. Interpretationsbeispiel: mit steigendem Argongasfluss nimmt die Depositionsrate und die Schichthärte lokal ab, die beschichtete Fläche und Schichtdickenhomogenität nehmen jedoch zu.	120
Tabelle 6: Kalkulation der Beschichtungskosten anhand einer Beispielrechnung. Die Zahlen sind frei zugänglichen Durchschnittswerte aus Deutschland 2020 und spiegeln keine wirtschaftlichen Daten der Robert Bosch GmbH wieder.	123
Tabelle 7: Atom- und Zustandszuordnung der intensivsten OES-Signale.....	127
Tabelle 8: Erwartete Argonlinien von optischer Emissionsspektroskopie im Wellenlängenbereich 300 nm - 500 nm	127
Tabelle 9: Typische Linien von Kohlenwasserstoffplasmen	127