

Herstellung und Untersuchung von PVD-Schichten für Anwendungen in der Elektrophysiologie

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Ellen Schäffer
aus Freiburg

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2004

Hauptreferent: Prof. Dr. E. Sommer

Korreferent: Prof. Dr. P. Gumbsch

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Grundlegendes zur Stimulation und Ablation	5
	2.1 Katheterablation	6
	2.2 Beschichtete Herzschrittmacherelektroden	10
3	Mikrostruktur und elektrische Eigenschaften von PVD-Schichten	13
	3.1 Schichtmikrostruktur und Herstellbedingungen	13
	3.2 Elektrische Eigenschaften von metallischen PVD-Schichten	20
4	Schichtherstellung	22
	4.1 HF-Magnetron-Zerstäubungsprozeß	22
	4.2 Ionenstrahl- und Doppelionenstrahlzerstäubungsprozeß	24
	4.3 Substratmaterialien und Vorreinigung	27
	4.4 Plasmavorbehandlung	29
5	Leitfähigkeit der Schichten	31
	5.1 Bestimmung des spezifischen Flächenwiderstandes von dünnen Schichten	31
	5.2 Herstellung von Platin- und TiN-Schichten im (Doppel-) Ionenstrahlverfahren	33
	5.3 Ergebnisse Platinschichten	34
	5.4 Ergebnisse TiN-Schichten	39
6	Einfluß abscheidetechnischer Parameter auf die Mikrostruktur von TiN- und IrO_x-Schichten	47
	6.1 Herstellung von Schichten mit strukturierter Oberfläche	47
	6.2 Einfluß des Gesamtdrucks	47
	6.3 Einfluß des Target-Substrat-Abstandes	49
	6.4 Einfluß der Beschichtungsdauer	52
	6.5 Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks	57
	6.6 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 6	61
7	Verhalten der Schichten unter anwendungsnahen Bedingungen	62
	7.1 Untersuchungen zum Einsatz der Schichten bei der Katheterablation	62
	7.1.1 Einfluß von mechanischen Belastungen auf das Verhalten der Schichten, Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften	62
	7.1.2 Verhalten der Schichten bei Ablationstests	100
	7.1.2.1 Schichtmaterialspezifische Untersuchungen	100
	7.1.2.2 Schichten auf Originalsubstraten	103

7.2	Zum Einsatz von IrO _x -Schichten für Schrittmacherelektroden	112
7.2.1	Mechanische Stabilität von IrO _x -Schichten	112
7.2.2	Mehrlagenschichtaufbauten	114
7.2.3	Impedanzmessungen an beschichteten Elektrodenhülsen	119
8	Zusammenfassung	124
9	Literatur	129
10	Anhang	135
10.1	Schichtdickenbestimmung	135
10.2	Fehlerbetrachtung zur 4-Punkt-Meßmethode	138

1 Einleitung

PVD-Beschichtungen und auch andere Oberflächenmodifizierungsverfahren kommen in der Medizintechnik aufgrund der Vielzahl unterschiedlichster Materialeigenschaften, die erzeugt werden können, in weiten Bereichen zum Einsatz:

Insbesondere Knochenimplantate, wie z.B. künstliche Hüft- oder Kniegelenke, werden häufig mit Verschleißschutzschichten belegt, um eine höhere Lebensdauer zu erreichen [1]. Hierbei wird vor allem im PVD-Verfahren aufgebracht TiN angewandt. Auch Zahnimplantate aus Titan werden mit Metallnitriden im PVD-Verfahren beschichtet. Beim sogenannten Bone-Lock-System® findet ein kombiniertes Schichtsystem Anwendung [1]: Der im Kiefer verankerte Teil des Implantats wird mit Titan-Zirkon-Nitrid als Verschleißschutz beschichtet, und der Teil, der sich in der Mundhöhle befindet wird mit einem Titan-Niob-Oxy-Nitrid-Schichtsystem belegt, das Zahnstein weniger Ansatzmöglichkeiten bietet als das Implantatgrundmaterial Titan.

Zur Vermeidung von Infektionen z.B. an Fixateuren in der Orthopädie oder bei der Verwendung von Kathetern in der Urologie kommen Silberbeschichtungen zum Einsatz, da Silber eine antibakterielle Wirkung hat [2],[3]. Auch als Trägermaterial für pharmakologische Wirkstoffe werden Beschichtungen eingesetzt. So werden z.B. in bioabbaubare Polymere, die auf Implantate aufgebracht werden, Wirkstoffe, wie Heparin oder Steroide, eingebaut, die dann im Körper freigesetzt werden und ihre entzündungshemmende Wirkung direkt im Gewebe um das Implantat, entfalten können [4].

Ein weites Anwendungsfeld für Oberflächenbehandlungsverfahren stellen auch elektrophysiologische Anwendungen dar. Die Anforderungen an die Beschichtungsmaterialien sind hierbei sehr vielfältig: Außer der immer geforderten Körperverträglichkeit und der bei Dauerimplantaten zwingend notwendigen Langzeitstabilität werden hier zusätzlich noch elektrische Funktionen, je nach Einsatzfeld von isolierenden Eigenschaften bis zu hoher Leitfähigkeit verlangt. So kommen z.B. Elektroden für die Detektion von Hirnströmen zum Einsatz, die zur Isolierung teilweise mit oxidischen Materialien beschichtet sind, deren Elektrodenspitzen jedoch aus einem elektrisch leitenden Material bestehen.

Darüber hinaus sind zudem Forderungen hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit und Mikrostruktur, Haftung der Schichten auf unterschiedlichsten Substratmaterialien (sowohl leitend als auch isolierend) und -geometrien und mechanische Beständigkeit zu erfüllen.

Diese hohe Anzahl von Anforderungen stellen für die Materialforschung und -entwicklung eine große Herausforderung dar, da gerade auch bei der Anwendung des PVD-Verfahrens, die Eigen-

schaften der aufgetragenen Schichten von einer Vielzahl von Parametern, sowohl Material- wie auch Verfahrensparametern, die sich zudem auch gegenseitig beeinflussen können, bestimmt werden. Meist sind die für die jeweilige Anwendung relevanten Faktoren, insbesondere abscheidetechnische Parameter, zur Erzeugung der gewünschten Funktion im Vorfeld nicht bekannt, sondern müssen im Rahmen der Forschungsarbeiten eruiert und angepaßt auf die spezielle Anwendung hin optimiert werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Abscheidung von Platin-, TiN- und Iridiumoxidschichten im Hinblick auf spätere Anwendungen in der Elektrophysiologie, und zwar für den Einsatz als Ablationselektrode und als Schichten für Herzschrittmacherelektroden, untersucht. Die genannten Materialien wurden aufgrund ihrer Biokompatibilität und ihrer hohen Leitfähigkeit (Platin und TiN), sowie ihrer elektrochemischen Eigenschaften (Iridiumoxid) für diese Versuche eingesetzt.

Ziel der Arbeiten war es,

- die Korrelation von abscheidetechnischen Parametern und Schichteigenschaften, wie Mikrostruktur und elektrische Leitfähigkeit, die für elektrophysiologische Anwendungen relevant sind, zu untersuchen,
- sowie aus experimentellen Untersuchungen und Analysen zum Verhalten der hergestellten Schichten unter den Bedingungen der jeweiligen Anwendung, der Katheterablation und der Stimulation des Herzens, Aussagen zur Eignung der Schichtsysteme für diese medizintechnischen Anwendungen abzuleiten.

In der Arbeit wird zunächst auf die genannten Anwendungen in der Elektrophysiologie und die daraus resultierenden Anforderungen an die Schichten eingegangen. Die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Schichteigenschaften und Herstellparametern werden in Kapitel 3 aufgezeigt. Hier werden insbesondere verschiedene Modelle, die die Zusammenhänge zwischen Abscheidebedingungen und Schichtmikrostruktur beschreiben, dargestellt. Anschließend werden die zur Herstellung der Schichten eingesetzten Beschichtungsverfahren, das HF-Magnetron-Zerstäubungsverfahren und das ionenstrahlunterstützte Zerstäuben vorgestellt. Über die Untersuchungen und deren Ergebnisse zur Leitfähigkeit und zur Mikrostruktur der abgeschiedenen Schichten wird in den Kapiteln 5 und 6 berichtet. Gegenstand des abschließenden Kapitels 7 sind Untersuchungen zum Verhalten der Schichten unter den Bedingungen der Katheterablation und im Hinblick auf ihren Einsatz als Beschichtung für Schrittmacherelektroden.

2 Grundlegendes zur Stimulation und Ablation

Herzrhythmusstörungen sind häufig vorkommende und teilweise lebensbedrohliche oder zumindest lebensbedrohlich empfundene Erkrankungen. In Deutschland wurden bereits im Jahr 1990 im Durchschnitt mehr als 30 Patienten im Monat von Allgemeinmedizinerinnen oder Internisten wegen Rhythmusstörungen behandelt [5], Tendenz steigend. Im Jahre 1998 wurden nach dem "Deutschen Zentralregister Herzschrittmacher" in den 500 Kliniken, die ihre Implantationsquoten meldeten, rund 33000¹ Herzschrittmacher implantiert [6]. Man unterscheidet verschiedene Formen der Rhythmusstörungen:

Ein verlangsamer Rhythmus (unter 60 Schläge/min) wird als Bradykardie und ein zu schneller Rhythmus (über 100 Schläge/min) als Tachykardie bezeichnet [7]. Bei der Behandlung kommen je nach Krankheitsbild verschiedene Methoden zum Einsatz. Die medikamentöse Behandlung, mit sogenannten Antiarrhythmika [5] ist mit starken Nebenwirkungen verbunden. Außerdem wird nicht selten bei langjähriger Behandlung eine Verschlechterung des Krankheitsbildes beobachtet [8], da die Antiarrhythmika nicht lokal auf das Gewebe, das die Rhythmusstörungen auslöst, wirken kann, sondern auf den gesamten Herzmuskel. Bei Tachykardien kann an Stelle der medikamentösen Behandlung die sogenannte Katheterablation zum Einsatz kommen [8], die Mitte der 90er Jahre entwickelt wurde. Bei diesem Verfahren wird das Herzmuskelgewebe, das die fehlerhaften Impulse erregt bzw. weiterleitet, durch hochfrequenten Wechselstrom zerstört. Implantierte Herzschrittmacher zur Stimulation stellen bei zu langsamem oder aussetzendem Herzschlag die Alternative zur medikamentösen Behandlung dar.

Unter dem Gesichtspunkt der Anwendung von biokompatiblen Beschichtungen wird in den beiden folgenden Abschnitten auf den Stand der Wissenschaft und Technik bei der Katheterablation und der Stimulation des Herzens durch implantierte Herzschrittmacher eingegangen.

¹ Anzahl der Erstimplantationen bezogen auf die "alten" Bundesländer.

2.1 Katheterablation

Bei der Katheterablation werden im Herzmuskelgewebe, in dem die falschen Reize hervorgerufen bzw. weitergeleitet und damit die Rhythmusstörungen verursacht werden, Gewebezellen zerstört und damit die chaotisch auftretenden Erregungen des Gewebes voneinander isoliert. Hierzu wird die Wirkung von elektrischem Strom, der über den Katheter in das Gewebe eingebracht wird, ausgenutzt. Prinzipiell kommen drei Effekte bei der Einwirkung von elektrischem Strom auf Gewebe zum Tragen: der faradische Effekt, der elektrolytische Effekt und der thermische Effekt.

Als faradischer Effekt wird die Erregung bzw. Reizung von Nerven- und Muskelzellen durch elektrischen Strom bezeichnet. Bei menschlichem Gewebe ist diese Reizwirkung bei einem Wechselstrom von 100 Hz am höchsten und nimmt mit steigender Frequenz ab. Oberhalb von ca. 100 kHz tritt dieser Effekt nicht mehr auf. Elektrischer Strom bewirkt ferner einen Ionenfluß im Gewebe. Beim Anlegen von Gleichstrom wandern die positiv geladenen Ionen zum negativen Pol, die negativen zum positiven Pol und führen dort zur Schädigung des Gewebes (Elektrolytischer Effekt). Als thermischer Effekt wird die Erwärmung des Gewebes durch den Einfluß von elektrischem Strom bezeichnet. Unter der Einwirkung von hohen Stromdichten wird die Flüssigkeit in den Zellen so schnell erhitzt, daß die Zellmembran platzt. Bei einer langsamen Erhitzung des Gewebes verdunstet die intra- und extrazelluläre Flüssigkeit im Gewebe, ohne daß die Zellwände zerstört werden. Das Gewebe wird "koaguliert".

Die Möglichkeit der Katheterablation wurde Ende der 70er Jahre zufällig entdeckt [9]: Bei einer tierexperimentellen elektrophysiologischen Untersuchung wurde unbeabsichtigt über den Detektionskatheter Gleichstrom appliziert, was zum Auftreten eines sogenannten totalen AV-Blocks, d.h. einer kompletten Unterbrechung der Reizleitung zwischen Vorhof und Herzkammer, führte [10]. Anfang der 80er Jahre wurde das Prinzip der Katheterablation intensiv experimentell untersucht und 1982 von Gallagher und Scheinmann erstmals klinisch eingesetzt [11]. Die Durchtrennung der Reizleitungen erfolgt heutzutage aufgrund der bei der DC-Ablation auftretenden sehr hohen Komplikations- und Mortalitätsrate² nicht mehr durch Gleichstromschocks, wie sie von Gallagher und Scheinmann noch eingesetzt wurden, sondern durch die Abgabe von hoch-

² Nach einer Studie zur Sicherheit der DC-Ablation, die 1992 veröffentlicht wurde, beträgt die Mortalität nach Anwendung der DC-Ablation ca. 5% [8].

frequentem Wechselstrom, gearbeitet wird normalerweise bei einer Frequenz von 500 kHz. Die Abgabe erfolgt hierbei über eine kleinflächige Elektrode (Katheterelektrode) und eine große Flächenelektrode, die auf der Haut des Patienten aufgeklebt ist oder auf der der Patient liegt. Durch die Benutzung von hochfrequentem Wechselstrom haben der faradische Effekt und der elektrolytische Effekt keinen Einfluß auf das Gewebe. Dadurch kann beim Eingriff auf die Anwendung einer immer risikobehafteten Vollnarkose verzichtet werden und ferner die Energieübertragung besser gesteuert werden, da die Applikationsdauer von max. 10 ms bei der Anwendung von Gleichstrom auf bis zu 90 sec bei der Anwendung von Wechselstrom erhöht werden kann. Ausgenutzt wird somit nur der thermische Effekt. Die Erwärmung der Zellflüssigkeit wird unter dem Einfluß von hochfrequentem Wechselstrom durch den ständigen Richtungswechsel in der Ionenbewegung verursacht. Bis ca. 50°C sind die entstehenden Zellschädigungen noch ausheilbar. Für die Ablation, bei der eine dauerhafte Zellschädigung erreicht werden soll, werden Temperaturen von ca. 70°C angewendet. Bei zu hohen Temperaturen (um 100°C) kommt es zur explosionsartigen Zellzerstörung, Karbonisierung der Elektrode tritt auf, was zur Thrombenbildung oder gar zur Perforation des Myokards führen kann [8].

Nach dem Joulschen Gesetz ist die erzeugte Wärmemenge zum Quadrat der Stromstärke proportional. Da die Stromdichte mit der 4. Potenz der Entfernung von der Elektrode abnimmt, wird nur ein schmaler Bereich um die Elektrode direkt durch den Strom erwärmt [12]. Der größte Teil der Gewebeschädigung entsteht durch Leitung dieser Wärme von der Kontaktfläche ins Herzmuskelgewebe. Die wesentlichen Parameter, die die Größe des entstehenden Bereichs von zerstörtem Gewebe bestimmen, sind damit die Elektrodenfläche (im Fall der Ablation über die Katheterspitze ist der Durchmesser der Elektrode entscheidend) und die entstehende Temperatur.

Die heute zur Ablation im Herzen verwendeten Standardkatheter haben eine oder mehrere ringförmige Elektroden aus Platin oder Platinlegierungen, die über den Katheterschlauch gezogen werden und von der Innenseite³ her kontaktiert sind. In Abbildung 1 ist der Kopf eines Standardkatheters vom Typ Cerablate[®]plusFlutter der Firma Dr. Osypka GmbH dargestellt.

³ Die elektrischen Zuleitungen werden im Innern des Katheterschlauches bis zu einer Öffnung in der Katheteraußenwand auf Höhe der Elektrode und durch diese Öffnung nach außen geführt, wo sie mit dem Elektrodenring verbunden sind.

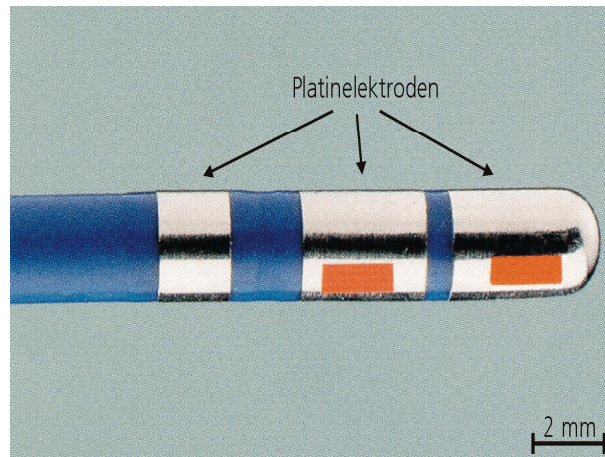


Abbildung 1 Beispiel eines Standardkatheterkopfs [13]

Bei der Anwendung solcher Katheter für die Ablation am Herzen tritt ein wesentliches Problem auf:

Für die Regelung der HF-Leistung wird die Temperatur an der Katheterelektrode verwendet, die über ein Thermoelement, das direkt unter der Elektrode angebracht ist, erfaßt wird. Dabei wird jedoch nur lokal an einer Stelle der Elektrode die Temperatur tatsächlich aufgenommen, also nur eine Art integrale Temperatur über die gesamte Elektrodenfläche bestimmt. Dadurch kann es, obwohl Temperaturen erfaßt werden, die für eine Ablation geeignet wären, vor allem an den scharfen, kantenartigen Übergängen zwischen Elektrodenring und Katheterschlauch infolge zu hoher Stromdichten zu einer starken Erwärmung und damit zum Überschreiten des für die Ablation geeigneten Temperaturbereichs kommen. Eine Erhöhung der Anzahl der Temperatursensoren zur Verbesserung der Regelung ist kaum möglich, da jeder Sensor über eine separate Steuerleitung im Katheter angesteuert wird, somit der Katheterdurchmesser proportional zur Anzahl der eingebauten Thermoelemente ansteigt. Ein höherer Katheterdurchmesser würde jedoch zu Problemen beim Einschleusen und zu einer Abnahme der notwendigen Flexibilität des Katheters führen.

Ein weiteres Problem tritt bei der Ausprägung langer Läsionslinien auf, wie sie z.B. bei der Behandlung ventrikulärer Tachykardien notwendig sind. Dies ist aufgrund der begrenzten Elektrodenfläche mit Standardkathetern nur mit einem hohen, für den Patienten kaum tragbaren Zeitaufwand möglich. Eine Vergrößerung der Elektrodenfläche und damit der Läsionen durch Verbreiterung des Elektrodenringes geht jedoch wiederum mit einem Verlust der Flexibilität einher, die aufgrund der unregelmäßigen Oberfläche des Herzmuskelgewebes notwendig ist.

Für die Verbesserung der Regelung beim Ablationsverfahren werden verschiedenen Ansätze verfolgt. So wird beispielsweise versucht, die Regelung der HF-Leistung nicht über die Temperatur zu steuern, sondern andere Parameter, wie z.B. Konzentrationsänderungen von intrazellulären Elektrolyten oder Radikalen, die bei der Läsionsbildung freigesetzt werden, zu erfassen und für die Regelung zu verwenden [14]. Aber auch hierbei werden Standardelektroden eingesetzt, ohne Möglichkeit einer Vergrößerung der Elektrodenfläche.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die massive Standardelektrode durch eine Dünnschichtelektrode, die im PVD-Verfahren direkt auf den Katheterschlauch aufgebracht wird, zu ersetzen. Hierin werden folgende Vorteile gesehen:

- Der Übergang zwischen einer auf den Katheterschlauch aufgetragenen Schicht und dem Schlauchsubstrat bildet keine scharfe Kante, d.h. die Gefahr von Temperaturspitzen sinkt, was die Regelung erleichtert.
- Eine Vergrößerung der Elektrodenfläche läßt sich durch die Beschichtung größerer Bereiche des Katheterschlauches einfach erzielen.

Zur Realisierung einer solchen Dünnschichtelektrode müssen jedoch folgende grundlegenden Voraussetzungen erfüllt sein:

- Das Material für eine solche Dünnschichtelektrode muß
 - elektrisch leitend und biokompatibel sein,
 - gut auf dem flexiblen Polymermaterial, aus dem Katheterschläuche gefertigt werden, haften.
- Die Elektrode darf die Flexibilität des Katheters nicht beeinträchtigen und umgekehrt von der Flexibilität des Katheters nicht beeinträchtigt werden.
- Ferner muß es vor allem möglich sein, über diese Dünnschichtelektrode die für eine Ablation notwendige Leistung in das Gewebe einzukoppeln.

Die im Rahmen der hier dargestellten Untersuchungen durchgeführten Arbeiten hatten das Ziel, die Frage nach der Erfüllung bzw. "Erfüllbarkeit" dieser Voraussetzungen zu beantworten.

Außer den genannten Voraussetzungen muß es für eine spätere industrielle Anwendung auch möglich sein, einen Katheter mit einer solchen Elektrode kostengünstig zu fertigen. Dieses Thema wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt.

2.2 Beschichtete Herzschrittmacherelektroden

Im Oktober 1958 wurde der erste voll implantierbare Herzschrittmacher vom schwedischen Arzt Åke Senning eingesetzt [15]. Drei Jahre später nutzte der Herzchirurg Heinz-Joachim-Sykosch die Abwesenheit seines Chefarztes und implantierte gegen dessen Willen den ersten Schrittmacher in Deutschland [16]. Beide Operationen waren äußerst erfolgreich. Heute sind Herstellung und Vertrieb von Schrittmachern in Europa ein wichtiges Marktsegment im Medizintechniksektor. Gerade innovative Schrittmachergeräte sollen der Branche in den nächsten Jahren Wachstumsraten von 5,5% pro Jahr beschern [17]. Anfänglich bestanden Schrittmacherelektroden aus Platin, Platin-Iridium-Legierungen, Kohlenstoff oder Elgiloy⁴ mit polierter Oberfläche und besaßen eine geometrische Oberfläche von ca. 50 mm² [18]. Ende der 70er bzw. Anfang der 80er Jahre wurde erkannt, daß aus Gründen der Energieeinsparung eine Reduzierung der Bauteilgröße (geometrischen Oberfläche) jedoch eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche erstrebenswert ist. Aus diesem Grunde wurden zahlreiche poröse Oberflächen, Metallmaterialien mit makroskopischen Löchern oder geätzten Oberflächen oder gesinterte Elektrodenköpfe erprobt [18], [19], [20]. Heute sind Elektrodenköpfe mit strukturierten Beschichtungen zur Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche bereits Stand der Technik [21]. Ziel der Beschichtungen ist hierbei, die Reizschwelle (= Stimulationsspannung bei einer Impulsdauer, die noch eine Herzaktion auslösen kann) und damit den Energieverbrauch des Schrittmachers zu senken. Damit wird die Lebensdauer der mit implantierten Batterie erhöht und der operative Austausch möglichst lange hinausgezögert.

Die Wirkung einer strukturierten Beschichtung läßt sich anhand der folgenden, vereinfachten Darstellung des Festkörper-Elektrolyt-Übergangs erklären:

Der Übergang von einem Festkörper (Elektrode) zu einem Elektrolyten (Gewebe, Blut) läßt sich näherungsweise als eine Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes R_f (des sog. Faraday-Widerstandes) und der Phasengrenzenkapazität c_p , zu der der Zuleitungswiderstand R_L in Reihe geschaltet ist [21], beschreiben. In Abbildung 2 ist dieses vereinfachte Ersatzschaltbild des Festkörper-Elektrolyt-Überganges dargestellt.

⁴ Elgiloy ist eine rostfreie Legierung aus Kobalt, Chrom, Nickel, Molybdän, Mangan, Kohlenstoff, Beryllium und Eisen, die von der Firma Elgiloy Ltd., Illinois, USA hergestellt wird.

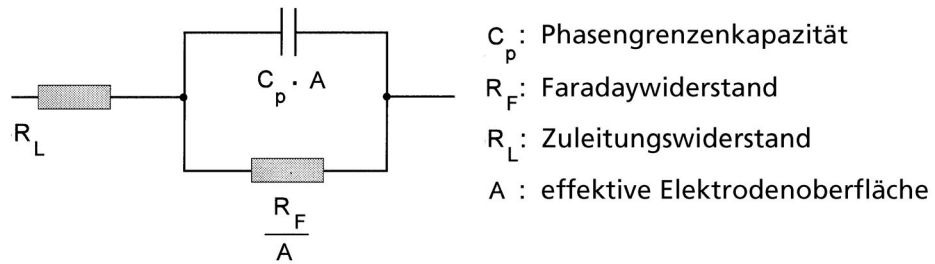


Abbildung 2 Vereinfachtes Ersatzschaltbild eines Festkörper-Elektrolyt-Überganges nach [21]

Sowohl der Faraday-Widerstand, als auch die Phasengrenzenkapazität sind in erster Näherung zu der elektrochemischen Oberfläche der Elektrode, diese ist nicht notwendigerweise gleich der geometrischen Oberfläche, proportional. Für R_F besteht eine inverse, für c_p eine direkte Proportionalität.

$$R_F \sim \frac{1}{A} \text{ und } c_p \sim A$$

Für die Impedanz Z des Systems gilt:

$$|Z| = R_L + \left(\sqrt{\frac{1}{R_F^2} + \omega^2 c_p^2} \right)^{-1}$$

Eine Vergrößerung der elektrochemischen Oberfläche A , z.B. durch das Aufbringen einer strukturierten Beschichtung, führt somit zu einer Verringerung des Übergangswiderstandes zwischen Elektrode und Gewebe.

Nach Überlegungen und Ergebnissen aus der Literatur kann eine Verbesserung des Ladungstransfers von der Elektrode in das Gewebe auch durch die Verwendung eines elektroaktiven Materials für die Elektrodenoberfläche erreicht werden [21]. Als elektroaktiv werden Materialien bezeichnet die mehrere elektrisch leitende Oxidationsstufen besitzen, die alle an der Oberfläche gebunden bleiben. Bei der Verwendung solcher Materialien, zu denen Iridium, Platin, Rhodium und Metalloxide gehören, als Elektrodenoberflächenmaterial wird die Ausbildung einer isolierenden Oxidschicht an der Elektrodenoberfläche in körpereigener Umgebung oder gar die Ausscheidung von Reaktionsprodukten, was jeweils mit der Erhöhung des Übergangswiderstandes verbunden wäre, vermieden. Die praktische Anwendung von elektrochemisch oxidiertem Iridium oder galvanisch abgeschiedene Rhodium oder Ruthenium als Elektrodenbeschichtung scheiterte jedoch bisher an

der mechanischen Instabilität bzw. mangelnden Langzeitstabilität der aufgetragenen Schichten [21].

Es liegt nun nahe, zur Verbesserung der Detektions- und Stimulationseigenschaften beide Verbesserungsmöglichkeiten zu kombinieren und eine strukturierte Schicht aus einem elektroaktiven Material auf den Elektrodenkopf aufzubringen. Dieser Ansatz konnte bisher aufgrund der erwähnten mangelnden Stabilität anderer in Frage kommenden Materialien nur mit der Abscheidung von strukturierten Iridiumschichten im PVD-Verfahren erfolgreich verfolgt werden [21]. Schrittmacherelektroden mit Iridiumbeschichtung werden heute von verschiedenen Firmen (z.B. Biotronik, Medtronic) vertrieben. Eine weitere deutliche Verbesserung wird von der Industrie durch die Anwendung strukturierter Iridiumoxidschichten erwartet. Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es deshalb auch, Bedingungen zur Abscheidung von mechanisch stabilen Iridiumoxidschichten zu ermitteln und die Anwendbarkeit dieses Materials als Beschichtung für Herzschrittmacherelektroden zu untersuchen.

3 Mikrostruktur und elektrische Eigenschaften von PVD-Schichten

Die Eigenschaften von PVD-Schichten, wie z.B. die für die hier betrachteten Anwendungen geforderte Mikrostruktur und elektrische Leitfähigkeit sind von den Herstellbedingungen, unter denen die Schichten abgeschieden werden, abhängig. In diesem Kapitel werden grundlegende Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur einer Schicht und ihren Herstellbedingungen dargestellt. Im ersten Teil werden die Schichtwachstumsmodelle von Movchan und Demchishin [22] und dessen Erweiterungen von Thornton [23] und Messier [24] vorgestellt. Im zweiten Teil des Kapitels wird dann kurz auf die Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und der elektrischen Leitfähigkeit metallischer Schichten eingegangen.

3.1 Schichtmikrostruktur und Herstellbedingungen

Die Mikrostruktur, in der eine Schicht aufwächst, ist im wesentlichen von der Energie der am Abscheideprozeß beteiligten Partikel, dazu gehören abgesputterte Targetteilchen, Arbeits- und im Falle eines reaktiven Abscheideprozesses auch Reaktivgasteilchen, abhängig [23]. Dies läßt sich stark vereinfacht folgendermaßen vorstellen:

Beim Sputterprozeß werden mit Hilfe hochenergetischer Edelgasionen Atome bzw. Atomgruppen aus dem Targetmaterial herausgeschlagen. Diese lagern sich in der Umgebung und damit auch auf dem Substrat an. Die Struktur der aufwachsenden Schicht wird dabei zum großen Teil von der Keimbildung beeinflusst [25]. Betrachtet man ein abgesputtertes Targetatom, das sich zu Beginn des Schichtwachstums an das noch unbeschichtete Substrat angelagert hat, so bleibt es, wenn es über nur wenig Energie verfügt, an seiner Auftreffstelle als lose gebundenes Adatom "kleben". Kommen weitere Teilchen ebenfalls mit geringer Energie an, so bilden sich Atomcluster nur durch zufälliges Auftreffen von Atomen auf bereits angelagerte Atome. Während des Aufwachsens der Schicht machen sich in diesem Fall Abschattungseffekte bemerkbar, die darauf beruhen, daß höher gelegene Stellen auf dem Substrat (z.B. bereits angelagerte Teilchen) eher von einem auftreffenden Atom getroffen werden als niedrigere Stellen der Oberfläche. Es bilden sich stengelförmige Kristallite heraus, die im Laufe des Wachstumsprozesses, normalerweise in einer Vorzugsrichtung senkrecht zum Substrat, zusammenwachsen [26]. Die Oberfläche solcher Schichten wird von den Kuppen der Kristallitstengel gebildet und ist deshalb rauh.

Kommen die Teilchen mit höherer Energie auf dem Substrat an oder wird ihnen auf dem Substrat Energie zugeführt, z.B. durch eine zusätzliche Substratbeheizung, so können die Teilchen entlang der Substratoberfläche diffundieren und an eine andere Stelle gelangen, desorbiert werden oder, im späteren Stadium des Wachstums, in das bereits aufgewachsene Schichtmaterial hineindiffundieren. In diesem Fall haben beim Schichtwachstum Abschattungseffekte kaum Einfluß, Cluster bilden sich und wachsen nicht nur durch zufälliges Auftreffen weiterer Atome, sondern vor allem durch Andiffusion. Hohlräume können somit gefüllt werden und eine dichte, kompakte Struktur mit glatter Oberfläche wächst auf.

Movchan und Demchishin beobachteten bei Untersuchungen der Gefügestruktur von aufgedampften Schichten, daß sich drei charakteristische Gefügeformen in Abhängigkeit vom Verhältnis von der Substrattemperatur T bei der Beschichtung zur Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials T_m , der sogenannten homologen Temperatur $T_H = T/T_m$, ausbilden. Das Dreizonenmodell von Movchan und Demchishin [21] ist in Abbildung 3 dargestellt.

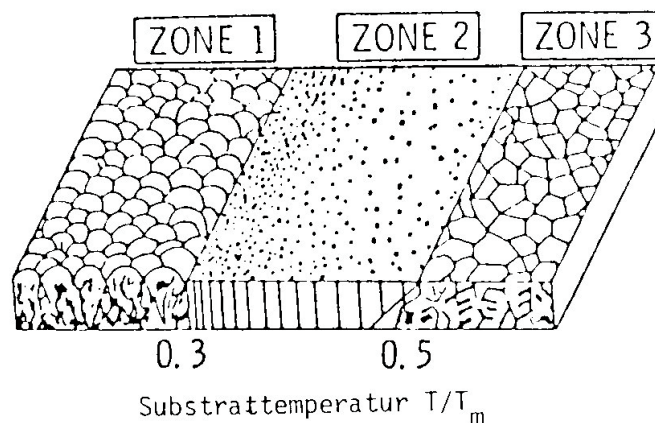


Abbildung 3 Dreizonenmodell nach Movchan und Demchishin [21]

Bei geringen homologen Temperaturen ($T_H < 0,3$ für Metalle) entsteht die bereits oben beschriebene poröse Stengelstruktur (Zone 1), die vor allem durch Abschattungseffekte verursacht wird, wenn die Oberflächendiffusion klein ist. Die Durchmesser der Stengel steigen mit zunehmender Temperatur, also mit zunehmender Adatombeweglichkeit. Bei Erhöhung der homologen Temperatur ($0,3 < T_H < 0,5$ für Metalle), z.B. durch Erhöhung der Substrattemperatur oder bei niedrig schmelzenden Materialien, kann durch die zunehmende Oberflächendiffusion eine ebenfalls stengelförmige Struktur (Zone 2), die sich im Gegensatz zu Zone 1 durch eine große Packungsdichte und glatte Oberflächen auszeichnet, aufwachsen. Bei hohen homologen Temperaturen

($T_H > 0,5$ für Metalle) können bereits Rekristallisationsprozesse einsetzen. Die Zone 3 zeichnet sich dann durch ein dichtes grobkörniges Gefüge aus.

Beim Sputtern sind über die beim Aufdampfen relevanten Parameter, Substrattemperatur und Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials, noch weitere Einflußfaktoren zu berücksichtigen:

- Die vom Target abgestäubten Teilchen haben mit Energien von einigen Elektronenvolt bis zig Elektronenvolt deutlich höhere Energien als verdampfte Teilchen, deren Energien kleiner 1 eV sind.
- Die vom Target abgestäubten Teilchen werden ferner durch Stoßeffekte mit Gasteilchen gebremst und zudem durch diese Stöße auch abgelenkt, weshalb sie die Substratoberfläche nicht gerichtet, sondern aus unterschiedlichen Richtungen erreichen.
- Ferner ist zu berücksichtigen, daß auf die Substratoberfläche nicht nur vom Target abgestäubten Teilchen, sondern auch Gasteilchen aus dem Plasma auftreffen.

Diese Einflußfaktoren wurden von J.A. Thornton in seiner Erweiterung des für Aufdampfschichten gültigen Dreizonenmodells von Movchan und Demchishin für den Fall nicht reaktiv gesputterter Metallschichten einbezogen [23]. Im Thortonschen Strukturzonenmodell, das in Abbildung 4 dargestellt ist, wird die Anwesenheit des Arbeitsgases beim Sputterprozeß durch eine zusätzliche Achse berücksichtigt. Zudem gibt es im Thornton-Modell neben den drei aus dem Modell von Movchan und Demchishin bekannten Zonen eine weitere Zone, die Zone T (T steht für „transition“) zwischen den Zonen 1 und 2. Schichten, deren Struktur der T-Zone zugeordnet wird, haben eine faserförmige, dicht gepackte Struktur mit glatter Oberfläche. Für die Bildung dieser Struktur wird vor allem der Beschuß der aufwachsenden Schicht mit hochenergetischen neutralen Arbeitsgasteilchen verantwortlich gemacht, der zu einer Verdichtung der Schicht führt. Arbeitsgasteilchen, die am Target neutralisiert und reflektiert werden, können Energien von bis zu mehreren hundert Elektronenvolt aufweisen [27]. Die Grenze zwischen den Zonen 1 und T verschiebt sich mit zunehmendem Druck zu höheren Temperaturen, da die Oberflächenbeweglichkeit der abgestäubten Teilchen auf der Substratoberfläche um so geringer ist, je höher der Gasdruck ist.

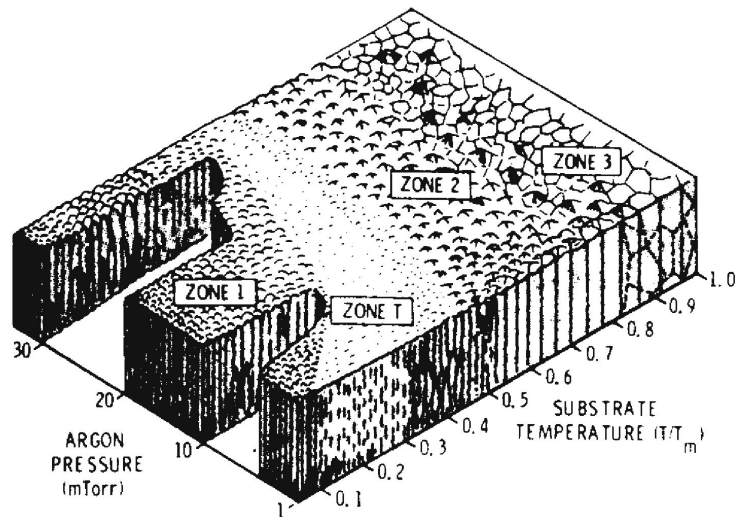


Abbildung 4 Strukturzonenmodell für gesputterte Metallschichten nach Thornton [23] [27]

Die von Thornton festgestellte Verdichtung der aufwachsenden Struktur durch den Beschuss mit hochenergetischen Teilchen läßt sich auch durch das Anlegen einer Biasspannung am Substrat erzeugen, wodurch Ionen aus dem Plasma zum Substrat hin beschleunigt werden. Als Folge eines zusätzlichen Bombardements mit hochenergetischen Ionen verschiebt sich, wie die Arbeiten von Messier et al. [24] zeigen (Abbildung 5), die Grenze zwischen den Zonen 1 und T zu niedrigeren Temperaturen hin, je höher die Teilchenenergie ist.

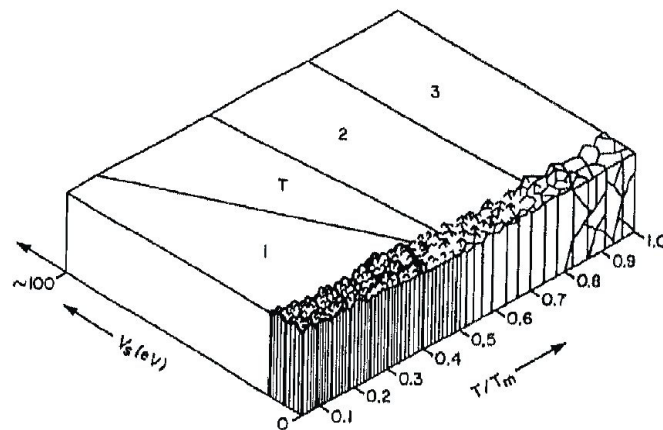


Abbildung 5 Strukturzonenmodell nach Messier et al. [24]

Das Strukturzonenmodell von Thornton und seine Erweiterung von Messier et al. wurden für gesputterte Metallschichten aufgestellt. Sie lassen sich deshalb nicht direkt auf reaktiv gesputterte Schichten oder Schichten aus dem Ionenstrahlverfahren, wie sie in der vorliegenden Arbeit

untersucht wurden, übertragen, jedoch können diese Modelle für die Vorauswahl der Beschichtungsparameter und weiterführende Überlegungen genutzt werden.

Für den Fall reaktiv gesputterter Schichten muß der Einfluß des Reaktivgases berücksichtigt werden, dessen Anwesenheit zu Veränderungen der energetischen Bedingungen (andere Stoßbedingungen, Bildung von Verbindungen, Beschuß auch mit Reaktivgasteilchen usw.) führt. Es ist aus der Literatur bekannt, daß auch bei reaktiv gesputterten Schichten ähnliche Schichtstrukturen auftreten, wie sie von Thornton beschrieben wurden [28].

Bei der Betrachtung von Schichten, die im Ionenstrahlverfahren abgeschieden wurden, muß man sich zusätzlich klar machen, daß bei den Ionenstrahlunterstützten Abscheidungsverfahren, im Vergleich zum Aufdampfen oder Kathodenzerstäuben, höhere Energien übertragen werden. Beim Aufdampfen liegt man, wie bereits erwähnt, bei Energien von 10^{-2} eV bis 0.2 eV, beim Kathodenzerstäuben haben die abgestäubten Teilchen Energien von einigen bis einigen 10 eV. Beim Ionenstrahlverfahren hingegen lassen sich Energien in einem weiten Bereich bis zu einigen Hundert Elektronenvolt erzeugen. Dadurch wird die Diffusion von Teilchen entlang der Substratoberfläche erhöht, Abschattungseffekte haben kaum oder gar keinen Einfluß mehr, vielmehr treten Volumendiffusion und Resputtering in den Vordergrund.

Der Einfluß der Ionenunterstützten Schichtabscheidung auf die Schichtstruktur wurde am Beispiel von TiAlN-Schichten, die im HF-Magnetron-Verfahren und im Ionenstrahlverfahren abgeschieden wurden, untersucht [29]. In Abbildung 6 sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Schichten gezeigt. Eine TEM-Querschnittsaufnahme einer TiAlN-Schicht, die im reaktiven HF-Magnetron-Verfahren ohne zusätzliches Substratbias auf ein Silicium-Substrat abgeschieden wurde, ist in Abbildung 6a) gezeigt. Man erkennt, daß sich die Schichtbildung über drei Wachstumszonen vollzieht. Direkt auf dem Substrat entstand ein dünner amorpher Bereich mit guter Verbindung zum Substrat. Daran schließt sich eine ca. 20 nm dicke Keimbildungs- und Wachstumszone an. Aus diesem Bereich setzt dann stengelförmiges Wachstum, das der Zone 1 des Thornton-Modells zugeordnet werden kann, ein. Zunächst wachsen kleine Stengel, die mit zunehmender Schichtdicke zu Säulen koaleszieren. Diese Säulen wachsen sehr dicht und parallel zueinander bis zu Schichtoberfläche und bestimmen die eigentliche Schichtmorphologie. Die Schichtoberfläche wird von den Stengelenden, abgerundeten Säulenköpfen, gebildet und erscheint dadurch aufgeraut.

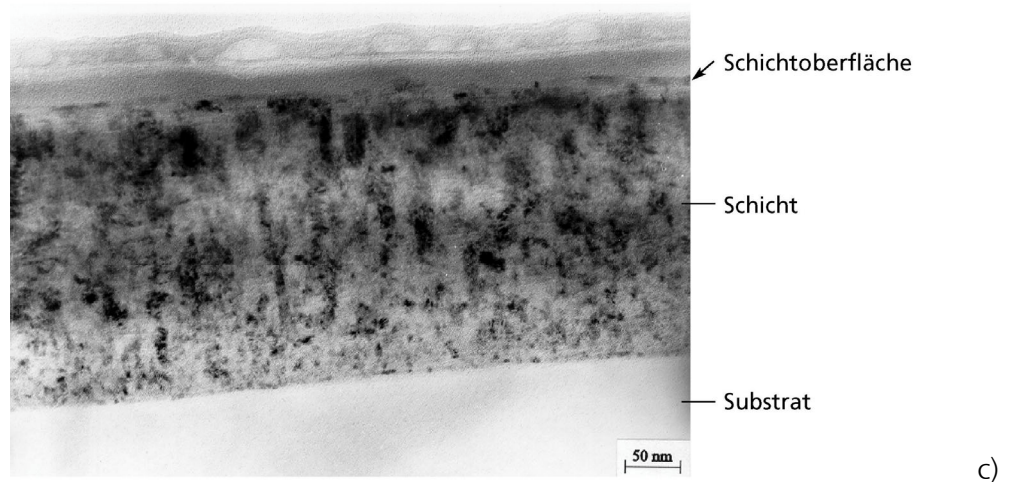
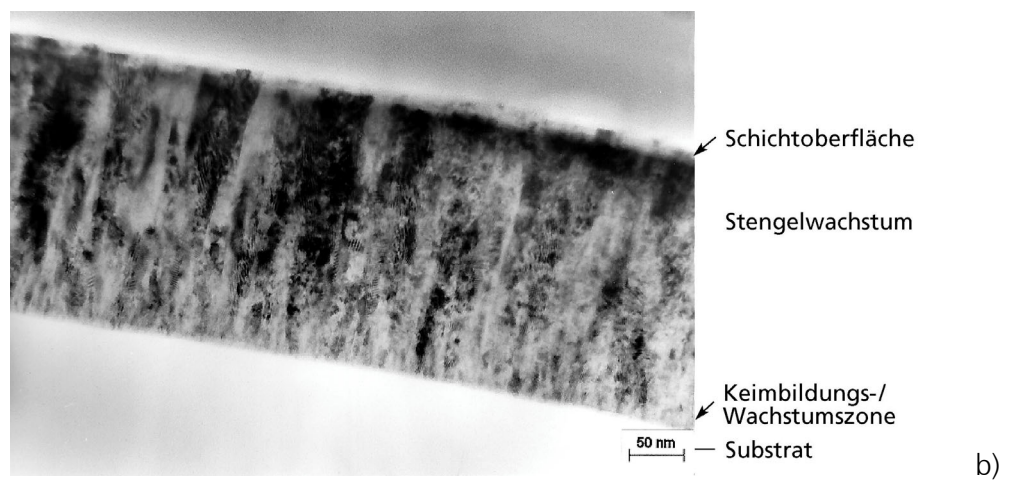
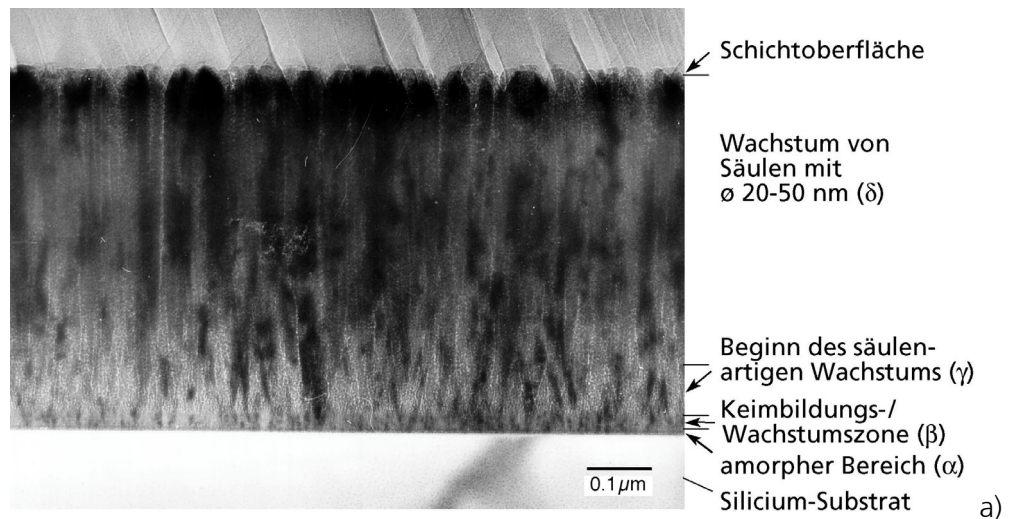


Abbildung 6 TEM-Aufnahmen von TiAlN-Schichten, die a) im HF-Magnetron-Verfahren, b) im Ionenstrahlverfahren und c) im Doppelionenstrahlverfahren abgeschieden wurden.

Abbildung 6b) und c) zeigen TEM-Querschnittsaufnahmen von TiAlN-Schichten aus dem Ionenstrahlverfahren⁵. In Abbildung 6b) ist eine Schicht, die im reaktiven Einstrahlverfahren hergestellt wurde, gezeigt, in Abbildung 6c) eine Schicht aus dem Doppelionenstrahlverfahren. Hierbei wurden während der Schichtabscheidung Stickstoffionen mit einer Energie von 60 eV auf die aufwachsende Schicht gelenkt. Als Substratmaterial wurde in diesem Fall Quarzglas verwendet. Die Schicht aus dem Einstrahlverfahren weist unmittelbar auf der Substratoberfläche eine Keimbildungs- und Wachstumsphase auf, aus der heraus sich sehr dicht gepackte stengelförmige Kristallite ausbilden. Diese wachsen im Gegensatz zu der im HF-Magnetron-Verfahren hergestellten Schicht nicht durchgehend bis zu Schichtoberfläche, sondern einzelne Säulen enden bereits mitten in der Schicht und neue Säulen wachsen darauf aufbauend auf. Die Schichtoberfläche ist glatt. Die erhöhte Energie der am Prozeß beteiligten Partikel bewirkt somit eine Störung des bei geringerer Energie ablaufenden Wachstumsprozesses. Das stengelförmige Wachstum, das durch Abschattungen verursacht wird, ist jedoch - zumindest ansatzweise - immer noch zu erkennen. Wird die Teilchenenergie weiter erhöht, in diesem Fall durch den Beschuß mit Stickstoffionen (vgl. Abbildung 6c), ist kein Säulenwachstum mehr erkennbar. Eine sehr dichte und porenfreie Schichtmikrostruktur mit sehr glatter Oberfläche wächst auf.

Durch den Einsatz unterschiedlicher Abscheidungsverfahren und die Variation der Herstellparameter läßt sich die Mikrostruktur also in weiten Bereichen einstellen, was einer der Hauptvorteile der PVD-Verfahren ist. Allerdings führen Änderungen im Schichtgefüge, wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, auch automatisch zu Veränderungen der Schichteigenschaften, wie Eigenspannungen, Dichte, Rauheit, Brechungsindex, Härte usw., da diese direkt mit der Mikrostruktur der Schicht korreliert sind [30].

Im folgenden Abschnitt werden nun kurz die Zusammenhänge zwischen der Leitfähigkeit von metallischen Schichten, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, und ihrer Schichtmikrostruktur dargestellt.

⁵ Auf die Ionenstrahlunterstützte Schichtabscheidung wird in Kapitel 4 genauer eingegangen.

3.2 Elektrische Eigenschaften von metallischen PVD-Schichten

In einem metallischen Material erfolgt die elektrische Leitung durch die Elektronen. Der elektrische Widerstand des Materials wird durch die Streuung der Elektronen am Gitter verursacht, d.h. er ist ein Maß für die Abweichung des Gitters von einem perfekten Gitter. Nach der Regel von Matthiessen setzt sich der spezifische Widerstand ρ eines metallischen Leiters wie folgt zusammen [31]:

$$\rho = \rho_{\text{temp}} + \rho_{\text{residual}}$$

Hierbei ist ρ_{temp} der temperaturabhängige Anteil des spezifischen Widerstandes, durch den berücksichtigt wird, daß auch in einem regelmäßigen Gitter, die Gitteratome nicht stationär sind, sondern in Abhängigkeit von der Temperatur um ihre Gitterpositionen schwingen und damit als Streuzentren für die Leitungselektronen fungieren. Mit ρ_{residual} wird der Anteil des Widerstandes bezeichnet, der durch Gitterdefekte verursacht wird. Auf diesen Anteil wird im folgenden kurz genauer eingegangen. Zuerst sei jedoch noch festgehalten, daß die Matthiessen Regel, wie experimentelle Untersuchungen in der Vergangenheit zeigten [32], ebenso wie für Festkörper auch für dünne Schichten gilt. Sie gilt sogar dann, dies sei hier am Rande bemerkt, wenn die Schichtdicke nur einige Nanometer beträgt und damit kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist.

Wie erwähnt, werden in ρ_{residual} die Anteile des spezifischen Widerstandes zusammengefaßt, die nicht von der Temperatur sondern durch Defekte im Gitter, wie Fehlstellen und eingebaute Fremdatome, die das periodische Potential des Gitters stören und somit als Streuzentren für die Elektronen wirken, verursacht werden. So steigt beispielsweise der spezifische Flächenwiderstand von Silberschichten von ca. $2 \mu\Omega\text{cm}$ auf $12 \mu\Omega\text{cm}$ an, wenn bis zu 50% Gold beigemischt wird, also die Konzentration von Fremdatomen erhöht wird [33]. Ebenso steigt der Flächenwiderstand metallischer Schichten an, wenn in den Rezipienten Sauerstoff eingelassen wird, also ein Metall-Metalloxid-Gemisch abgeschieden wird. Auch Korngrenzen, die als eine Ansammlung von Defektstellen angesehen werden können, und Dichteschwankungen beeinflussen ρ_{residual} [33].

ρ_{residual} (und damit auch ρ) ist somit direkt mit den Abscheidebedingungen und damit mit der Schichtmikrostruktur korreliert, also von der Energie der am Abscheideprozeß beteiligten Partikel abhängig.

Durch die Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen ist die elektrische Leitfähigkeit von Schichten somit ebenso wie die Mikrostruktur beeinflussbar. Voraussetzung für die gezielte Einstellung der Leitfähigkeit ist jedoch die Kenntnis der Einflußparameter. Über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Abhängigkeit der Mikrostruktur und der Leitfähigkeit der hergestellten Platin- TiN- und IrO_x-Schichten von den Abscheidebedingungen wird in den Kapiteln 5 und 6 berichtet. Im nun folgenden Kapitel soll zuvor auf die bei der Herstellung der Schichten angewandten Abscheideverfahren eingegangen werden.

4 Schichtherstellung

Unter dem sogenannten Zerstäuben oder Sputtern versteht man ganz allgemein den Beschuß einer Festkörperoberfläche, des Targets, mit Gasionen so hoher Energie (einige 100 eV), daß Atome oder Atomgruppen aus der Festkörperoberfläche herausgeschlagen werden und sich in der Umgebung anlagern können. Die Gasionen werden durch eine Gasentladung erzeugt und durch eine elektrische Potentialdifferenz zum Target hin beschleunigt.

Die Sputterverfahren unterscheiden sich durch die Art der Gasentladung (Gleichstrom- (DC), gepulste Gleichstrom- (Puls-DC) oder Hochfrequenz-(HF)-Entladung), sowie durch die geometrische Anordnung von Target, Substrat und der Vorrichtung für die Ionenerzeugung.

In diesem Kapitel werden die beiden zur Schichtabscheidung angewandten Beschichtungsverfahren, das HF-Magnetron-Zerstäuben und das (Doppel)Ionenstrahlzerstäuben, sowie die eingesetzten Beschichtungsanlagen vorgestellt. Ferner wird auf die Substratmaterialien und deren Reinigung und Vorbehandlung eingegangen.

4.1 HF-Magnetron-Zerstäubungsprozeß

Beim HF-Magnetron-Zerstäuben brennt das Plasma im Rezipienten zwischen Target und Substrat. Das Target ist gegenüber dem Plasma negativ geladen, so daß die Gasionen eine Beschleunigung in Richtung des Targets erfahren und die Targetoberfläche zerstäuben⁶. Der in der Kammer herrschende Prozeßdruck liegt hierbei im Bereich von ca. 0,1 Pa bis zu einigen Pascal.

Zur Schichtabscheidung im HF-Magnetron-Verfahren wurde eine rechnergesteuerte Beschichtungsanlage der Firma Nordiko Ltd. vom Typ Nordiko 2050 verwendet, die in einem Reinraum der Klasse 1000 aufgestellt ist. Durch einen Hochvakuumzustand mit einer Turbomolekularpumpe kann die Anlage auf einen Enddruck von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ Pa evakuiert werden. Die Innenansicht des Vakuumrezipienten der Anlage ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

⁶ Eine detaillierte Beschreibung der physikalischen Vorgänge beim HF-Magnetron-Zerstäuben findet sich in [33].

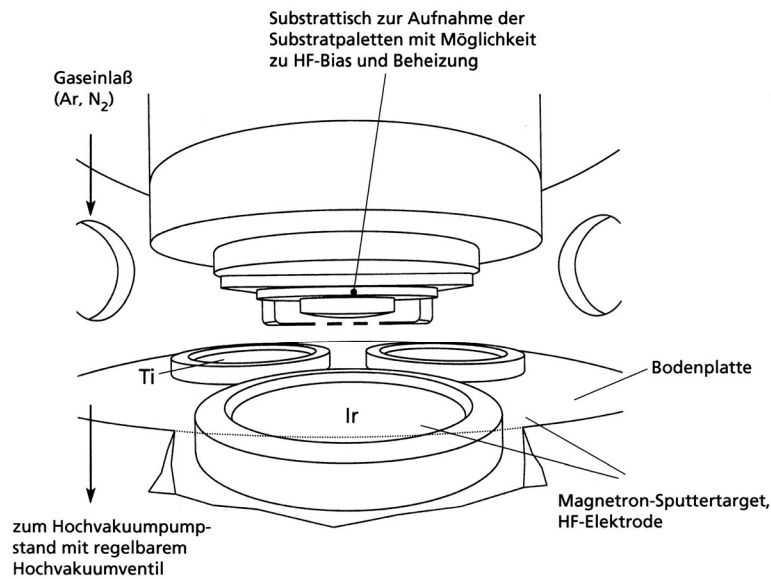


Abbildung 7 Schematische Innenansicht der HF-Magnetron-Anlage Nordiko 2050

Im Boden des Anlagenrezipienten sind drei Magnetronsputterquellen angeordnet, die je ein Target aufnehmen und mit einer Frequenz von 13,56 MHz einzeln betrieben werden können. Über den Targets befindet sich der Substrattisch zur Aufnahme der Substratpaletten. Der Tisch wird für die Beschichtung über das entsprechende Target gefahren, wobei der Abstand zwischen Target und Substrat zwischen 40 mm und 95 mm variiert werden kann. Die zu beschichtenden Substrate zeigen in dieser Anordnung nach unten (sputter-up-Anordnung), damit wird die Ablagerung von Partikeln (z.B. Staub) auf den Substraten während der Beschichtung weitgehend vermieden. Die Substratpaletten können mit einem HF-Substratbias von bis zu 1000 W bei einer Frequenz von 13,56 MHz beaufschlagt werden. Dies wurde zur Vorreinigung der Substrate in einem Argonplasma (vgl. Abschnitt 4.4) angewandt. Die Abscheidung der TiN- und IrO_x-Schichten (Platin-Schichten wurden in diesem Verfahren nicht abgeschieden) erfolgte im reaktiven Verfahren. Dabei wird ein Metalltarget, im vorliegenden Fall Titan bzw. Iridium in einer Argon-Stickstoff- bzw. Argon-Sauerstoff-Atmosphäre zerstäubt. Die abgesputterten Targetteilchen reagieren auf dem Weg zum Substrat bzw. auf der Substratoberfläche mit dem Reaktivgas, so daß ein Nitrid, bzw. ein Oxid abgeschieden wird. Die Gaszusammensetzung wird hierbei in der eingesetzten Anlage über Massenflußregler gesteuert. Der Gesamtdruck im Rezipienten läßt sich durch ein Hochvakuumregelventil regeln. Einstellbar sind für die Beschichtungsprozesse Gesamtdruckwerte von ca. 0,5 bis 5 Pa.

4.2 Ionenstrahl- und Doppelionenstrahlzerstäubungsprozeß

Beim Ionenstrahlzerstäuben wird das Plasma in einer Ionenquelle erzeugt und ist in dieser zunächst eingeschlossen. Die positiv geladenen Ionen des Plasmas werden durch eine Extraktionsoptik, zwei Gitter, die auf unterschiedlichen elektrischen Potentialen liegen, aus der Quelle herausgezogen und auf das Target hin beschleunigt. Da das Gas direkt in die Ionenquelle eingelassen wird, herrscht im Rezipienten mit Drücken im Bereich von $8 \cdot 10^{-3}$ Pa bis max. 10^{-1} Pa ein wesentlich geringerer Druck als beim HF-Magnetron-Zerstäuben, bei dem das Gas direkt in die Kammer eingelassen wird. Dadurch, daß bei diesem Verfahren kaum Ladungstransport über die Substrate erfolgt, erwärmen sich diese bei der Beschichtung kaum, so daß das Ionenstrahlverfahren gerade auch zur Beschichtung von temperaturempfindlichen Substratmaterialien, wie Polymeren, eingesetzt werden kann.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde eine Doppel-Ionenstrahl-Anlage von Typ Nordiko 3450 eingesetzt. Die Anlage ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt. Der Rezipient der Anlage wird durch einen Hochvakuumzustand, bestehend aus einer Drehschiebervorpumpe und einer Turbomolekularpumpe, auf einen Enddruck von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ Pa evakuiert. Im Rezipienten befinden sich die Ionenquellen mit Neutralisatoren, eine Targettrommel, die Substrataufnahme und ein Schwingquarz zur Bestimmung der Schichtdicke. Auf der drehbaren, wassergekühlten Targettrommel können bis zu vier Sputtertargets angebracht werden. Die Anlage ist mit zwei filamentlosen RF-Multipolarquellen ausgestattet: der Depositions-Ionenquelle und der Assist-Ionenquelle. Die Depositions-Ionenquelle, die mit Argon betrieben wird, wird zum Zerstäuben des Targets eingesetzt. Dazu wird der Ionenstrahl, der durch eine gewölbte Extraktionsoptik fokussiert wird, auf das Target gelenkt, wo es zum Heraus schlagen von Targetmaterial kommt. Die Assist-Ionenquelle ist so angeordnet, daß der Ionenstrahl auf das Substrat gerichtet wird. Sie hat denselben Durchmesser wie der Substratteller und eine ebene Extraktionsoptik, so daß der gesamte Substratteller einem gleichmäßigen Ionenbeschuß ausgesetzt wird.

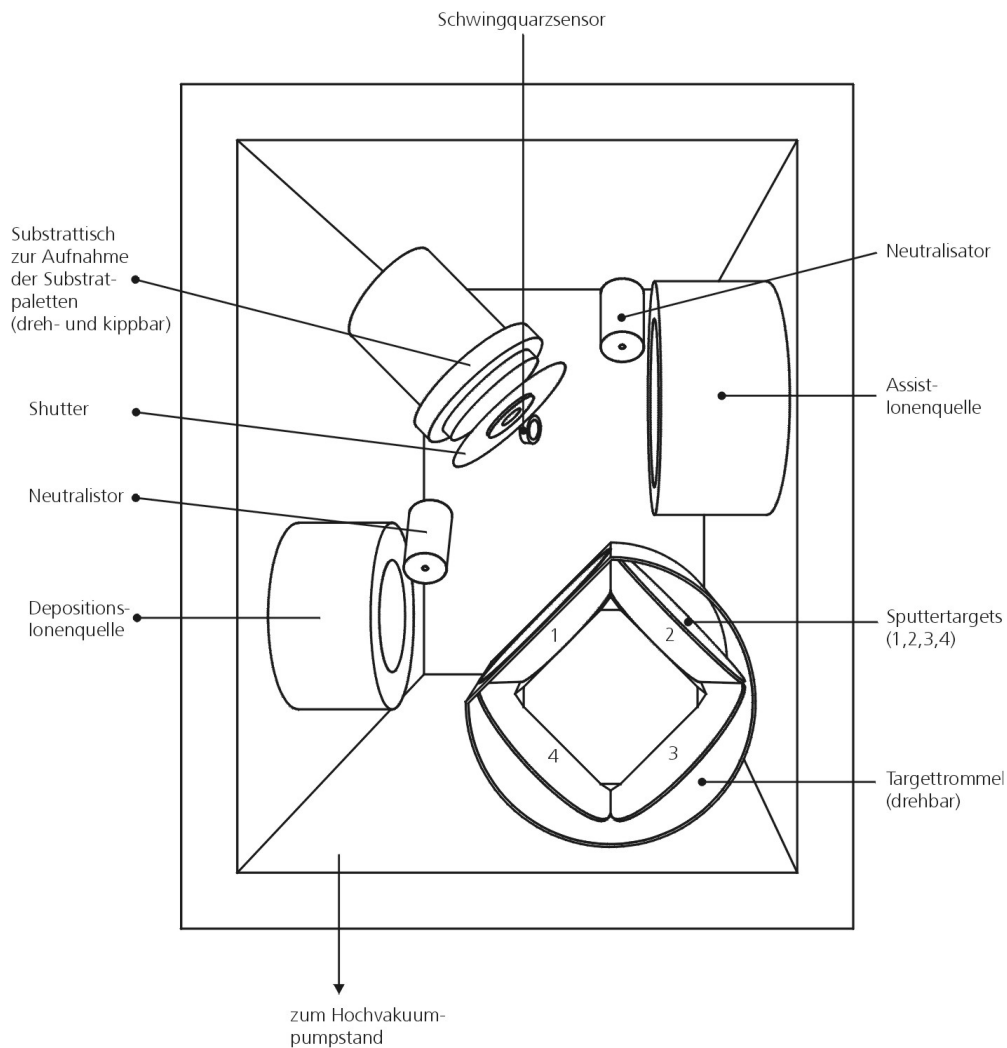


Abbildung 8: Innenansicht der Doppelionenstrahlanlage

Um eine Aufweitung der positiven Ionenstrahlen und eine Aufladung elektrisch isolierender Targets bzw. Substrate zu verhindern, werden den Ionenstrahlen Elektronen zugesetzt, die durch zwei filamentlose Plasma-Bridge-Neutralisatoren erzeugt werden. Die beiden Neutralisatoren sind jeweils vor den Quellen angebracht. Zur genauen Funktionsweise der Plasma-Bridge-Neutralisatoren und auch der Ionenquellen sei auf [34] verwiesen. Der Substrattisch, auf den die Substrate aufgeklemt werden, ist drehbar, damit eine möglichst gleichmäßige Beschichtung über die gesamte Fläche der Substratpalette erreicht werden kann. Er ist gegenüber der Assistent-Ionenquelle zwischen 0 und 90°C kippsbar, so daß verschiedene Winkel zwischen Substrat und Target bzw. Assistentquelle eingestellt werden können. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde dieser Winkel fest auf 90°C eingestellt. Vor der Substratpalette ist ein Shutter angebracht, der beim Einstellen der Beschichtungsparameter die Substrate abschirmt. Während der Beschichtung kann

die Massenbelegungsrate mit einem Schwingquarz gemessen werden, der neben dem Substrat-
teller angebracht ist.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden die nachfolgend beschriebenen Prozeßvarianten
angewandt, die in Abbildung 9 schematisch dargestellt sind:

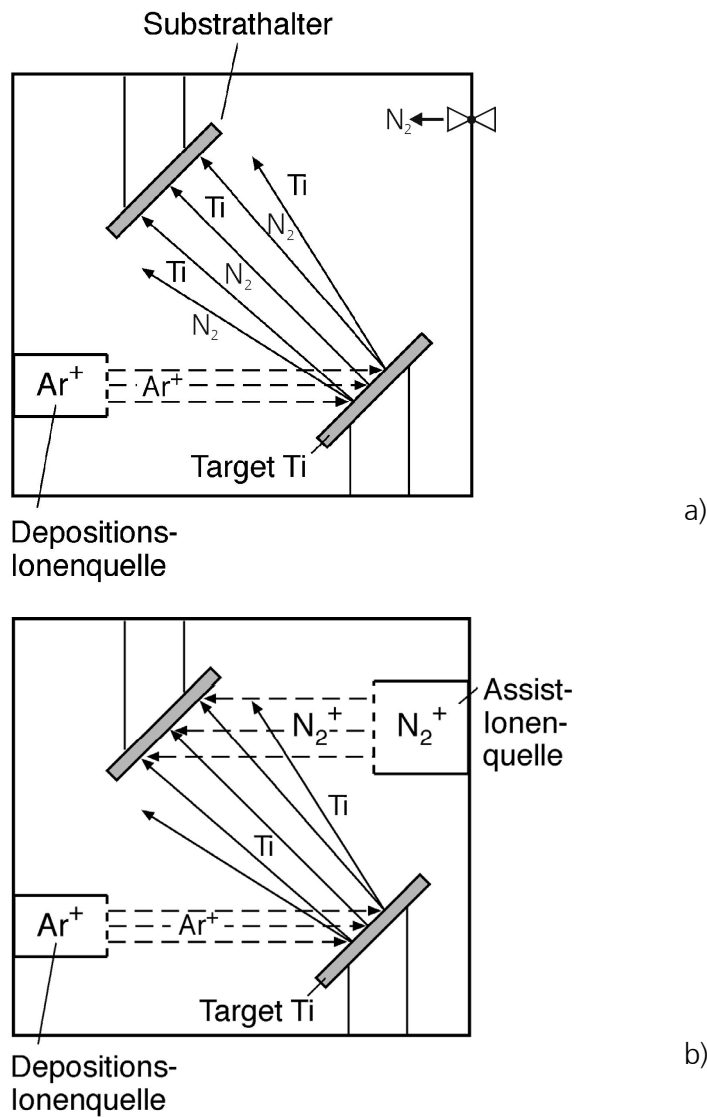


Abbildung 9 Prozeßvariation, die bei der Schichtabscheidung in der Ionenstrahlanlage eingesetzt wurden
a) (reaktives) Ionenstrahlzerstäuben (IBS)
b) Doppelionenstrahlzerstäuben (DIBS)

Ionenstrahlzerstäuben und reaktives Ionenstrahlzerstäuben

Beim Ionenstrahlzerstäuben wird, wie oben erläutert, mit der Depositionsquelle ein Argonionenstrahl erzeugt, der fokussiert auf das Target gelenkt wird, wo es zur Zerstäubung von Targetmaterial kommt. Für die reaktive Abscheidung von Nitriden bzw. Oxiden, wird zusätzlich das Reaktivgas, also Stickstoff oder Sauerstoff, über ein Gaseinlaßventil in die Kammer eingelassen, wo es dann zur Reaktion zwischen den vom Target abgestäubten Teilchen und den Gasteilchen kommt.

Doppelionenstrahlzerstäuben

Beim Doppelionenstrahlzerstäuben, das für die Abscheidung von TiN-Schichten eingesetzt wurde, wird das Targetmaterial Titan mit dem Depositions-Ionenstrahl zerstäubt. Gleichzeitig wird die Assistionenquelle mit dem Reaktivgas Stickstoff bei Energien von ca. 20 bis 100 eV betrieben und auf das Substrat gelenkt. Durch den Beschuß der aufwachsenden Schicht mit den Stickstoffionen wird eine Nitridschicht erzeugt. Zusätzlich bewirkt der Ionenbeschuß eine Verdichtung bzw. ein teilweises Resputtern der aufwachsenden Schicht.

4.3 Substratmaterialien und Vorreinigung

Im Hinblick auf die Anwendung im Bereich der Ablation und der Stimulation wurden Substratmaterialien eingesetzt, die in diesem Anwendungsbereich relevant sind. Dadurch wurden im wesentlichen zwei Substratklassen betrachtet: Metalle bzw. Metallegierungen und nichtleitende Kunststoffe.

Für die Fertigung von Ablationskathetern werden flexible, biokompatible Kunststoffe eingesetzt, wie z.B. die unter Handelsnamen wie Tecoflex, Celanex oder Pellethane erhältlichen Polymere. Für die hier dargestellten Untersuchungen wurde ein Polyether-Polyamid-Blockcopolymer als Substratmaterial eingesetzt, das von der Firma Elf Atochem hergestellt und unter dem Handelsnamen PEBAX® für medizinische Anwendungen vertrieben wird. Es standen unterschiedliche PEBAX-Modifikationen zur Verfügung, die sich durch die Art und den Anteil von Additiven, Farbstoffe und Röntgenkontrastmittel (BaSO_4) unterscheiden. Die Spezifikationen der eingesetzten PEBAX-Typen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Für die Beschichtungsversuche wurden sowohl Stücke extrudierter PEBAX-Schläuche (Außendurchmesser 1,97 mm, Innendurchmesser 1,29 mm), als auch spritzgegossene Flachproben (Dicke 2 mm) eingesetzt.

Tabelle 1: Spezifikationen der eingesetzten Kunststoffmaterialien [35]:

		Anteil BaSO ₄	Farbe
PEBAX	Nr. 1	-	ungefärbt
	Nr. 2	20%	blau
	Nr. 3	30%	blau
	Nr. 4	30%	weiß

Bei der Fertigung von Schrittmacherelektroden werden Edelmetalle (Platin, Titan) bzw. Edelmetallegierungen (Platiniridium), sowie Edelstähle eingesetzt. Diese Materialien wurden auch für die hier beschriebenen Beschichtungsversuche als Substratmaterialien verwendet. Es standen sowohl Elektrodenköpfe aus Platin, Titan und Elgiloy®, sowie Hülsen aus Platiniridium (Länge 5 mm, Durchmesser 2 mm) zur Verfügung.

Außer den Substratmaterialien, die für die Anwendungen interessant sind, wurden bei den Beschichtungsversuchen auch jeweils polierte Siliciumstücke (ca. 20 x 20 mm²) und Quarzglasplättchen (Durchmesser 22 mm, Dicke 1,2 mm) mit polierter Oberfläche als Referenzproben beschichtet.

Da insbesondere Fette und Öle die Haftung der Schicht auf dem jeweiligen Substrat drastisch verringern können, müssen die Substrate vor der Beschichtung gereinigt werden. Folgende Reinigungsschritte führten zu einer befriedigenden Oberflächenqualität der Elektrodenköpfe und Hülsen:

- 10 minütige Behandlung im Ultraschallbad mit wässriger Reinigungslösung
- 2 minütige Behandlung im Ultraschallbad mit Reinstwasser
- Nachbehandlung mit Aceton

Für die übrigen verwendeten Substratmaterialien erwies es sich als ausreichend, die Proben mit einem in Lösungsmittel getränktem Wattestäbchen oder Reinigungstuch zu wischen. Zur Reinigung der Kunststoffproben wurde Methanol, zur Reinigung der Silicium- und Quarzglassubstrate Aceton als Lösungsmittel verwendet.

Alle Substrate wurden ferner direkt vor der Beschichtung einem Plasmavorbereitungsschritt unterworfen, auf den im folgenden Abschnitt genauer eingegangen wird.

4.4 Plasmavorbehandlung

Bei der Plasmavorbehandlung wird die Substratoberfläche einem Ionenbeschuß ausgesetzt. Dadurch werden Adsorbate und bei Verwendung hoher Ionenenergien auch Substratmaterial von der Substratoberfläche entfernt, was sich günstig auf die Haftung der danach aufgetragenen Schichten auswirkt. Bei der Beschichtung von Polymeren kann der Ionenbeschuß zudem zur Aktivierung von Polymerendgruppen führen, was sich ebenfalls positiv auf die Haftung der später aufgetragenen Schichten auswirken kann.

Beim HF-Magnetron-Prozeß wird zur Vorbehandlung eine HF-Entladung am Substratteller gezündet und so abgestimmt, daß die positiv geladenen Argonionen gegen das Substrat beschleunigt werden. Beim Ionenstrahlzerstäuben wird zur Vorreinigung der Substrate nur die Assistentenquelle betrieben, also ein Ionenstrahl auf die Substrate gelenkt.

Ein Problem bei der Vorbehandlung von Kunststoffen ist die Temperaturempfindlichkeit der Materialien. Ist die Erwärmung durch den Ionenbeschuß aufgrund der Ionenenergie oder der Dauer der Vorbehandlung zu hoch, kann es zu Verformung des Substrates kommen. Die Vorbehandlungsparameter müssen deshalb genau auf den jeweiligen Kunststoff angepaßt werden. Dazu wurden Versuche im Ionenstrahlverfahren durchgeführt, in denen die zur Verfügung stehenden Kunststoffmaterialien einer Plasmavorbehandlung ausgesetzt wurden, wobei die Dauer des Vorbehandlungsschritts, die Ionenenergie und die Ionenart variiert wurde. In Tabelle 2 sind die variierten Parameter zusammengefaßt.

Tabelle 2 Parameter, die bei der Plasmavorbehandlung der Substrate variiert wurden:

Ionenart	Argon, Sauerstoff, Stickstoff
Ionenenergie	60-300 eV
Behandlungsdauer	1-5 Minuten
Beschichtungsmaterial	Platin, TiN

Nach den jeweiligen Vorbehandlungsschritten wurden die Substrate mit Platin oder TiN beschichtet. Nach der Beschichtung erfolgt eine mikroskopische Untersuchung der Proben auf Schädigungen.

Alle mit hoher Ionenenergie (300 eV) vorbehandelten Kunststoffproben zeigten nach den Versuchen deutliche Verformungen, was auf eine zu hohe thermische Belastung zurückgeführt werden kann. Durch Senkung der Ionenenergie auf 60 eV konnte diese Schädigung vermieden werden. Bei einer Behandlungsdauer unter 3 Minuten bei dieser geringen Ionenenergie wurde jedoch bei einigen wenigen Proben nach der Beschichtung Schichtversagen aufgrund zu geringer Haftung zwischen Schicht- und Substratmaterial beobachtet. Eine gute Schicht-Substrat-Haftung konnte durch Verlängerung der Vorbehandlungsdauer auf 5 Minuten bei einer Energie von 60 eV erreicht werden.

Ein Einfluß der Ionenart wurde bei den Versuchen nicht beobachtet. Dies ist insofern erstaunlich, da in der Literatur darauf hingewiesen wird, daß neben der Energie der zur Vorbehandlung verwendeten Ionen und der Dauer der Behandlung, auch die Ionenart Einfluß auf die Haftung von Schichten auf Polymersubstraten hat [36]. Es ist anzunehmen, daß ein solcher Unterschied bei Anwendung von Untersuchungsmethoden, die zur genaueren Analyse der Haftung von Schichten eingesetzt werden können, wie z.B. Scotchtape-Test oder Scanning-Scratch-Test [37], aufzulösen wäre. Für die hier beschriebenen Untersuchungen war jedoch die Haftung der Schichten unabhängig von der Ionenart ausreichend gut, weshalb dieser Aspekt nicht weiter vertiefend betrachtet wurde. Für die weiteren Versuche wurden Argonionen verwendet.

5 Leitfähigkeit der Schichten

5.1 Bestimmung des spezifischen Flächenwiderstandes von dünnen Schichten

Eine gängige Methode zur Bestimmung des Flächenwiderstandes von dünnen Schichten ist die 4-Punkt-Meßmethode [38]. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist, daß die zu analysierende Schicht auf ein nichtleitendes Substrat aufgebracht ist. Für die Bestimmung des Flächenwiderstandes werden vier Kontakte auf die Schicht aufgebracht (z.B. durch Aufdampfen) oder aufgesetzt, über zwei der Kontakte wird ein konstanter Meßstrom geleitet und über die beiden anderen Kontakte der sich ergebende Potentialabfall gemessen. Gängig sind lineare und quadratische Anordnungen der Kontakte [32]. Bei der linearen Anordnung liegen die vier Kontakte auf einer Linie, der Meßstrom wird über die beiden äußeren Kontakte geleitet, der Potentialabfall zwischen den beiden inneren Kontakten gemessen. Für die durchgeführten Untersuchungen wurde eine quadratische Anordnung verwendet, die in Abbildung 10 schematisch dargestellt ist.

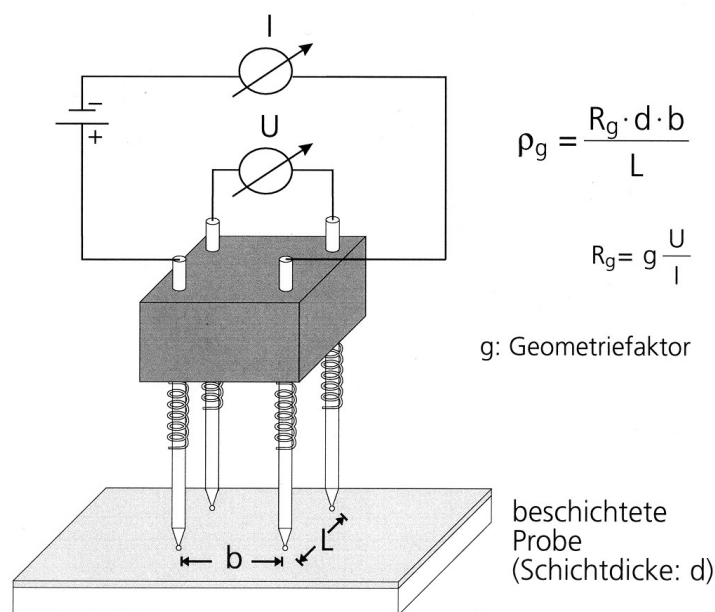


Abbildung 10 Bestimmung des spezifischen Flächenwiderstandes ρ_g von dünnen Schichten mittels der 4-Punkt-Meßmethode

Bei dieser Anordnung werden vier auf den Ecken eines Quadrats angeordneten Metallstifte auf die ebenfalls quadratische beschichtete Probe aufgesetzt. Durch zwei der Stifte wird ein kleiner

Meßstrom I geleitet (für die Untersuchungen wurde typischerweise zwischen 1 und 10 mA vorgegeben) und über die beiden anderen Stifte die Spannung U abgegriffen. Der spezifische Flächenwiderstand ρ_g der Schicht läßt sich dann nach folgender Gleichung bestimmen:

$$\rho_g = \frac{R_g \cdot d \cdot b}{L},$$

wobei d die Dicke der Schicht, b und L die Abstände der Metallstifte sind und

$$R_g = g \cdot \frac{U}{I}$$

gilt.

Hierbei ist g ein Geometriefaktor, der die Größe der Probe berücksichtigt. Für den Fall einer unendlich ausgedehnten Probe ist dieser Faktor gleich 9,06 [39]. Für die hier beschriebene Meßanordnung ist der Geometriefaktor nicht bekannt. Eine Möglichkeit, das Geometrieproblem zu umgehen, besteht in der Anwendung der Van-der-Pauw-Messung, bei der Werte unabhängig von der Geometrie der Proben erhalten werden können [40]. Da jedoch in dieser Arbeit lediglich die grundsätzliche Abhängigkeit des spezifischen Flächenwiderstandes der Schichten von den Abscheidebedingungen untersucht wurde, wurde darauf verzichtet, diese Methode anzuwenden und folgendermaßen vorgegangen: Die Probendimensionen der untersuchten Proben wurden für alle Substrate näherungsweise konstant gehalten ($20 \times 20 \text{ mm}^2$, relativer Fehler 3%). Es wurde ferner angenommen, daß damit auch der Geometriefaktor als konstant angesehen werden kann (Wie in Abschnitt 10.2 dargestellt, ist diese Annahme zulässig). Betrachtet wurde dann ein normierter Flächenwiderstand $\rho^* = \rho_g/g$, der auch in den nachfolgenden Grafiken verwendet wurde. Nachteil dieser Vorgehensweise ist allerdings, daß die bei den Untersuchungen erhaltenen Werte nicht quantitativ, sondern lediglich qualitativ mit Werten aus der Literatur verglichen werden können.

Zur Abschätzung von Fehlern, insbesondere der geometriebedingten Einflußfaktoren, wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse im einzelnen, zusammen mit einer quantitativen Fehlerbetrachtung, im Anhang (Abschnitt 10.2) dargestellt sind. Die Analysen zeigten, daß der Hauptfehler bei der Bestimmung des Flächenwiderstandes mit Hilfe der dargestellten Anordnung von der Unsicherheit ($\pm 10\%$, vgl. Abschnitt 10.1) bei der Bestimmung

der Schichtdicke verursacht wird. Dieser Fehler ist in den nachfolgenden Grafiken jeweils angegeben.

Für die Bestimmung von ρ^* wurden pro Probe 5-10 Messungen der Spannungen bei einem vorgegebenen Meßstrom von 1 bzw. 10 mA durchgeführt und daraus R_g und ρ^* bestimmt. Die Messungen wurden bei 23°C durchgeführt, so daß von der Temperatur verursachte Änderungen des spezifischen Flächenwiderstandes in guter Näherung vernachlässigt werden können. Es kann daher für die Interpretation der in den Abschnitten 5.3 und 5.4 dargestellten Ergebnisse vorausgesetzt werden, daß Veränderungen von ρ^* durch Änderungen von ρ_{residual} , also des Anteils des Widerstandes, der von der Mikrostruktur und der Schichtzusammensetzung beeinflusst wird (vgl. Abschnitt 3.2), verursacht werden.

5.2 Herstellung von Platin- und TiN-Schichten im (Doppel)-Ionenstrahlverfahren

Für die Untersuchungen zur Leitfähigkeit der metallischen Schichten wurden im Ionenstrahlverfahren und im Doppelionenstrahlverfahren glatte Platin- und TiN-Schichten auf nichtleitenden Substraten aus PEBA, Silicium und Quarzglas abgeschieden.

Für die Herstellung der Platin-Schichten wurde das Einstrahlverfahren angewandt, für die Abscheidung der TiN-Schichten das reaktive Einstrahl- und das Doppelionenstrahlverfahren. Ein Argonionenstrahl wurde jeweils zur Zerstäubung des Targetmaterials (Platin bzw. Titan, Reinheit 99,9%) eingesetzt. Variiert wurden bei der Herstellung der Platinschichten die Beschleunigungsspannungen an der Extraktionsoptik der Depositionsquelle, also die Ionenenergie der zur Zerstäubung eingesetzten Argonionen. Die Titanitrid-Schichten wurden unter Variation von Stickstofffluß und Ionenenergien der Stickstoffionen abgeschieden. Die Prozeßparameter sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 3 Prozeßparameter für die Abscheidung von Platinschichten:

Gesamtdruck p_{tot}	0,04 Pa
Depositionsquelle	
Argonfluß	75 sccm
Argonionenenergie	600-800 eV
Sputterleistung	140-170 W

Tabelle 4

Prozeßparameter für die Abscheidung von TiN-Schichten:

Gesamtdruck p_{tot}	0,04-0,06 Pa
Depositionsquelle	
Argonionenenergie	600 eV
Sputterleistung	160 W
Assistquelle	
Stickstoffionenenergie U_A	0-90 eV
Stickstofffluß	15-45 sccm

Nach der Beschichtung wurden die Schichtdicke und der spezifische Flächenwiderstand bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Leitfähigkeit sind für die beiden Materialien in den beiden folgenden Abschnitten dargestellt. Zu den zur Bestimmung der Schichtdicke angewandten Methoden sei auf den Anhang verwiesen.

5.3 Ergebnisse Platinschichten

In Abbildung 11 ist der normierte Flächenwiderstand ρ^* von Platinschichten auf PEBAX-Substraten in Abhängigkeit von der Ionenenergie der Argonionen (Depositionsionenenergie U_D) für den Bereich von 600 bis 800 eV aufgetragen.

Bei einer Ionenenergie von 600 eV werden Flächenwiderstände ρ^* von ungefähr $10 \mu\Omega\text{cm}$ erreicht. Eine Erhöhung der Ionenenergie auf 700 eV bewirkt eine Senkung des Flächenwiderstandes auf ca. $6 \mu\Omega\text{cm}$. Die weitere Erhöhung von U_D auf 800 eV führt dann zu keiner weiteren signifikanten Änderung von ρ^* .

Die Erhöhung von U_D führt zu einer Erhöhung der Energie der abgesputterten Platinteilchen, da die Argonionen durch Impulsübertrag Atome bzw. Atomgruppen aus dem Targetmaterial heraus schlagen. Eine Veränderung der Platinteilchenenergie bewirkt ferner, wie in Kapitel 3 dargestellt, eine Veränderung der Mikrostruktur. Aus den Regeln von Matthies und den beobachteten Ergebnissen läßt sich schließen, daß die durch Erhöhung von U_D von 600 eV auf 700 eV eingebrachte zusätzliche Energie zum Aufbau einer Schichtstruktur führt, die durch weniger Schichtdefekte gekennzeichnet ist. Man kann sich beispielsweise vorstellen, daß ein mit $U_D = 600 \text{ eV}$ vom Target abgesputtertes Platinteilchen, das auf einem Zwischengitterplatz eingebaut wird, auf einen stabilen Gitterplatz gelangen kann, wenn seine Energie erhöht wird, dadurch daß es mit $U_D = 700 \text{ eV}$ abgesputtert wird. Außerdem kann man annehmen, daß durch die zusätzlich einge-

brachte Energie Prozesse ausgelöst werden, die eine Art "Selbstheilung" bewirken: Die vom Target abgesputterten Platinteilchen treffen auf die aufwachsende Schicht, ihre kinetische Energie wird dort zum Teil in Schwingungsenergie umgewandelt. Dadurch können andere Teilchen genügend Energie aufnehmen, um zu stabilen Gitterplätzen zu gelangen oder auch eingebaute Fremdatome (Argonteilchen) desorbiert werden. Die Defektstellendichte sinkt.

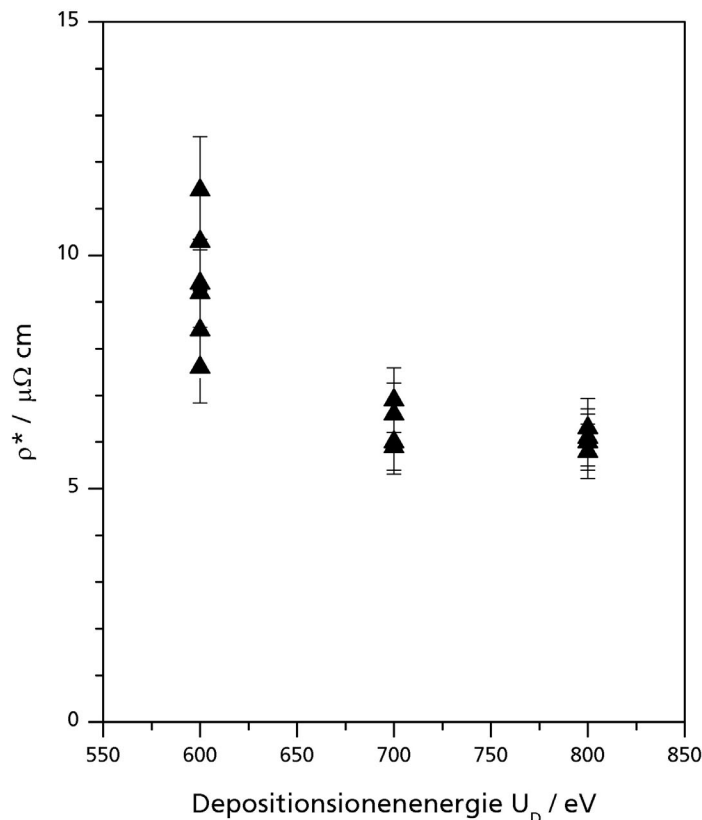


Abbildung 11 Normierter Flächenwiderstand ρ^* von Platinschichten in Abhängigkeit von der Depositionsenergie U_D

Über das Absinken des spezifischen Flächenwiderstandes ρ bei Erhöhung der Teilchenenergie wird auch in der Literatur berichtet:

So sind in [41] Untersuchungen an Platinschichten, die durch filtered vacuum arc deposition auf Glas abgeschieden wurden, beschrieben. Bei diesem Prozeß werden selektiv Metallionen einer bestimmten Energie deponiert. Untersucht wurden von den Autoren zwei Energieeinstellungen, 100 eV und 2,2 keV. Die Autoren bestimmten für Schichten, die bei der hohen Platinenergie abgeschieden wurden, einen deutlich geringeren Flächenwiderstandes als für die Schichten die

mit Platinenergien von 100 eV deponiert wurden. Das Absinken von ρ konnte im Rahmen der Untersuchungen direkt mit einem Ansteigen der Korngrößen und damit einem Absinken der Streuung der Leitungselektronen an Korngrenzen korreliert werden. Hofmann und Fischer beobachteten für aufgedampfte Platinschichten, daß eine zusätzlichen Beheizung des Substrates, was ebenfalls eine Energieerhöhung der am Prozeß beteiligten Partikel bewirkt, zum Absinken des Flächenwiderstandes gegenüber Schichten führt, die ohne zusätzliche Substratbeheizung abgeschieden wurden [42].

Fraglich ist nun, warum eine weitere Erhöhung der Depositionsenergie von 700 auf 800 eV zu keiner weiteren Veränderung von ρ^* mehr führt, wie es in dieser Arbeit beobachtet wurde. In der Literatur wurden keine Hinweise auf ein vergleichbares Ergebnis gefunden (Die bereits zitierten Autoren untersuchten jeweils nur zwei Energieeinstellungen).

Folgende Effekte könnten den beobachteten Verlauf von $\rho^*(U_D)$ verursachen:

- I) Die durch die Erhöhung von U_D von 700 auf 800 eV zusätzlich in das Target eingebrachte Energie bewirkt im Gegensatz zur Erhöhung von 600 auf 700 eV, doch keine weitere Erhöhung der Energien der abgesputterten Platinteilchen und somit keine Veränderung der Mikrostruktur der aufwachsenden Schicht mehr.
- II) Die Erhöhung von U_D von 700 auf 800 eV bewirkt ebenso wie die Erhöhung von U_D von 600 auf 700 eV eine weitere Erhöhung der Platinteilchenenergien, löst aber nicht nur einen Abbau von Defekten, sondern auch einen Aufbau aus, wobei sich zufällig in diesem Energiebereich die Defektdichte nicht verändert.

Im folgenden sollen nun diese beiden Hypothesen diskutiert werden.

Hypothese I:

Zur Diskussion dieser Hypothese sollen kurz die Mechanismen, die beim Zerstäuben einer Festkörperoberfläche auftreten, dargestellt werden⁷: Trifft ein Ion auf das Target, so verteilt sich seine Energie durch eine Folge von Zweierstößen zwischen Ionen und Atomen des Gitters bzw. zwischen den Gitteratomen untereinander in einem begrenzten Volumen auf die Gitteratome. Ein Bruchteil der Energie wird bei der Entwicklung dieser Stoßkaskade an Atome übertragen, die an

⁷ Eine ausführliche Beschreibung der Zerstäubungsmechanismen findet sich in [33] und [43].

die Oberfläche des Targets zurückgestreut werden. Diese Atome können das Gitter verlassen, wenn ihre Energie die Oberflächenbindungsenergie übersteigt. Die übrige Energie wird an die Targetelektronen abgegeben. Die Anzahl der abgesputterten Targetatome pro einfallendes Ion wird als Sputterausbeute S bezeichnet. Es ist bekannt, daß S zunächst in erster Näherung linear mit der Energie der einfallenden Ionen, ab einigen 100 eV schwächer als linear anwächst. Abhängig von Ion- und Targetkombination erreicht S im Bereich von einigen bis einigen 10 keV Einfallenergie ein Maximum und fällt bei weiterer Erhöhung der Beschußenergie wieder ab. Die angewandten Argonionenenergien von bis zu 800 eV liegen jedoch weit von diesen Beschußenergien, bei denen nicht mehr zerstäubt und damit keine Energie auf abgesputterte Teilchen übertragen werden kann, entfernt. Es kann somit zuerst einmal festgehalten werden, daß im angewandten Argonionenenergiebereich Energie auf abgesputterte Platinteilchen übertragen wird.

Ergebnissen von experimentellen Messungen und Simulationsrechnung zufolge steigt für die angewandten Beschußionenenergien (600 - 800 eV) die auf die abgesputterten Teilchen übertragene mittlere Energie in erster Näherung ähnlich wie die Sputterausbeute linear an [33],[44]. Es ist damit davon auszugehen, daß eine Erhöhung der Depositionsionenenergie von 700 auf 800 eV ebenso wie die Erhöhung von 600 auf 700 eV zu einer Erhöhung der Energie der abgesputterten Platinteilchen und damit zu Veränderungen in der Mikrostruktur der aufwachsenden Schicht führt.

Hypothese I kann somit verworfen werden.

Hypothese II:

Die Erhöhung der in die aufwachsende Schicht eingebrachte Energie kann, wie oben dargestellt, zum Abbau von Defektstellen führen. Es ist jedoch anzunehmen, daß auch Defektstellen erzeugt werden, z.B. dadurch das bereits in die Schicht eingebaute Teilchen durch auftreffende Teilchen auf Zwischengitterplätze gestoßen werden. Es könnte nun sein, daß diese beiden konkurrierenden Effekte in unterschiedlichen Energiebereichen unterschiedlich stark wirksam sind. Insbesondere wird folgendes vermutet: bei niedriger Energie der Beschußionen (im hier vorliegenden Fall unter 700 eV) ist der Abbau von Defektstellen der vorherrschende Mechanismus. Bei Erhöhung der Beschußionenenergie wird ein Bereich erreicht (in hier vorliegenden Fall für Depositionsionenenergien zwischen 700 eV und 800 eV), in dem sich beide Effekt in etwa die Waage halten.

Bei noch höheren Beschußenergien ist dann die Erzeugung von Defektstellen der dominierende Mechanismus.

Nach diesen Überlegungen müßte bei einer weiteren Erhöhung von U_D auf Energien größer 800 eV ρ^* wieder ansteigen. Versuche, Schichten bei $U_D = 1000$ eV abzuscheiden, scheiterten, da das Target aufgrund der auftretenden hohen Wärmebelastung geschädigt wurde und damit eine Schichtabscheidung nicht möglich war. Für eine erfolgreiche Durchführung solcher Versuche müßte die Targetkühlung verbessert und gegebenenfalls ein dickeres Target verwendet werden (aufgrund des hohen Edelmetallpreises ist dies jedoch mit sehr hohen Kosten verbunden). Eine Verringerung der Depositionsenergie auf geringere Werte als 600 eV, was nach den oben dargestellten Überlegungen ebenfalls zu einer Erhöhung von ρ^* führen müßte, ist anlagentechnisch prinzipiell möglich, erwies sich jedoch als nicht praktikabel, da bei Beibehaltung der übrigen Parameter, wie Druck und Gasfluß, was für die Vergleichbarkeit der Proben untereinander Voraussetzung ist, die Sputterrate extrem absinkt.

Die beschriebenen gegenläufigen Effekte werden jedoch trotzdem als wahrscheinlichste Ursache für den beobachteten Verlauf von ρ^* angenommen, da Arbeiten zum Einfluß der Ionenenergien auf die in PVD-Schichten wirksamen intrinsischen Spannungen ([45] bis [48]) für das Vorhandensein solcher gegenläufiger, in verschiedenen Energiebereichen wirksamen Einflüsse auf die Mikrostruktur und die Schichteigenschaften sprechen. Die intrinsischen Schichtspannungen werden durch Verdichtung bzw. Verzerrung des idealen Kristallgitters verursacht und sind damit ebenfalls direkt mit der Schichtmikrostruktur gekoppelt. Durch den Beschuß der aufwachsenden Schicht mit hochenergetischen Teilchen (Gas- oder Metallteilchen) kommt es zum Einbau von Atomen auf energetisch ungünstigen Zwischengitterplätzen ("atomic peening" [47]) und zum Aufbau von intrinsischen Druckspannungen. Es wird beobachtet, daß z.B. beim Anlegen eines zusätzlichen Substratbias, diese Druckspannungen mit steigender Biasspannung, also der „Beschußenergie“, zuerst zunehmen, ab einem bestimmten Energieniveau dann jedoch wieder abnehmen. Für diese Verringerung der intrinsischen Druckspannungen werden sog. "thermal spikes" [48], lokale Erhitzungen in der Schicht, die durch das Auftreffen von hochenergetischen Teilchen verursacht werden, verantwortlich gemacht.

Auch die Ergebnisse der Untersuchungen an TiN-Schichten, die bei Variation der Assistentenenergie abgeschieden wurden (siehe nachfolgender Abschnitt, insbesondere Abbildung 13 und Abbildung 14), sprechen für diese Hypothese.

5.4 Ergebnisse TiN-Schichten

In Abbildung 12 ist der normierte Flächenwiderstand von TiN-Schichten, die mit zusätzlichem Ionenbeschuss ($U_A = 60$ eV) auf Quarzglas-Referenzproben abgeschieden wurden, in Abhängigkeit vom Stickstofffluß, der bei der Abscheidung variiert wurde, dargestellt.

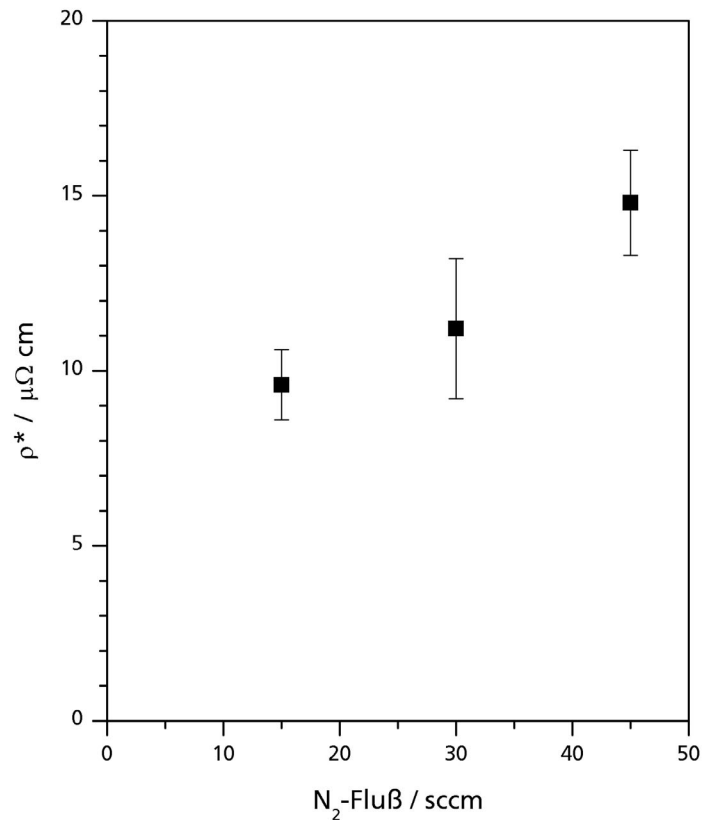


Abbildung 12 ρ^* von TiN-Schichten in Abhängigkeit von N₂-Fluß

Wie zu erkennen ist, steigt ρ^* mit steigendem Stickstofffluß von ca. $10 \mu\Omega$ cm auf ca. $15 \mu\Omega$ cm an.

Da durch die Variation des Stickstoffflusses das Angebot an Stickstoffionen während der Schichtabscheidung und damit die Schichtzusammensetzung beeinflusst wird, läßt sich dieser Anstieg auf Veränderungen des Stickstoffanteils in der Schicht zurückführen. Abweichungen von der Stöchiometrie können als Fehl- oder Defektstellen betrachtet werden und tragen damit ebenfalls zu ρ_{residual} bei.

Auch in der Literatur wird über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von TiN-Schichten vom Stickstoff-Titan-Verhältnis berichtet ([49] bis [56]). So wird übereinstimmend beschrieben, daß TiN-Schichten mit einem Titan zu Stickstoffverhältnis von näherungsweise 1 geringere Flächenwiderstände aufweisen als TiN mit einem über- oder unterstöchiometrischen Anteil an Stickstoff.

Für die untersuchten Schichten läßt sich daraus schließen, daß die bei niedrigem Stickstofffluß abgeschiedenen Schichten näher am stöchiometrischen Titan-Stickstoffverhältnis von 1:1 liegen als die bei höheren Stickstoffflüssen hergestellten Schichten. Es kann allerdings angenommen werden, daß auch für die Schichten, die bei hohen Stickstoffflüssen abgeschieden wurden, die Abweichung von der Stöchiometrie eher gering ist. Gründe für diese Annahme sind folgende:

- Alle der untersuchten Schichten wiesen einen goldenen Farbton auf, was auf stöchiometrisches TiN hinweist [56]. TiN mit einem überstöchiometrischen Anteil an Stickstoff hat einen rötlich-goldenen Farbton, unterstöchiometrisches TiN ist silberfarben.
- Ergebnissen aus der Literatur zufolge bewirkt eine deutliche Abweichung des N:Ti-Verhältnisses von 1:1 einen deutlichen Anstieg des Flächenwiderstandes ρ . So wurde z.B. bei einem N:Ti-Verhältnis von 0.6 um einen Faktor 4 höhere Werte für ρ ermittelt als für stöchiometrisches TiN [49]. Einen Anstieg von ρ um einen Faktor 1.2, also in einer vergleichbaren Größenordnung, wie er bei den hier dargestellten Untersuchungen beobachtet wurde, wurde für eine Veränderung des N:Ti-Verhältnisses von 1 auf 1.1 ermittelt [49].

Im Hinblick auf eine Anwendung der abgeschiedenen Schichten läßt sich aus diesen Ergebnissen folgern, daß eventuell auftretende kleine Schwankungen des Stickstoffflusses im Bereich von einigen wenigen sccm bei der Abscheidung von TiN-Schichten im hier beschriebenen Verfahren tolerierbar sind, da ihr Einfluß auf die Leitfähigkeit der Schichten gering ist.

Neben dem Stickstofffluß wurde auch die Energie der Stickstoffionen im Bereich von $U_A = 0$ bis 90 eV variiert. Der Stickstofffluß wurde bei diesen Versuchen konstant auf 30 sccm gehalten. In Abbildung 13 ist der normierte Flächenwiderstand ρ^* von TiN-Schichten auf PEBA- und Silicium-Substraten in Abhängigkeit von der Assistentenenergie U_A dargestellt. Abbildung 14 zeigt einen Ausschnitt aus Abbildung 13, hier sind nur die Werte aufgetragen, die für Schichten auf Silicium bestimmt wurden.

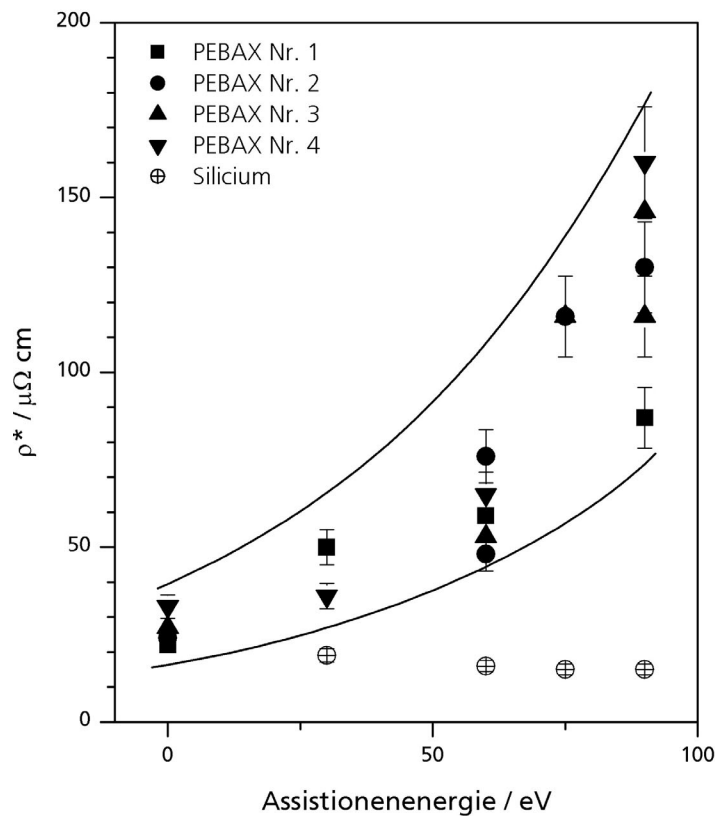


Abbildung 13 Normierter Flächenwiderstand ρ^* von TiN-Schichten in Abhängigkeit von der Assistionenenergie

Deutlich erkennbar ist in beiden Abbildungen der Einfluß der Assistionenenergie auf den Flächenwiderstand der Schichten. Bei den ohne zusätzlichen Ionenbeschuß hergestellten Schichten ($U_A = 0$) wurden für die Schichten auf PEBAx Werte für ρ^* von ca. $30 \mu\Omega \text{ cm}$ ermittelt. Die Leitfähigkeit der auf Silicium abgeschiedenen Schichten konnte nicht bestimmt werden, da die Schichten auf diesen Substraten sofort nach der Entnahme aus der Anlage infolge überhöhter Druckeigen Spannungen versagten. Bei den Schichten, die mit zusätzlichem Assist-Ionenbeschuß ($U_A > 0$) hergestellt wurden, wurden unterschiedliche Kurvenverläufe von ρ^* in Abhängigkeit von U_A für Schichten auf PEBAx und für Schichten auf Silicium beobachtet. So steigt der Flächenwiderstand der Schichten auf den Kunststoff-Substraten mit steigender Assistionenenergie um bis zu einem Faktor 6 gegenüber den IBS-Schichten an (Abbildung 13). Für die in denselben Beschichtungschargen abgeschiedenen Schichten auf Silicium (Abbildung 14) hingegen sinken die Flächenwiderstände bei Anstieg der Assistionenenergie auf 75 eV auf ca. $15 \mu\Omega \text{ cm}$ ab, ein

weiterer Anstieg der Assistentenenergie auf 90 eV bewirkt dann keine weitere Veränderung des Flächenwiderstandes mehr.

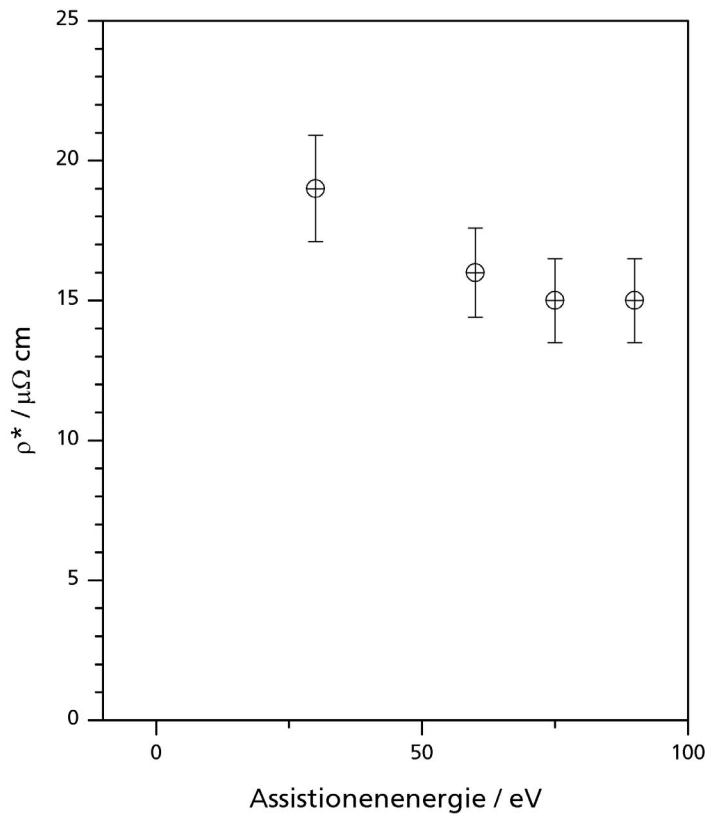


Abbildung 14 Normierter Flächenwiderstand ρ^* von TiN-Schichten auf Silicium in Abhängigkeit von der Assistentenenergie, Ausschnitt aus Abbildung 13

Der beobachtete Verlauf von ρ^* mit der Assistentenenergie (Abbildung 14) für die TiN-Schichten auf Silicium spricht für die im Abschnitt 5.3 aufgestellten Hypothese II. Durch den Ionenbeschuss kommt es zu einem zusätzlichen Energieeintrag, der zum einen Gitterdefekte erzeugen und zum anderen zum Ausheilen solcher Defekte führen kann. Im Gegensatz zur Abscheidung der Platinschichten muß hier jedoch bedacht werden, daß es sich um einen reaktiven Abscheidungsprozeß handelt und der Energieeintrag nicht nur durch die vom Target abgesputterten Metallteilchen und Arbeitgasteilchen, deren Energie hier nicht variiert wurde, sondern vor allem über die Stickstoffionen aus der Assistentenquelle erfolgt.

Bei der Schichtabscheidung auf den Polymer-Substraten müssen, wie die in Abbildung 13 dargestellten Ergebnisse zeigen, zusätzlich zu den genannten Effekten noch weitere mikrostrukturverändernde Prozesse ablaufen, die nur in Verbindung mit den Polymer-Substraten auftreten und die Leitfähigkeit der Schichten entsprechend verändern. Möglich ist, daß durch die beim Beschuß mit Stickstoffionen zusätzlich eingebrachte Energie Reaktionen im Kunststoff bzw. im Interfacebereich zwischen Kunststoffsubstrat und Schichtmaterial hervorgerufen werden, durch die sich der spezifische Flächenwiderstand des Schichtmaterials erhöht. Entsprechend Ergebnissen aus der Literatur ([36], [57]) ist es sehr wahrscheinlich, daß es durch den Einfluß eines Plasmas zu Veränderungen im Polymermaterial kommt, da die Bindungsenergien der meisten Polymere im Bereich von 2-8 eV liegen und somit durch den Einfluß der Plasmaionen Bindungen aufgebrochen, Molekülketten geteilt oder die Polymermaterialien vernetzt werden können. Dies wird z.B. auch zur Verbesserung der Adhäsion von Schichten auf Polymeren ausgenutzt, da an den aufgebrochenen Bindungen, neue Bindungen mit dem Beschichtungsmaterial eingegangen werden können, es somit zu einer chemischen Verbindung zwischen Schicht und Substrat kommt. Ferner können durch die vom Plasma eingebrachte Energie Bestandteile des Substrates und im Polymer aufgenommenes Wasser verdampft werden [58].

Reaktionen zwischen den auf der Substratoberfläche auftreffenden Titanteilchen und dem Polymer, die durch die zusätzlich eingebrachte Energie induziert werden, können ρ^* durchaus beeinflussen, wie im folgenden kurz dargestellt wird.

So kann sich bei der Abscheidung von TiN auf einem Polymermaterial an der Schicht-Substrat-Grenzfläche z.B. Titancarbid oder Titanoxid bilden [58], [59], beides nichtleitende Materialien, was zu einer Verschlechterung der Leitfähigkeit der Gesamtschicht führen würde. Abbildung 15 verdeutlicht diese Überlegung:

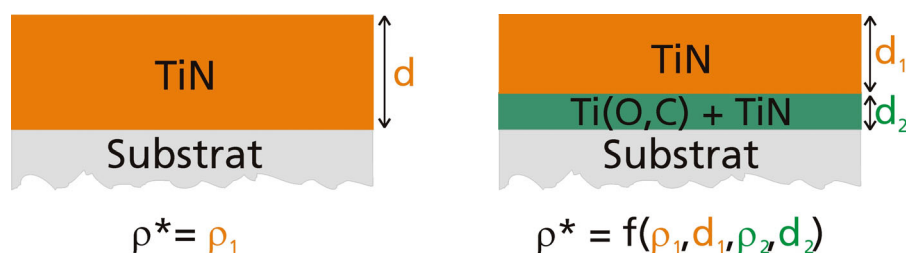


Abbildung 15 Skizze zur Auswirkung einer nichtleitenden Schicht am Übergang zwischen Substrat- und Schichtmaterial auf ρ^* einer TiN-Schicht auf einem Polymersubstrat

Ohne einen zusätzlichen Ionenbeschuß wächst auf dem Polymersubstrat eine leitende TiN-Schicht der Dicke d auf (Abbildung 15 links). Zusätzlicher Ionenbeschuß führt zum Aufbrechen von Bindungen im Polymer, so daß für die auf der Substratoberfläche auftreffenden Titanteilchen neben den angebotenen Stickstoffionen zusätzlich noch weitere Reaktionspartner, nämlich Kohlenstoff oder Sauerstoff, zur Verfügung stehen. Direkt am Substrat-Schicht-Interface kann sich dann nicht nur das leitende TiN, sondern auch eine nichtleitende Verbindung bilden. Darauf wächst, wenn nur noch Stickstoff als Reaktionspartner zur Verfügung steht, das leitende TiN auf (Abbildung 15 rechts). Die Leitfähigkeit der Gesamtschicht ist dann abhängig von den Leitfähigkeiten und den Dicken der beiden Einzelschichten. Es kann sicherlich angenommen werden, daß mit steigender Assistentenenergie mehr Bindungen aufgebrochen werden, was zur Folge haben könnte, daß am Interface vermehrt Titan-Sauerstoff bzw. Titan-Kohlenstoffverbindungen an Stelle von Titan-Stickstoffverbindungen eingegangen werden, was einen Anstieg des spezifischen Flächenwiderstandes der Gesamtschicht erklärt⁸. Darüber hinaus ist dann anzunehmen, daß, da sowohl die Sputterleistung als auch der Stickstofffluß, also Titanteilchen- und Stickstoffionenfluß nicht verändert wurden, vermehrt Stickstoffteilchen, für die keine Reaktionspartner zur Verfügung stehen auf energetisch ungünstigen Zwischengitterplätzen oder an Korngrenzen eingebaut werden und dadurch zusätzlich der spezifische Flächenwiderstand erhöht wird. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, daß der Effekt der Ausbildung einer nichtleitenden Zwischenschicht nicht die einzige Ursache für den beobachteten Anstieg von ρ^* ist, da eine solche Zwischenschicht eher sehr dünn ist und damit ihr Einfluß auf den Flächenwiderstand zum einen nur gering sein kann und zum anderen mit steigender Schichtdicke der Gesamtschicht abnehmen müßte. Eine solche Abnahme wurde jedoch nicht beobachtet.

Eine weitere Einflußgröße kann der Einbau von Sauerstoff direkt in das Schichtmaterial (nicht beschränkt auf das Interface) sein, was zu einer Erhöhung von ρ_{residual} und damit ρ^* führt. Sauerstoff wird zum einen in geringen Mengen als Bestandteil des Restgases in der Kammer mit in die Schicht eingebaut [34], dieser Anteil sollte jedoch für alle untersuchten Schichten näherungsweise konstant sein. Zum anderen kann es, wie bereits erwähnt, durch den Einfluß der Plasmaionen zur Verdampfung von Substratmaterial und in das Substrat eingelagertes Wasser kommen [58],

⁸ Die Ausbildung einer isolierenden Zwischenschicht kann sich z.B. bei der Metallisierung von Kunststoffoberflächen zur Ableitung von Oberflächenaufładungen bzw. Schutz der im Kunststoffgehäuse befindlichen Teilen sicherlich positiv auswirken, da durch die chemische Bindung der Schicht sowohl an die Substratoberfläche als auch an die leitende Schicht eine ausgezeichnete, dauerhafte Haftung der Beschichtung gegeben ist. Für die Anwendung einer solchen Beschichtung als Ablationselektrode wäre eine isolierende Zwischenschicht hingegen eher ungünstig, da sie die Kontaktierung der leitenden Schicht erschweren kann.

wodurch ebenfalls Sauerstoff, der dann in die Schicht eingelagert werden kann, frei wird. In [60] wird über Werte für den Sauerstoffgehalt in TiN-Schichten auf Polyamidsubstraten von bis zu 40% berichtet. Der Anteil an verdampftem Wasser ist abhängig vom Anteil des in das Polymer-substrat eingelagerten Wassers und von der in das Substrat eingetragenen Energie. So kann es, je nach Wassergehalt des Substrates, durchaus möglich sein, daß mit steigender Assistentenenergie mehr Wasser verdampft wird und damit der Anteil an in die Schicht eingebautem Sauerstoff für die hier untersuchten Schichten ansteigt, was ein Ansteigen von ρ^* bewirkt.

Darüber hinaus können Einflüsse des Substratmaterials auf die Ausbildung der Mikrostruktur der Schichten als eine weitere Ursache für den beobachteten Verlauf von ρ^* in Betracht gezogen werden. Untersuchungen von Riester et al. [58] zeigen, daß TiN-Schichten, die unter vergleichbaren Bedingungen in einem Ionenplattierprozeß abgeschieden wurden, abhängig vom Polymersubstrat unterschiedliche Mikrostrukturen ausbilden. So zeigen TiN-Schichten auf PBT (Polybutylenterephthalat) eine Struktur, die der Zone T des Thornton-Modells (vgl. Abschnitt 3.1) zuzuordnen ist, während TiN-Schichten, die in derselben Charge auf Polyamid-6,6 (PA) abgeschiedenen wurden, die kolumnare Struktur der Zone 1 des Thornton-Modells aufweisen. Die Autoren führten dies auf den Einfluß von organischem Material und vor allem von eingelagertem Wasser, das aufgrund des Energieeintrags durch die Plasmaionen verdampft wurde, zurück. Sie schlossen, daß diese verdampften Teilchen zu Veränderungen der energetischen Bedingungen (lokale Druckerhöhungen) während des Schichtwachstums führen, was die Mikrostrukturänderungen verursacht. Überträgt man diese Überlegungen auf die hier untersuchten Schichten, so läßt sich folgendes schließen: Mit steigender Assistentenenergie steigt die in das Substrat eingetragene Energie und damit der Einfluß von lokalen Temperaturerhöhungen bzw. verdampftem Material, was zu Veränderungen in der Schichtmikrostruktur der aufwachsenden Schichten führt, die in diesem Fall zu einem Anstieg des Flächenwiderstandes der untersuchten Schichten führen. Gegen diese Überlegungen sprechen allerdings die Ergebnisse der Untersuchungen an Platinschichten (vgl. Abbildung 11). Es ist jedoch, wie bereits oben bemerkt, beim Vergleich der Ergebnisse zu berücksichtigen, daß die TiN-Schichten im Doppelsonenstrahlprozeß abgeschieden wurden, der Energieeintrag somit hauptsächlich durch den Beschuß mit Stickstoffionen erfolgt, wohingegen die Platinschichten im Einstrahlverfahren deponiert wurden. Hierbei erfolgt der Energieeintrag nur über die vom Target abgesputterten Metallteilchen.

Zur Aufklärung, welcher der dargestellten Effekte für die hier untersuchten Schichten tatsächlich auftritt bzw. der dominierende Effekt ist, müssen Untersuchungen der Schichtmikrostruktur, z.B. durch TEM-Untersuchungen, und der Veränderungen der Schichtzusammensetzung über die Schichtdicke, z.B. durch XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) zusammen mit in situ Untersuchungen des Plasmas (z.B. durch hochauflösende Massenspektrometrie) während der Schichtabscheidung durchgeführt werden.

6 Einfluß abscheidetechnischer Parameter auf die Mikrostruktur von TiN- und IrO_x-Schichten

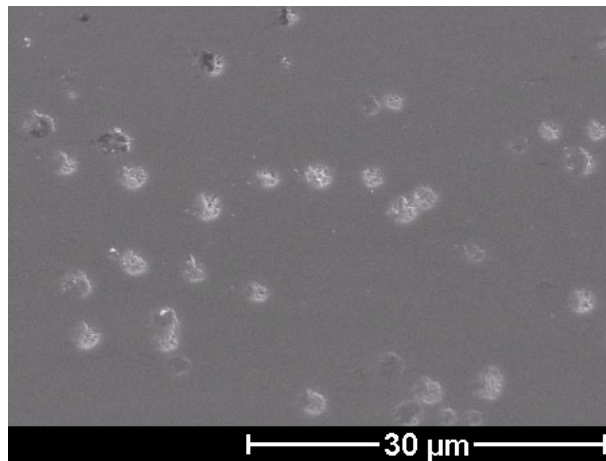
6.1 Herstellung von Schichten mit strukturierter Oberfläche

Für die Untersuchungen zum Einfluß abscheidetechnischer Parameter auf die Mikrostruktur wurden IrO_x- und TiN-Schichten im HF-Magnetron-Verfahren auf Elektrodenköpfe, -hülsen und Siliciumsubstrate abgeschieden. Schwerpunkt dieser Arbeiten war es, die Wirkung abscheidetechnischer Parameter im Hinblick auf die Herstellung stark strukturierter Schichten zu untersuchen. Betrachtet wurde der Einfluß der Gesamtdrucks, des Target-Substrat-Abstandes, der Beschichtungsdauer und des Reaktivgasflusses. Ferner wurden auch die Einflüsse der Substratgeometrie bei den Untersuchungen mit einbezogen. Nach der Beschichtung wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, um Aufschluß über die aufgewachsene Struktur in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter zu erhalten. Bei einigen Proben wurden auch Messungen der Oberflächentopographie mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) durchgeführt. In den folgenden Abschnitten sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

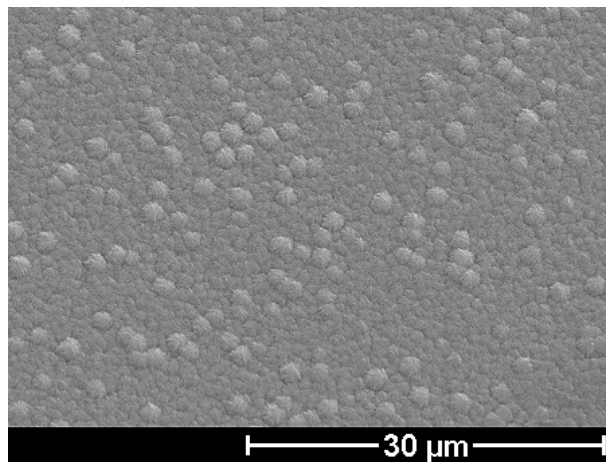
6.2 Einfluß des Gesamtdrucks

In Abbildung 16 sind REM-Aufnahmen von Iridiumoxid-Schichten dargestellt, die bei zwei unterschiedlichen Gesamtdrücken ($p_{\text{tot}} = 0,7 \text{ Pa}$ und $p_{\text{tot}} = 1 \text{ Pa}$) auf Silicium abgeschieden wurden. Abbildung 16 a) zeigt die Oberfläche einer Schicht, die bei einem Gesamtdruck von $0,7 \text{ Pa}$ hergestellt wurde. Abbildung 16 b) und c) zeigen jeweils die Struktur einer Schicht, die bei einem Gesamtdruck von 1 Pa abgeschieden wurde. In Abbildung 16 b) ist die Oberfläche der Schicht dargestellt, Abbildung 16 c) zeigt eine Seitenansicht der Schichtstruktur aufgenommen entlang einer Bruchkante.

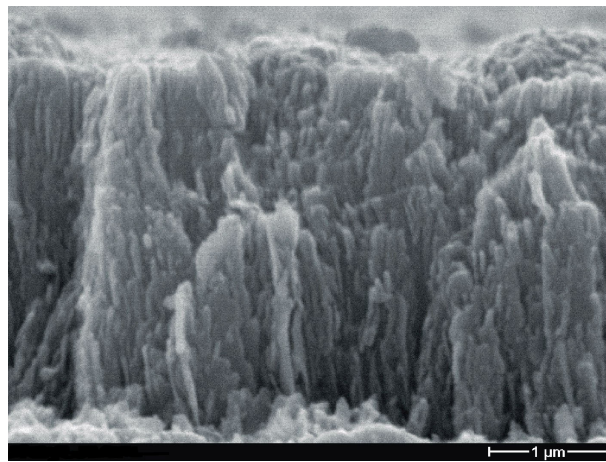
Wie die Bilder verdeutlichen, wurde bei $p_{\text{tot}} = 0,7 \text{ Pa}$ (Abbildung 16 a) noch eine fast glatte Schicht abgeschieden, auf deren Oberfläche nur einzelne kleine Erhebungen zu erkennen sind. Die Oberfläche der Schicht, die bei hohem Druck ($p_{\text{tot}} = 1 \text{ Pa}$, Abbildung 16 b) hergestellt wurde, wird hingegen von gleichmäßigen Kuppen gebildet. Wie Abbildung 16 c) zeigt, wird die Struktur dieser Schicht durch stengelförmige Kristallite gebildet.



a)



b)



c)

Abbildung 16 REM-Aufnahmen von Iridiumoxid-Schichten, die bei unterschiedlichen Gesamtdrücken p_{tot} abgeschieden wurden
a) $p_{\text{tot}} = 0,7 \text{ Pa}$
b) $p_{\text{tot}} = 1 \text{ Pa}$, Aufsicht
c) $p_{\text{tot}} = 1 \text{ Pa}$, Seitenansicht entlang einer Bruchkante

Vergleicht man die hier dargestellten Ergebnisse mit dem Thorntonschen Strukturzonenmodell (vgl. Abschnitt 3.1), so läßt sich feststellen, daß auch für das reaktiv abgeschiedene Iridiumoxid Strukturen beobachtet werden, die sich dem Thorntonmodell zuordnen lassen. So läßt sich das stengelförmige Wachstum der bei hohem Druck abgeschiedenen Schicht der Zone 1 des Thorntonmodell zuordnen. Solche Stengel werden, wie in Abschnitt 3.1 dargestellt, bei geringer Energie der am Prozeß beteiligten Partikel durch Abschattungseffekte verursacht. Diese treten vor allem bei hohen Drücken und geringen Substrattemperaturen auf, wie es auch bei der hier untersuchten Schicht der Fall war. Bei Verringerung des Gesamtdruckes verringert sich der Einfluß der Stoßeffekte, durch die die Teilchen an Energie verlieren und die zu Richtungsänderungen führen und damit zu einer breiten Verteilung der Winkel, unter denen die Teilchen auf dem Substrat auftreffen. Die Teilchen erreichen die Substratoberfläche gerichtet und mit vergleichsweise höherer Energie. Eine eher glatte Schicht wächst auf.

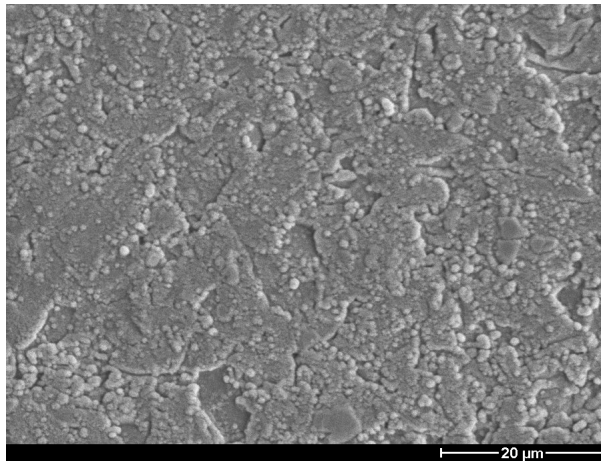
Zur Erzeugung einer starken Strukturierung der IrO_x -Oberfläche muß die Schichtabscheidung somit, gemäß dem Thorntonmodell, bei hohen Prozeßdrücken ablaufen. Für die weiteren Schichtabscheideversuche wurde deshalb ein Prozeßdruck von 1 Pa vorgegeben.

6.3 Einfluß des Target-Substrat-Abstandes

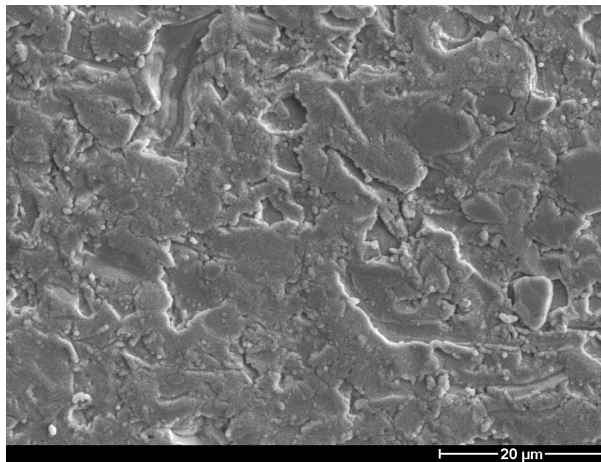
Abbildung 17 zeigt die Oberflächen von TiN-Schichten, die bei unterschiedlichen Target-Substrat-Abständen d auf Platiniridiumhülsen abgeschieden wurden.

Die Oberfläche der Schicht, die bei einem Target-Substrat-Abstand von 60 mm hergestellt wurde (Abbildung 17a), wird von vielen kleinen Kuppen gebildet. Die Oberfläche der Schicht hingegen, die bei $d = 90$ mm abgeschieden wurde (Abbildung 17b)), weist zwar viele Zerklüftungen auf, wirkt jedoch insgesamt noch eher glatt, Kuppen sind nur vereinzelt erkennbar.

Ein geringerer Abstand führt somit zu einer stärkeren Strukturierung der Schichtoberfläche.



a)



b)

Abbildung 17 Oberflächen von TiN-Schichten, die bei unterschiedlichen Target-Substrat-Abständen d abgeschieden wurden
 a) $d = 60$ mm
 b) $d = 90$ mm

Dieses Ergebnis läßt sich mit Hilfe der geometrischen Bedingungen bei der Schichtabscheidung erklären. Je geringer der Target-Substrat-Abstand ist, desto größer ist der Winkelbereich, in dem die abgesputterten Teilchen auf dem Substrat ankommen. Dadurch werden Abschattungseffekte, die zum stengelförmigen Wachstum führen, verstärkt wirksam [23]. Bei Erhöhung des Target-Substrat-Abstandes ist die Wahrscheinlichkeit für Stöße der abgesputterten Teilchen miteinander oder mit Arbeitsgasteilchen und damit der Energieverlust größer, was ebenfalls zum Aufwachsen einer stengelförmigen Mikrostruktur führt, jedoch wird bei hohem Abstand auch der Winkelbereich, in dem die Teilchen auf das Substrat auftreffen, kleiner. Dies hat zur Folge, daß die Teilchen gerichtet auf das Substrat auftreffen, was, wie in 3.1 dargestellt, Abschattungseffekte weniger wirksam werden läßt. Es ist nach den oben dargestellten Ergebnissen zu folgern, daß bei der Abscheidung der untersuchten Schichten Abschattungseffekte einen stärkeren Einfluß hatten als Energieverluste durch Stöße. Zur Erzeugung einer stark strukturierten Oberfläche ist folglich

ein geringer Target-Substrat-Abstand günstig. Anlagentechnisch sind auch Abstände kleiner 60 mm möglich (der minimal einstellbare Abstand beträgt 40 mm). Diese wurden jedoch nicht angewandt, da bei Untersuchungen zur Abscheidung von strukturierten TiAlN-Schichten für optische Anwendungen [61] bei geringen Target-Substrat-Abständen unerwünscht Verschmutzungen der Schichten durch Flitter aus dem Anlageninnenraum beobachtet wurden.

Beim Vergleich von Abbildung 17a) mit Abbildung 16b) fällt auf, daß die Art der Strukturen, die beobachtet wurden, völlig verschieden sind. In Abbildung 16b) sind gleichmäßige kuppenförmige Strukturen zu erkennen. Die Oberflächen der in Abbildung 17 dargestellten TiN-Schichten hingegen zeigen eher unregelmäßige Strukturen.

Dieser Unterschied ist nicht in den unterschiedlichen verwendeten Beschichtungsmaterialien begründet, da vergleichbare Unterschiede auch bei verschiedenen IrO_x -Schichten beobachtet wurden (vgl. z.B. auch Abbildung 21 und Abbildung 52), sondern läßt sich durch die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit und Geometrie der verwendeten Substrate erklären:

- Die zur Abscheidung der IrO_x -Schichten, deren Oberflächen in Abbildung 16 dargestellt ist, verwendeten Siliciumsubstrate hatten eine spiegelnd polierte Oberfläche. Die Platiniridiumhülsen hingegen, auf die die TiN-Schichten abgeschieden wurden (Abbildung 17), und auch die Elektrodenköpfe waren nicht poliert. Aus der Literatur ist bekannt, daß der Oberflächenzustand des Substrats die aufwachsende Mikrostruktur stark beeinflusst [56] und zwar dahingehend, daß eine unpolierte Oberfläche das Aufwachsen einer stark strukturierten Schicht eher begünstigt als eine polierte Oberfläche.
- Über die Oberflächenbeschaffenheit hinaus muß zudem berücksichtigt werden, daß die verwendeten Substrate unterschiedliche Geometrien haben, was dazu führt, daß die Auftreffrichtungen der Sputterteilchen auf die Substratoberfläche von Substrattyp zu Substrattyp variieren und somit Abschattungseffekte verschieden wirksam sind. So zeigen die Oberflächen der Siliciumvergleichsproben während der Beschichtung direkt zum Target, während bei der Beschichtung von Elektrodenköpfe und Hülsen aufgrund der Geometrie lediglich bestimmte Oberflächenbereiche parallel zum Target angeordnet sind und die übrigen Bereiche mehr oder weniger gegenüber dem Target verkippt sind. Dadurch treffen die vom Target abgesputterten Teilchen unter Winkeln auf die Substratoberfläche auf, die vom senkrechten Einfall abweichen, folglich werden Abschattungseffekte verstärkt wirksam und eine stärker strukturierte Oberfläche bildet sich aus [23].

Für eine spätere industrielle Anwendung spielen nur Elektrodenköpfe und Hülsen als Substrate eine Rolle. Die Beschichtungsparameter müssen dann genau auf die jeweilige Geometrie und Oberflächenbeschaffenheit des Substrats abgestimmt werden.

Ein signifikanter Einfluß der Art der verwendeten Substratmaterialien (Platin, Platiniridium, Titan, Elgiloy® und Silicium) auf die Ausbildung der Struktur oder auch auf die Haftung zwischen Schicht und Substrat wurde nicht beobachtet.

6.4 Einfluß der Beschichtungsdauer

Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen war es, einen Einblick in die Entwicklung und Ausbildung der Schichtstrukturen während des Beschichtungsprozesses zu erhalten. Hierzu wurden Substrate bei ansonst gleichen Beschichtungsparametern 60, 120 und 180 Minuten lang beschichtet und untersucht. In Abbildung 18 sind AFM-Aufnahmen der Schichtoberflächen solcher Schichten gezeigt. Man erkennt, daß die Oberflächen der Schichten von Kuppen gebildet werden. Die Anzahl dieser Kuppen wird mit steigender Beschichtungsdauer, also mit der Dicke der Schicht geringer, die Größe hingegen nimmt zu. Zählt man die Kuppen⁹, so erhält man ca. 290 Erhöhungen bezogen auf eine Fläche von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ für die Schicht, die bei einer Beschichtungsdauer t von 60 Minuten abgeschieden wurde, ca. 170 Kuppen für $t = 120 \text{ min}$ und ca. 80 Kuppen für $t = 180 \text{ min}$, ebenfalls bezogen auf eine Fläche von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Eine höhere Beschichtungsdauer bei ansonsten gleichen Parametern, wie es hier der Fall war, bedeutet, daß die entstehende Schichtstruktur zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Schichtwachstums betrachtet wird. Zu einem frühen Stadium des Wachstums entwickeln sich viele einzelne, kleine Kristallite, die im Laufe der Wachstumszeit zusammenwachsen. Das heißt im Laufe des Schichtwachstums nimmt, wie die AFM-Bilder zeigen, die Anzahl der Kristallite ab und die Größe der Kristallite steigt. Hierbei setzen sich die am schnellsten wachsenden Kristallite durch, welche normalerweise eine Vorzugsrichtung senkrecht zum Substrat aufweisen. Dieses Wachstumsverhalten wurde von Carter theoretisch als „Survival of the fastest“ beschrieben [26]. Laut Carter ist für große Zeiten die Kristallitgröße proportional zu $t^{1/3}$, die Kristallitanzahl nimmt

⁹ Die Bestimmung der Kuppenanzahlen erfolgte anhand der jeweiligen 2D-Aufsicht-Darstellungen der AFM-Bilder, auf denen die Kuppen als Dreiecke zu erkennen sind.

mit $t^{-2/3}$ ab. Andere Autoren ermittelten $t^{1/2}$ - bzw. $t^{-1/2}$ -Abhängigkeit [62]. Aus den AFM-Bildern kann man schließen, daß das Wachstumsverhalten der Schichten diesem Modell qualitativ entspricht. Legt man die oben dargestellten Kuppenanzahlen zu Grunde, so ergibt sich in diesem Fall eine näherungsweise lineare Abhängigkeit der Kuppenanzahl von der Beschichtungsdauer.

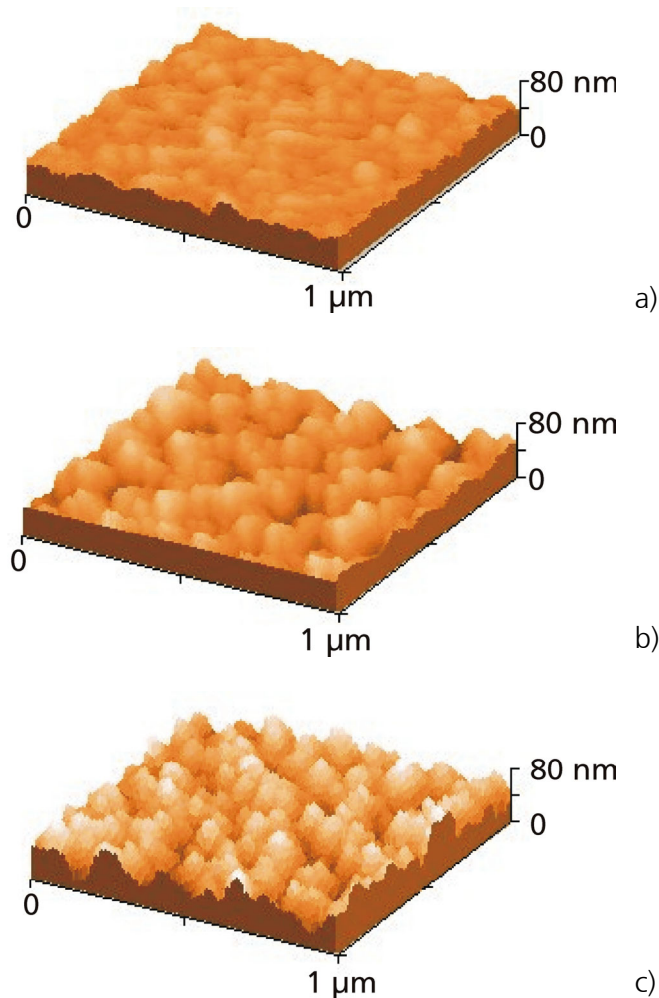


Abbildung 18 AFM-Aufnahmen von TiN-Schichten, die bei unterschiedlichen Beschichtungsdauern t abgeschieden wurden
a) $t = 60$ min
b) $t = 120$ min
c) $t = 180$ min

Fraglich ist nun, inwiefern sich die von den Kristalliten gebildete Oberfläche, die für eine Anwendung als Beschichtung für Herzschrittmacher entscheidend ist, mit der Beschichtungsdauer verändert. Hierzu wurden folgende Überlegungen durchgeführt. Stellt man sich in einer ersten Näherung die Kuppen, welche die Oberfläche bilden, als Tetraederspitzen vor und nimmt an, daß alle Tetraeder gleich groß sind, so ergibt sich die Gesamtoberfläche aus dem Produkt der Anzahl

der Tetraeder und der Oberfläche der Einzeltetraeder. Bei einer zweidimensionalen Betrachtung gilt dann, wie Abbildung 19 verdeutlicht:

$$O_1 = N_1 \cdot \frac{g_1}{\sin \alpha} \cdot 2 \quad \text{und}$$

$$O_2 = N_2 \cdot \frac{g_2}{\sin \alpha} \cdot 2$$

mit

$O_{1,2}$: Oberflächen zum Zeitpunkt t_1 bzw. t_2

$g_{1,2}$: Länge der Grundseite der Dreiecke, welche die Oberfläche bilden, zum Zeitpunkt t_1 bzw. t_2

$N_{1,2}$: Anzahl der Dreiecke, welche die Oberfläche bilden, zum Zeitpunkt t_1 bzw. t_2 .

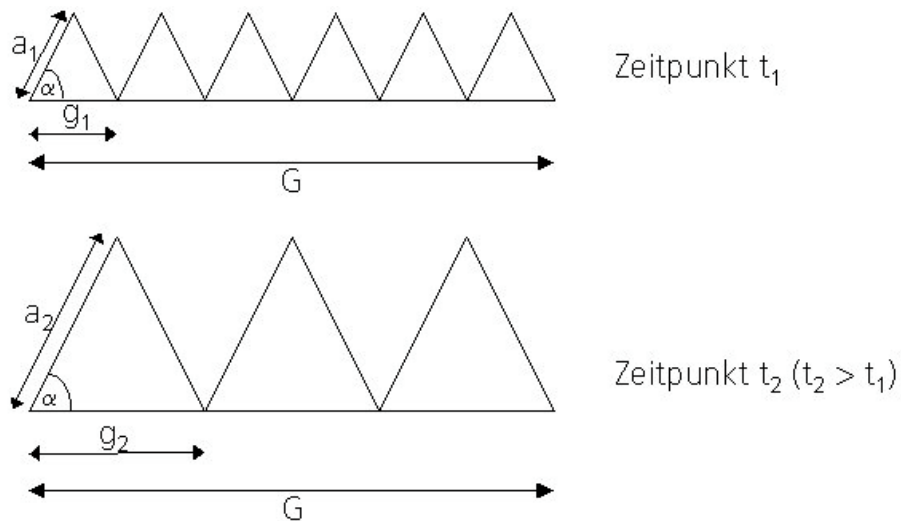


Abbildung 19 Skizze zur Abschätzung der Veränderung der effektiven Oberfläche von Schichten in Abhängigkeit von der Zeit

Der Winkel α kann, zumindest für große Zeiten, wenn sich bereits eine Vorzugsrichtung der Kristallite ausgebildet, als konstant angenommen werden, da das Aspektverhältnis der Kristallite (der Dreiecke) von der Kristallstruktur des aufwachsenden Materials abhängig ist, sich somit während der Beschichtung nicht ändern sollte. Da man ferner annehmen kann, daß die Fläche, auf der die Schicht aufwächst, sich nicht verändert, ist die Anzahl der Kristallite mal die Größe der Kristallite zu jedem Zeitpunkt gleich. Es gilt also

$$N_1 \cdot g_1 = N_2 \cdot g_2 = G$$

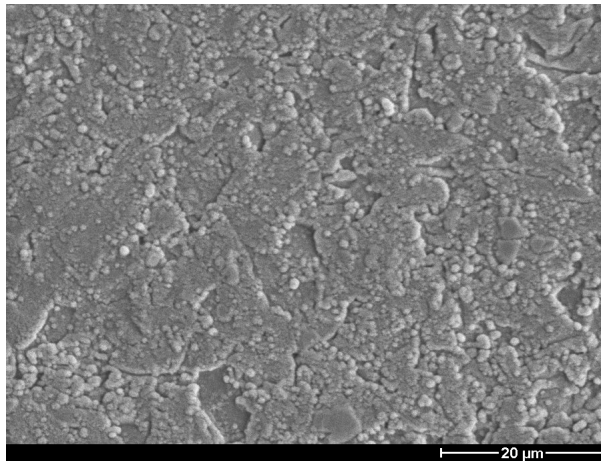
Daraus folgt, daß sich die Oberfläche über die Zeit nicht verändert.

Dieses Modell ist natürlich stark vereinfacht und idealisiert. In der Realität sind, wie insbesondere in Abbildung 18c) gut erkennbar ist, die Kuppen, welche die Oberfläche bilden, nicht alle gleich groß, ferner sind sie z.B. auch nicht gleichmäßig verteilt, sondern überschneiden sich. Es ist trotzdem anzunehmen, daß zumindest für die Schichten, die auf Siliciumsubstraten abgeschieden wurden (vgl. Abbildung 18) der Einfluß der Beschichtungsdauer auf die Größe der Oberfläche der Schichten nicht signifikant ist, da sie prinzipiell entsprechend dem Modell "Survival of the fastest" aufwachsen.

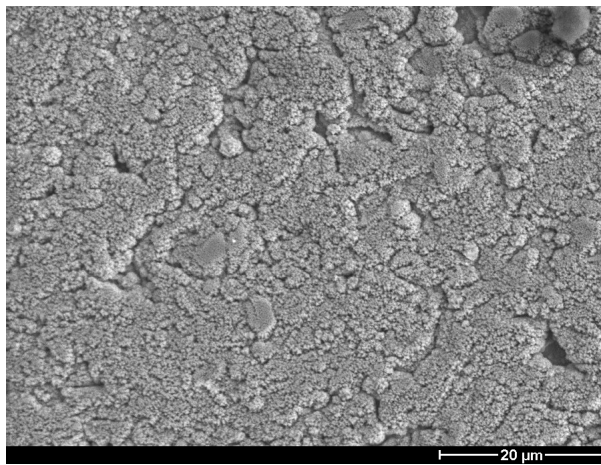
Allerdings muß beachtet werden, daß bei der Beschichtung von Substraten, wie z.B. Hülsen oder Elektrodenköpfe, deren Oberfläche gegenüber dem Target mehr oder weniger verkippt ist, Abschattungseffekte verstärkt wirksam werden und sich dadurch die aufwachsende Mikrostruktur verändert (vgl. auch Abschnitt 6.3). In Abbildung 20 sind REM-Aufnahmen von TiN-Schichten, die mit Beschichtungsdauern von 60 bzw. 180 Minuten auf Platiniridiumhülsen aufgebracht wurden. Während die dünne Schicht ($t=60$ min) noch Stellen aufweist, die glatt scheinen, ist die dicke Schicht stark aufgeraut. Für diese Substratgeometrie hat somit die Beschichtungsdauer einen Einfluß auf die Größe der Oberfläche, das Modell von Carter kann nicht angewendet werden.

Es bleibt damit folgendes festzuhalten:

- Bei der Beschichtung von Substraten, wie die verwendeten Siliciumplättchen, deren Oberfläche parallel zum Target angeordnet ist, hat die Beschichtungsdauer keinen signifikanten Einfluß auf die Größe der Oberfläche der aufwachsenden Schicht.
- Bei der Beschichtung von Substraten, wie die verwendeten Platiniridiumhülsen, deren Oberfläche gegenüber dem Target geneigt ist, ist hingegen die Größe der Oberfläche der aufwachsenden Schicht durch die Beschichtungsdauer beeinflussbar. Den Ergebnissen zufolge ist eine Beschichtungsdauer von 180 Minuten im Hinblick auf die Ausbildung einer großen Oberfläche günstiger, als eine Beschichtungsdauer von 60 Minuten.



a)



b)

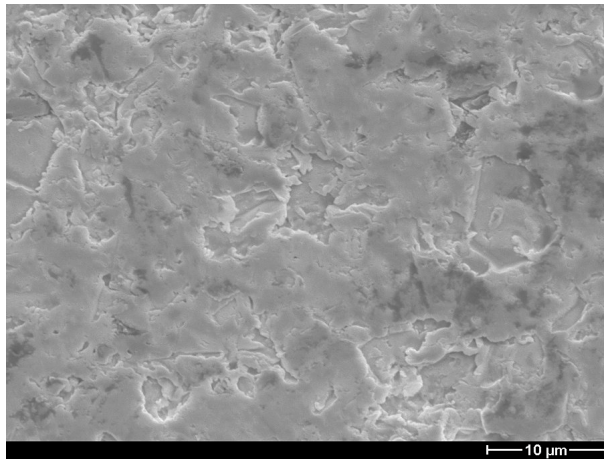
Abbildung 20 REM-Aufnahmen von Oberflächen von TiN-Schichten, die mit unterschiedlichen Beschichtungsdauern t auf Platiniridiumhülsen aufgebracht wurden
a) $t = 60$ min
b) $t = 180$ min

6.5 Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks

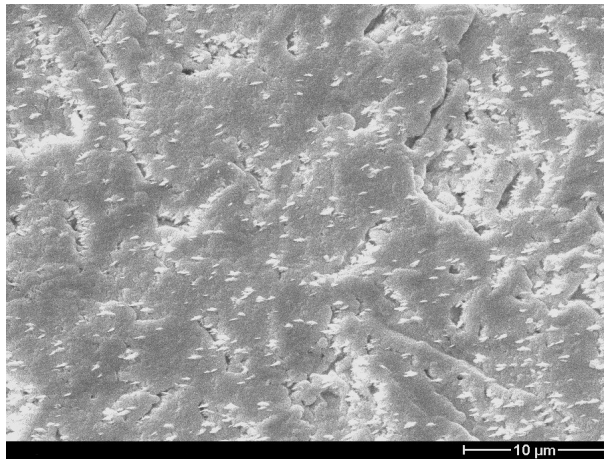
In einem reaktiven Sputterprozeß ist der Reaktivgaspartialdruck ein wesentlicher Parameter, da dadurch die Zusammensetzung und damit, wie bereits dargestellt, die Eigenschaften des Schichtmaterials beeinflusst werden. Ein Beispiel ist TiN (vgl. auch Abschnitt 5.4), das je nach Stickstoffgehalt unterschiedlich gefärbt ist [56]. Bei geringem Stickstoffangebot abgeschiedenes TiN ist silberfarben, bei stöchiometrischer Abscheidung (Ti:N-Verhältnis von 1:1) hat es eine goldene Farbe und bei einem Überangebot von Stickstoff während der Abscheidung nimmt es einen rötlich-goldenen bis braunen Farbton an. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der Herstellung der hier beschriebenen Iridiumoxidschichten beobachtet. Schichten, die bei einem geringen Sauerstoff-Argon-Verhältnis von 0,04 abgeschieden wurden, zeigten einen silbernen Farbton und glänzten metallisch. Eine Erhöhung des Sauerstoffflusses bei gleichbleibendem Argonfluß auf ein Sauerstoff-Argon-Verhältnis von 0,14 bewirkte einen Übergang zu einer matten Anthrazitfarbe. Bei der weiteren Erhöhung des Sauerstoff-Argon-Verhältnisses auf 0,33 wurden die Schichten schwarz.

Abbildung 21 zeigt REM-Aufnahmen der Oberflächen dieser IrO_x-Schichten. Wie die Bilder demonstrieren, bewirkt eine Veränderung des Reaktivgasflusses nicht nur die erwähnte Veränderung der Schichtfarbe, sondern beeinflusst auch die aufwachsende Schichtmikrostruktur. Während bei einem geringen Sauerstoffanteil im Prozeßgas noch eher glatte Schichten abgeschieden wurden (Abbildung 21a), wachsen mit Erhöhung des Sauerstoffanteils im Prozeßgasgemisch stärker strukturierte Schichten auf (Abbildung 21b und c)

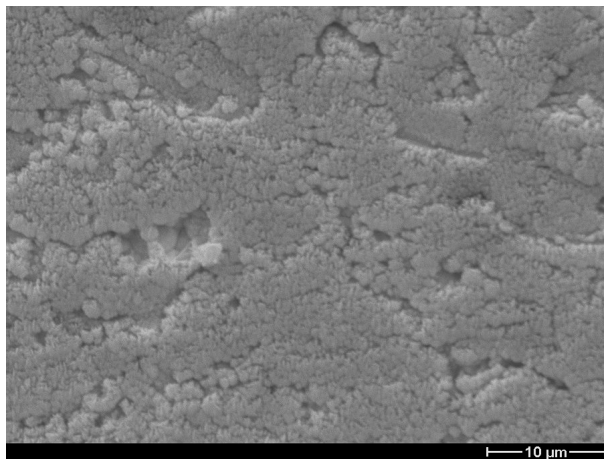
IrO_x-Schichten, die bei unterschiedlichen Sauerstoff-Argon-Verhältnissen abgeschieden wurden, wurden mit energie-disperser Röntgenmikroanalyse (EDX) im Rasterelektronenmikroskop untersucht, um Aussagen über den Sauerstoffanteil in den Schichten zu erhalten. Die Messungen wurden bei einer geringen Primärelektronenenergie von 10 kV (Standard 20 kV) durchgeführt, um das Signal des Substrates zu unterdrücken. Abbildung 22 zeigt EDX-Spektren der beiden Schichttypen, die bei einem Sauerstoff-Argon-Verhältnis von 0,04 bzw. 0,33 abgeschieden wurden.



a)



b)



c)

Abbildung 21 Oberflächen von IrO_x-Schichten, die bei unterschiedlichen Reaktivgasflüssen auf Platin-Iridium-Substraten abgeschieden wurden
a) Sauerstoff-Argon-Verhältnis = 0,04, silber
b) Sauerstoff-Argon-Verhältnis = 0,14, anthrazit
c) Sauerstoff-Argon-Verhältnis = 0,33, schwarz

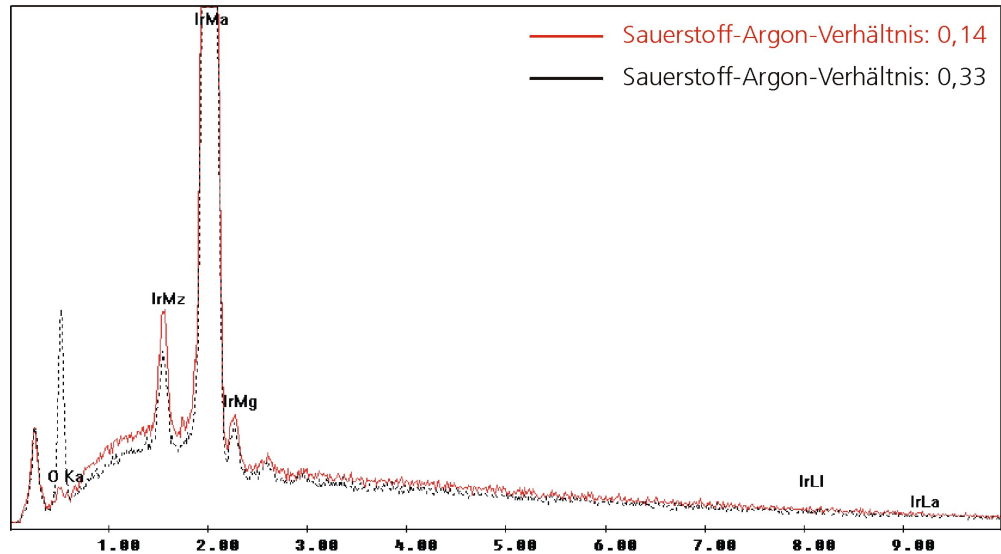


Abbildung 22 EDX-Spektren von IrO_x -Schichten, die bei unterschiedlichen Sauerstoffanteilen im Prozeßgas abgeschieden wurden

Deutlich erkennbar ist die erhöhte Intensität des Sauerstoffpeaks im Spektrum der Schicht, die bei hohem Sauerstoffanteil im Prozeßgasgemisch abgeschieden wurde, gegenüber der Schicht, bei deren Herstellung das geringe Sauerstoff-Argon-Verhältnis vorgegeben worden war. Das erhöhte Angebot an Sauerstoff während der Schichtabscheidung führt also - wie erwartet - auch zu einer Erhöhung des Sauerstoffanteils in der Schicht. Die Auswertung der Intensitäten ergab, daß auch in der schwarzen IrO_x -Schicht noch ein Verhältnis Ir:O von ungefähr 2:1 bis 1:1 detektiert wurde¹⁰.

Bei der Verbindung von Iridium und Sauerstoff entsteht normalerweise Iridiumdioxid [63]. Außer IrO_2 gibt es nur noch die nicht stabilen Phasen Ir_2O_3 und IrO_3 [63]. Es ist deshalb und aufgrund der EDX-Ergebnisse anzunehmen, daß bei der Abscheidung der IrO_x -Schichten ein Gemisch aus metallischem Iridium und IrO_2 aufwächst. Eventuell kann sich außerdem noch ein kleiner Anteil von Iridiumhydroxid bilden, da sich im Prozeßgasgemisch immer kleine Reste an Wasser befinden. Bei einem geringen Sauerstofffluß wächst vermutlich metallisches Iridium mit einem kleinen Anteil von Iridiumdioxid auf, mit steigendem Sauerstoffangebot im Prozeßgasgemisch steigt dann der Anteil an Iridiumdioxid im Schichtmaterial. Damit kann auch die Veränderung der Schicht-

¹⁰ Aufgrund des geringen Atomgewichts läßt sich Sauerstoff nur schwer detektieren, weshalb die Ergebnisse der EDX-Analysen stark fehlerbehaftet sind und nur ungefähre Aussagen über die Stöchiometrie erlauben.

farbe vom glänzenden Silber zu Schwarz erklärt werden, da Iridium eine silberne und IrO_2 eine schwarze Farbe hat [64]. Ursache für die beobachtete Veränderung in der Mikrostruktur mit steigendem Sauerstoffanteil im Prozeßgas können folgende Effekte sein:

- Die Änderung der Zusammensetzung des Prozeßgasgemischs führt sicherlich zu Veränderungen der Reaktions- und Stoßprozesse zwischen abgesputterten Iridiumatomen oder -clustern und Sauerstoff- und Argonteilchen aus dem Plasma. Dies bewirkt eine Veränderung der energetischen Bedingungen bei der Schichtabscheidung, was die aufwachsende Mikrostruktur beeinflusst.
- Darüber hinaus ist zu vermuten, daß beim Aufwachsen eines Gemischs aus Iridium und IrO_2 verschiedene Wachstumsprozesse ablaufen, die sich gegenseitig stören: Iridium hat eine kubische Struktur [65] und IrO_2 wächst normalerweise tetragonal [64]. Das heißt während des Aufwachsens der Schicht, konkurrieren das kubische und das tetragonale Wachstum. Es ist z.B. vorstellbar, daß sich beim Aufwachsen der Schicht im metallisch Anteil IrO_2 -Cluster bilden, die das stengelförmige Wachstum und insbesondere das Zusammenwachsen der Iridiumkristallite hemmen, so daß sich keine regelmäßige Struktur herausbilden kann. Je höher der Anteil an IrO_2 , desto größer die Störung des Iridiumwachstums und desto „ungeordneter“ die entstehende Struktur.

Zur Aufklärung der Ursachen für das beobachtete Verhalten müssen weiterführende Untersuchungen, insbesondere zur genauen Bestimmung der Schichtzusammensetzung, der Kristallstruktur und Textur der Schichten, möglichst in Verbindung mit höher auflösenden mikroskopische Methoden wie z.B. Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt werden.

Es bleibt an dieser Stelle festzuhalten, daß die Strukturierung der Oberfläche von IrO_x -Schichten durch Erhöhung des Sauerstoffanteils im Hinblick auf eine Vergrößerung der Oberfläche positiv beeinflusst werden kann.

6.6 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 6

Der Einfluß der abscheidetechnischen Parameter Gesamtdruck, Target-Substrat-Abstand, Beschichtungsdauer und Reaktivgasfluß auf die Schichtmikrostruktur und Oberflächentopographie der untersuchten Schicht läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Erhöhung des Gesamtdrucks führt in Übereinstimmung mit dem Strukturzonenmodell von Thornton [23] zu einer stärkeren Strukturierung der Oberfläche.
- Ebenso bewirkt die Verringerung des Abstandes zwischen Target und Substrat das Aufwachsen einer stärker strukturierten Schicht.
- Die Untersuchungen zum Einfluß der Beschichtungsdauer auf die Schichtstruktur ergaben, daß sich die zeitliche Entwicklung der Struktur von Schichten auf Silicium gut mit dem Modell von Carter („Survival of the fastest“ [26]) erklären lassen. Für die untersuchten TiN- und IrO_x-Schichten auf Silicium bedeutet dies, daß die Größe der Oberfläche sich in erster Näherung mit der Beschichtungsdauer nicht verändert. Für Schichten auf Platiniridiumhülsen, deren Oberfläche bei der Beschichtung gegenüber dem Target verkippt sind, wurde hingegen für lange Beschichtungsdauern eine stärkere Strukturierung der Oberfläche gegenüber kurzen Beschichtungsdauern beobachtet.
- Die Erhöhung des Sauerstoffflusses führt bei der Abscheidung von IrO_x-Schichten zu einer Veränderung der Schichtfarbe (silber bei geringem Sauerstofffluß, schwarz bei hohem Sauerstofffluß) und zu einer stärkeren Strukturierung der Schichtoberfläche.

Im Hinblick auf die Abscheidung von IrO_x-Schichten für Herzschrittmacherelektroden, läßt sich aus den Untersuchungen folgern, daß ein hoher Druck, ein niedriger Target-Substrat-Abstand, eine hohe Beschichtungsdauer und ein hoher Sauerstofffluß zur Erhöhung der Strukturierung der Oberfläche, wie es für die Anwendung notwendig ist (vgl. Abschnitt 2.2), führen.

7 Verhalten der Schichten unter anwendungsnahen Bedingungen

In diesem Kapitel soll über Untersuchungen berichtet werden, die im Hinblick auf einen späteren Einsatz der Schichten in der Elektrophysiologie durchgeführt wurden. Abschnitt 7.1 hat Untersuchungen zum Einsatz der Schichten als Elektrode für die Katheterablation zum Thema. Hierzu wurden zum einen die mechanische Belastung, die bei einer Biegung des Katheterschlauchs auf die Schichtelektrode wirkt, und ihre Auswirkungen auf die Funktionsfähigkeit einer Schichtelektrode betrachtet (Abschnitt 7.1.1). Zum anderen wurde das Verhalten der Schichten direkt in Ablationsversuchen untersucht (Abschnitt 7.1.2). Gegenstand des Abschnitts 7.2 sind Untersuchungen zum Verhalten von IrO_x -Schichten unter dem Aspekt eines Einsatzes als Beschichtung für Herzschrittmacherelektroden. Hierbei wird neben Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften, insbesondere auf die Problematik der mechanischen Instabilität der Schichten und die erarbeitete Lösung dieses Problems eingegangen.

7.1 Untersuchungen zum Einsatz der Schichten bei der Katheterablation

7.1.1 Einfluß von mechanischen Belastungen auf das Verhalten der Schichten, Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften

Vorüberlegungen

Bei einem Einsatz bei der Ablation wird der Katheterschlauch normalerweise gebogen, wobei auf der einen Außenseite des Schlauches aufgrund der Dehnung Zugspannungen und auf der anderen Außenseite aufgrund der Stauchung Druckspannungen wirksam werden. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 23 ein gebogener Katheterschlauch skizziert. In der Skizze sind die Druck- und die Zugseite jeweils markiert.

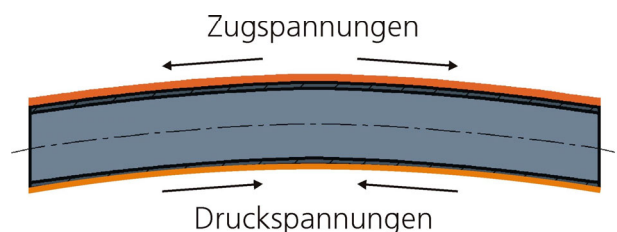


Abbildung 23 Schematische Darstellung zur Art der Spannungen an den "Außenseiten" eines gebogenen Katheterschlauchs

Aus sicherheitsrechtlichen Gründen wird bei der Konstruktion eines Katheters ein minimaler Bogenradius festgelegt, zu dem der Schlauch gebogen werden darf, ohne daß eine Knickung des Schlauches auftritt. Abhängig vom Katheterdurchmesser führt eine Biegung bis zum Erreichen des minimalen Bogenradius zu einer Dehnung der zugbelasteten Katheteraußenseite von ca. 8-12% [66]. Eine solche Dehnung muß auf ein für die Anwendung zugelassenes Schlauchmaterial aufgebracht werden können, ohne daß irreversible Schädigungen auftreten. Kritisch für eine auf den Schlauch aufgebrachte Beschichtung sind hierbei insbesondere Zugspannungen, wie ein einfacher, rein qualitativer Test zeigte: Während beim Biegen eines beschichteten Katheterschlauchs auf der Druckseite keine Schäden beobachtet wurden, traten auf der Zugseite Risse in der Schicht auf. Abbildung 24 zeigt die Oberfläche der Zugseite eines beschichteten Schlauches nach Biegung des Schlauches.

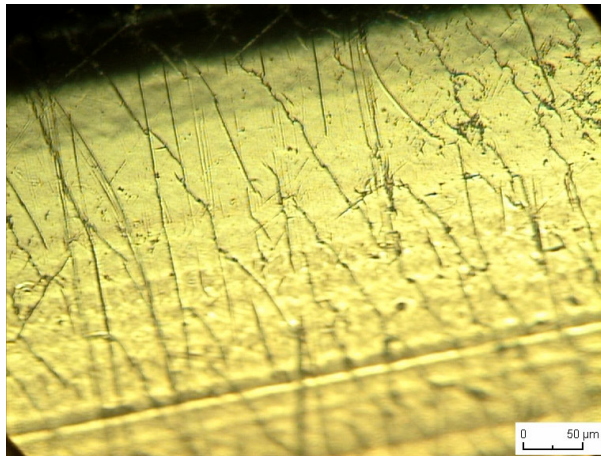


Abbildung 24 Oberfläche der Zugseite eines beschichteten Katheterschlauchs nach dem Aufbringen einer Biegung

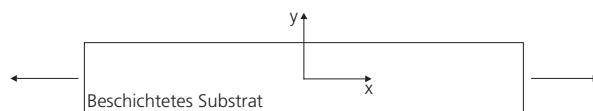


Abbildung 25 Skizze zur Festlegung der x- und y-Richtung für die nachfolgenden Betrachtungen zu Spannungen und Dehnungen in den Schichten bei Dehnung eines ebenen, beschichteten Substrates in x-Richtung.

Für die weiteren Überlegungen soll nun ein ebenes, beschichtetes Substrat betrachtet werden, auf das, wie in Abbildung 25 dargestellt, in x-Richtung eine Zugbelastung aufgebracht wird. Unter der Annahme eines linear-elastischen Verhaltens, also mit

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \delta_{ij} \Sigma \quad (1)$$

ε_{ij} : Dehnungen

E: Elastizitätsmodul

ν : Querkontraktionszahl

δ_{ij} : Kronecker Symbol

$\Sigma = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$, Spur des Spannungstensors,

gilt für die im Substrat wirksamen Dehnungen ε_{ij}^S in x- und in y-Richtung (in erster Näherung werden in den folgenden Abschätzungen nur die x- und die y-Richtung betrachtet und die z-Richtung vernachlässigt):

$$\varepsilon_{xx}^S = \frac{1}{E^S} \{ (1 + \nu^S) \sigma_{xx}^S - \nu^S \sigma_{xx}^S \} = \frac{\sigma_{xx}^S}{E^S} \quad (2)$$

$$\varepsilon_{yy}^S = -\frac{\sigma_{xx}^S}{E^S} \cdot \nu^S \quad (3)$$

Eine Dehnung ε^S , die auf ein mit einem dünnen Film beschichtetes Substrat aufgebracht wird, wirkt in erster Näherung auch auf diese Schicht. Es gilt somit¹¹:

$$\varepsilon_{ij}^c = \varepsilon_{ij}^S \quad (4)$$

Mit

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \lambda\delta_{ij}\Theta \quad (5)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (\text{Lamésche Konstanten})$$

$$\Theta = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = \text{Spur des Dehnungstensors}$$

¹¹ Im folgenden werden mit dem oberen Index „S“ Werte, die sich auf das Substratmaterial beziehen, und mit dem oberen Index „c“ Werte, die sich auf das Schichtmaterial („coating material“) beziehen, bezeichnet. Zudem werden zur leichteren Lesbarkeit die in den Schichten wirkenden Spannungen mit τ und die im Substrat wirkenden Spannungen mit σ bezeichnet.

gilt somit für Spannungen τ_{ij}^c , die der Schicht in x- und y- Richtung aufgeprägt werden (die Dehnung in z-Richtung wird vernachlässigt):

$$\begin{aligned}
 \tau_{xx}^c &= 2\mu^c \varepsilon_{xx}^c + \lambda^c \Theta^c \\
 &= 2\mu^c \varepsilon_{xx}^c + \lambda^c (\varepsilon_{xx}^c + \varepsilon_{yy}^c) \\
 &= 2\mu^c \varepsilon_{xx}^s + \lambda^c (\varepsilon_{xx}^s + \varepsilon_{yy}^s) \\
 &= 2\mu^c \cdot \frac{\sigma_{xx}^s}{E^s} + \lambda^c \left(\frac{\sigma_{xx}^s}{E^s} - \frac{\sigma_{xx}^s}{E^s} \nu^s \right) \\
 &= \frac{\sigma_{xx}^s}{E^s} (2\mu^c + \lambda^c \cdot (1 - \nu^s)) \\
 &= \sigma_{xx}^s \cdot \frac{E^c}{E^s} \cdot \frac{1}{1 + \nu^c} \left\{ 1 + \frac{\nu^c (1 - \nu^s)}{1 - 2\nu^c} \right\} \\
 &= \underline{\underline{\varepsilon_{xx}^s \cdot E^c \cdot \frac{1}{1 + \nu^c} \left\{ 1 + \frac{\nu^c (1 - \nu^s)}{1 - 2\nu^c} \right\}}} \tag{6}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tau_{yy}^c &= 2\mu^c \varepsilon_{yy}^c + \lambda^c \Theta^c \\
 &= 2\mu^c \varepsilon_{yy}^c + \lambda^c (\varepsilon_{xx}^c + \varepsilon_{yy}^c) \\
 &= 2\mu^c \cdot \left(-\frac{\sigma_{xx}^s}{E^s} \nu^s \right) + \lambda^c \left(\frac{\sigma_{xx}^s}{E^s} - \frac{\sigma_{xx}^s}{E^s} \nu^s \right) \\
 &= -2 \cdot \frac{E^c}{2(1 + \nu^c)} \cdot \frac{\sigma_{xx}^s}{E^s} \cdot \nu^s + \frac{\nu^c E^c}{(1 + \nu^c)(1 - 2\nu^c)} \cdot \frac{\sigma_{xx}^s}{E^s} \cdot (1 - \nu^s) \\
 &= \sigma_{xx}^s \cdot \frac{E^c}{E^s} \cdot \frac{1}{1 + \nu^c} \left\{ \frac{\nu^c (1 - \nu^s)}{1 - 2\nu^c} - \nu^s \right\} \\
 &= \underline{\underline{\varepsilon_{xx}^s \cdot E^c \cdot \frac{1}{1 + \nu^c} \left\{ \frac{\nu^c (1 - \nu^s)}{1 - 2\nu^c} - \nu^s \right\}}} \tag{7}
 \end{aligned}$$

Für eine Abschätzung, welche Spannungen in den Schichten bei einer extern auf das Substrat aufgebracht Dehnung wirksam sind, werden somit der Elastizitätsmodul des Schichtmaterials sowie die Querkontraktionszahlen von Schicht- und Substratmaterial¹² benötigt. Für eine Abschätzung, welche Dehnungen auf das Substrat aufgebracht werden können, ohne daß Risse in den Schichten entstehen, wird zudem noch die Zugfestigkeit des Schichtmaterials benötigt.

Es ist aus der Literatur bekannt, daß die effektiven mechanischen Eigenschaften und somit auch der Elastizitätsmodul, Querkontraktionszahl und die Zugfestigkeit von Schichtmaterialien von denen des Bulkmaterials deutlich abweichen können, da sie von der jeweiligen Schichtmikrostruktur und damit den Abscheidebedingungen abhängig sind [33]. Rouzaud et al. [67] erhielten z.B. aus Experimenten zur Bestimmung des E-Moduls von Magnetron-gesputterten C-, W-, WC-, Cr- und TiN-Schichten aus dem 3-Punkt-Biege-Versuch E-Modul-Werte, die sich teilweise vom Wert für das entsprechende Kompaktmaterial um bis zu 75% unterschieden und zwar abhängig von den jeweiligen Sputterbedingungen. Aus den Untersuchungen an Magnetron-gesputterten TiN-Schichten auf Stahl erhielten sie E-Modul-Werte von 133000 MPa für TiN, das bei einem niedrigen N₂-Fluß hergestellt wurde, und 269000 MPa für eine TiN-Schicht mit einem überstöchiometrischen Anteil an Stickstoff. (Für das Bulkmaterial TiN ist in der Literatur ein Elastizitätsmodul von 590000 MPa angegeben [68].) Für TiN_x-Schichten (x > 1), die in einem DC-Kathoden-Zerstäubungsverfahren abgeschieden wurden, wurde durch Analyse der Schichteigenstressungen in Abhängigkeit von der Temperatur¹³ ein E-Modul von 242000 MPa bestimmt [69]. Auch in [70] wird über die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von Schichten vom Schichtgefüge berichtet. Für unterschiedlich hergestellte TiN-Schichten sind hier Werte für den Elastizitätsmodul von 250000 bis 600000 MPa genannt. Angaben zum Elastizitätsmodul von Platinschichten wurden in der Literatur nicht gefunden. Für das Bulkmaterial Platin ist in [71] ein Elastizitätsmodul von 170700 MPa angegeben.

¹² Die Querkontraktionszahl des verwendeten Substratmaterials PEBAX ist nicht bekannt. Aus Messungen der Probenbreite bei unterschiedlichen Dehnungen in Längsrichtung an einigen wenigen der untersuchten PEBAX-Proben wurde eine Querkontraktionszahl von $0,41 \pm 0,082$ ermittelt. Dieser Wert wurde für die nachfolgend dargestellten Abschätzungen verwendet.

¹³ Die bei einer Temperaturänderung auftretenden thermisch induzierten Spannungen lassen sich sofern der Elastizitätsmodul und der thermische Ausdehnungskoeffizient im untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig sind, nach der Gleichung $\sigma_{th} = E_c(\alpha_c - \alpha_s)\Delta T$ abschätzen. Hierbei ist E_c der Elastizitätsmodul des Schichtmaterials, α_c und α_s die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht- und Substratmaterial und ΔT die Temperaturdifferenz. Aus der experimentell bestimmten Abhängigkeit der Schichteigenstressungen von der Temperatur für Schichten auf Substraten mit unterschiedlicher thermischer Dehnung (z.B. Quarzglas und Stahl) lassen sich durch Lösung eines linearen Gleichungssystems der Elastizitätsmodul und die thermische Dehnung des Schichtmaterials bestimmen.

Querkontraktionszahlen für Schichtmaterialien wurden in der Literatur ebenfalls nicht gefunden. Für Abschätzungen zu Spannungen und Dehnungen in Platinschichten kann somit ebenfalls nur der Wert für das Bulkmaterial Platin ($\nu=0,397$ [71]) verwendet werden. Für das sprödbrechende TiN wurden auch für das Bulkmaterial keine Angaben für die Querkontraktionszahl gefunden. Hier können lediglich Werte anderer keramischer Materialien, wie z.B. SiC ($\nu(\text{SiC})=0,16$ [72]), Si_3N_4 ($\nu(\text{Si}_3\text{N}_4)=0,2-0,27$, je nach Herstellverfahren [73]) oder AlN ($\nu(\text{AlN})=0,18$ [74]) als Vergleichsgrößen herangezogen werden.

Über die Zugfestigkeit von Schichtmaterialien findet sich in der Literatur nur recht wenig. In [32] wird über überraschend hohe Zugfestigkeiten, die die Werte für das Bulkmaterial um bis zu einem Faktor 2-10 überschreiten, für rein metallische Schichten berichtet. Diese hohen Zugfestigkeitswerte werden auf das Vorhandensein von Korngrenzen zurückgeführt, die als Hindernis der Rißausbreitung entgegen wirken können. Das elastische Verhalten von Schichten ist prinzipiell jedoch dem der Bulkmaterialien vergleichbar [33].

Für das Bulkmaterial Platin werden in der Literatur Zugfestigkeitswerte von 100-300 MPa angegeben [75]. Für Schichtmaterialien können somit Werte in ähnlicher Größenordnung bzw. Werte darüber erwartet werden.

Ähnlich wie für den E-Modul unterscheiden sich die für TiN-Schichten in der Literatur angegebenen Zugfestigkeiten stark ([76] bis [79]), was den Einfluß der Schichtstruktur und -morphologie auch auf diesen Wert unterstreicht. Su et. al. ([76], [77]) führten beispielsweise Zugversuche an TiN-beschichteten Zugproben aus Stahl durch. Während der Versuche wurde die Oberfläche mit Hilfe eines Mikroskops kontinuierlich inspiziert, als Zugfestigkeit des Materials bzw. Bruchdehnung wurden die Spannungen und Dehnungen bestimmt, bei welchen das Auftreten erster Risse im Schichtmaterial beobachtet wurde. Untersucht wurden unterschiedlich dicke TiN-Schichten (Dicke zwischen 3 und 7 μm) sowie Mehrlagenschichtaufbauten bestehend aus Titan- und TiN-Lagen. Bei den Versuchen wurden Zugfestigkeitswerte von 240 - 260 MPa für die untersuchten TiN-Schichten bestimmt. Diese Werte liegen im Bereich der Biegefestigkeit von TiN-Keramiken [80], somit also etwas höher als die Zugfestigkeit, die man für das Bulkmaterial erwarten würde¹⁴. Das Auftreten der ersten Risse wurde bei diesen Versuchen schon bei sehr

¹⁴ Für die Druckfestigkeit von TiN-Keramiken wurde 970 MPa ermittelt, die Biegefestigkeit liegt bei Keramiken normalerweise um einen Faktor 3-4 unter der Druckfestigkeit, also im Bereich von 200-300 MPa. Die Zugfestigkeit ist normalerweise noch geringer [80].

geringen relativen Dehnungen zwischen 0,2 und 0,3% beobachtet. Weiteres Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß sich die aus der Steigung der $\sigma(\epsilon)$ -Kurve bestimmten Elastizitätsmoduli für beschichtete und unbeschichtete Proben nicht unterschieden, der Einfluß einer derart dünnen Schicht auf das mechanische Verhalten des Substrates also nicht gesondert betrachtet werden muß; folglich ist, insbesondere da die in dieser Arbeit untersuchten Schichten deutlich dünner als die von Su et al. betrachteten Schichten sind, die oben gemachte Annahme (vgl. Gleichung (4)), daß für dünne Schichten die auf das Substrat aufgebrauchte Dehnung gleich der in der Schicht wirksamen Dehnung ist, für die Betrachtungen in dieser Arbeit zulässig. Jäger et al. [79] führten zur Bestimmung der Zugfestigkeit und Zähigkeit Vier-Punkt-Biege-Tests an speziell präparierten Probekörpern aus Stahl durch. Die Proben wurden vorgekerbt und dann in einem PACVD-Prozeß (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) mit ca. 5 μm TiN beschichtet, bevor sie dem 4-Punkt-Biege-Test unterworfen wurden. Hierbei wurden Zugfestigkeitswerte von 183 bis 491 MPa bestimmt. Shiao und Shieu [78] ermittelten die Zugfestigkeit von TiN-Schichten, die in einem Ion-Plating-Prozeß auf Stahl abgeschieden wurden. Sie führten Untersuchungen an beschichteten Drähten durch, auf die unterschiedliche Dehnungen aufgebracht wurden. Nach den Versuchen wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop auf Risse untersucht und die Anzahl der Risse bestimmt. Die Zugfestigkeit wurde dann aus der Dehnung, bei der ein deutlicher Anstieg der Rißdichte beobachtet wurde, und unter Benutzung eines Literaturwertes für den E-Modul mit Hilfe des Hook'schen Gesetzes bestimmt. Die Autoren ermittelten mit diesem Verfahren einen Zugfestigkeitswert für TiN von 25,6 GPa. Dieser Wert erscheint im Vergleich zu den anderen bekannten Werten unrealistisch hoch. Es ist zu vermuten, daß bei dem angewandten Verfahren, das deutliche Ansteigen der Rißdichte für die Bestimmung der Zugfestigkeit zu Grunde zu legen, das Auftreten erster, einzelner Risse, was für die Festigkeit entscheidend ist, nicht berücksichtigt wurde.

Für eine grobe Abschätzung, bei welcher aufgebrauchten Dehnung mit dem Auftreten von Rissen in den hier untersuchten Platinschichten zu rechnen ist, wurden aus [71] der E-Modul (170700 MPa) und die Querkontraktionszahl (0,397) und aus [75] die Zugfestigkeit (100-300 MPa) des Bulkmaterials verwendet. Mit diesen Werten und Gleichung 6 ergibt sich, daß bereits bei in x-Richtung aufgebrauchten Dehnungen von ca. 0,04-0,12% die der Schicht dadurch in x-Richtung aufgeprägten Spannungen die Zugfestigkeiten von 100 bis 300 MPa erreichen. Bei einer Überschreitung des Bulkwertes für die Zugfestigkeit um einen Faktor 10, wie es nach [32] für metallische Schichten möglich sein kann, ist mit dem Überschreiten der Festigkeitsgrenze und

Rißbildungen in Platinschichten bei aufgetragenen Dehnungen von ungefähr 0,4-1,2% zu rechnen.

Unter der Annahme einer Querkontraktionszahl von 0,2¹⁵ für TiN und den dargestellten Literaturwerten für E-Modul und Zugfestigkeit können mit Hilfe von Gleichung 6 Bruchdehnungen von 0,03-0,4%¹⁶ für TiN-Schichten abgeschätzt werden. Beobachtungen während erster Zugversuche, bei denen auf Platin- und TiN-beschichtete PEBAX-Flachproben Dehnungen bis zu 8% aufgebracht wurden, bestätigten qualitativ die dargestellten Abschätzungen: Bei den Versuchen wurde erwartungsgemäß bereits bei sehr geringen Dehnungen gleich zu Beginn der Versuche das Auftreten von Rissen beobachtet.

Es ist somit nach den Ergebnissen dieser ersten qualitativen Versuche und der dargestellten rechnerischen Abschätzungen davon auszugehen, daß es beim Biegen des Katheters im Einsatz bereits bei großen Biegungsradien, also schon bei geringen Dehnungen, zum Überschreiten der Festigkeit des Schichtmaterials und damit zur Schädigung der Schichtelektrode durch Rißbildung kommen kann. Fraglich ist allerdings, ob bzw. inwiefern das Auftreten von Rissen die elektrische Funktion einer solchen Elektrode beeinträchtigt, da, sofern das Entstehen von Rissen nicht zur vollständigen Abtrennung von Elektrodenbereichen führt, beim Anlegen eines elektrischen Potentials an die Schicht dennoch, trotz des Vorhandenseins von Rissen, die gesamte beschichtete Fläche auf diesem Potential liegen kann.

Über die Arbeiten, die durchgeführt wurden, um Aussagen über den Einfluß von Rissen auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten abzuleiten, wird nachfolgend berichtet.

Durchführung von Zugversuchen

Für die Untersuchung des Einflusses von Rissen auf die elektrischen Eigenschaften, mußten zuerst unter definierten Bedingungen Risse in Schichten eingebracht werden. Hierzu wurden Zugversuche durchgeführt, in denen auf beschichtete Proben Dehnungen von 8% bzw. 15% aufgebracht wurden. Es ist klar, daß bei den Zugversuchen nicht die in der Realität auf die

¹⁵ Da die Querkontraktionszahl für TiN nicht bekannt ist, wurde sie unter Verwendung von Querkontraktionszahlen anderer keramischer Materialien (Si₃N₄, SiC, AlN [72]-[74]) abgeschätzt.

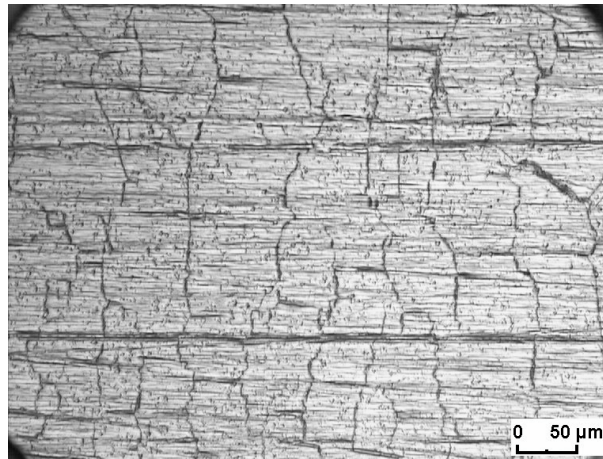
¹⁶ Mit $E^C=600$ GPa [67] und einer Zugfestigkeit von 183 MPa [79] erhält man mit Hilfe von Gleichung 6 eine Dehnung von 0,03%. Mit $E^C = 133$ GPa [70] und einer Zugfestigkeit von 491 MPa [79] erhält man mit Hilfe von Gleichung 6 eine Dehnung von 0,4%.

Schicht wirkende Belastung nachgestellt wird, da bei diesem Versuch eine gleichmäßige Zugspannung auf die gesamte Probe (Schicht und Substrat) aufgebracht wird, während bei der im Einsatz auftretenden Biegung des Katheterschlauchs Spannungsgradienten (Zugspannungen auf der einen Seite, Druckspannungen auf der anderen Seite, vgl. Abbildung 23) auftreten. Da das Ziel der Versuche jedoch lediglich darin bestand, Risse unter definierten Bedingungen zu erzeugen und danach deren prinzipiellen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten zu untersuchen, wurde der Zugversuch gewählt, dessen Durchführung einfach zu handhaben ist. Verwendet wurden für die Versuche quaderförmige PEBAX-Flachproben (Länge: 110 mm, Breite: 20 mm und Dicke: 2 mm)¹⁷. Beschichtet wurde im Mittenbereich der Proben jeweils eine Fläche von 60 mm Länge und 20 mm Breite. Am Rand wurden jeweils ca. 25 mm für die Einspannung mit einer speziell für die Kunststoffprüfung konstruierten Zange [82] im unbeschichteten Zustand belassen. Aufgebracht wurden unterschiedlich dicke Platin- und TiN-Schichten (Beschichtungsdauer Platin: 5-30 Minuten, Schichtdicke: 70-200 nm; Beschichtungsdauer TiN: 10-120 Minuten, Schichtdicke: 15-200 nm). Die so beschichteten Proben wurden in einer spindelgetriebenen Prüfmaschine bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1,8 mm/sec bis zu Dehnungen von 8 bzw. 15% gezogen. Vor und nach jedem Zugversuch wurden die Probenoberflächen lichtmikroskopisch untersucht und die ohmschen Flächenwiderstände der Schichten bestimmt. Ferner wurden Impedanzmessungen durchgeführt.

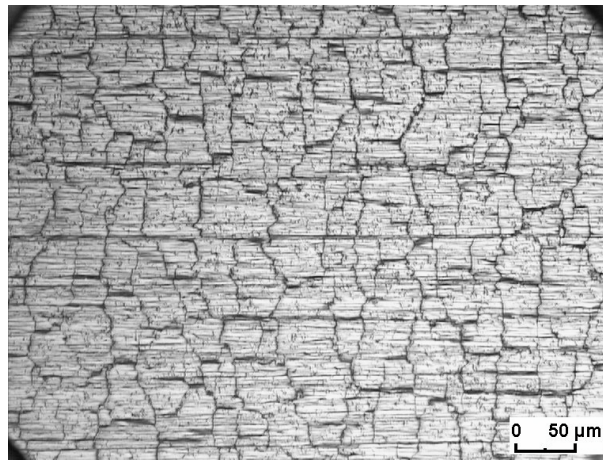
Erzeugte Rißmuster

In Abbildung 26 sind Oberflächen von Platin-beschichteten PEBAX-Proben (Beschichtungsdauer: 30 min, Schichtdicke: ca. 200 nm) nach 8 bzw. 15%-iger Dehnung zu sehen. Die Aufnahmen zeigen, daß, wie erwartet, während beider Versuche Risse in den Schichten entstanden. Abbildung 27 zeigt skizzenhaft die Risse zur Verdeutlichung der photographischen Aufnahmen in Abbildung 26.

¹⁷ Hantelförmige Zugproben, wie sie beim genormten Zugversuch [81] vorgeschrieben sind, standen aus fertigungstechnischen Gründen nicht zur Verfügung.



a)



b)

Abbildung 26 Oberflächen von Platin-beschichteten Kunststoffproben (Beschichtungsdauer 30min) nach
 a) 8% Dehnung
 b) 15% Dehnung

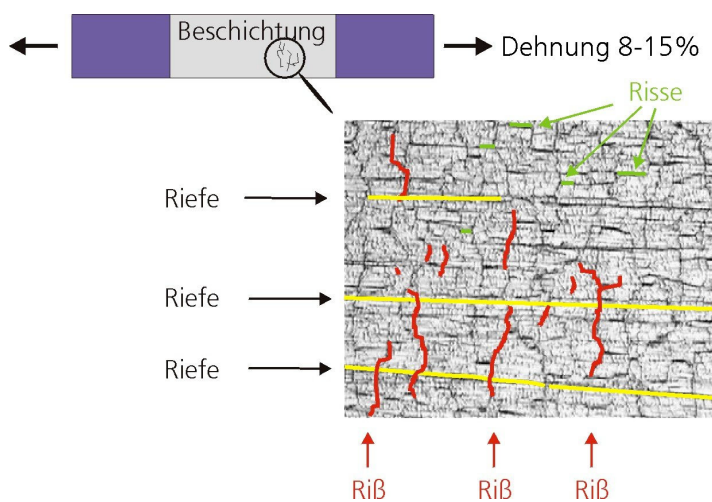


Abbildung 27 Skizze zum Verlauf der Risse und Riefen

Folgendes ist auf den Bildern bzw. der Skizze zu erkennen:

- Neben den Rissen (in Abbildung 27 rot), die senkrecht zur Zugrichtung, also zur Hauptzugspannungsrichtung verlaufen, gibt es auch einige wenige Risse (in Abbildung 27 grün dargestellt), die parallel zur Zugrichtung (von links nach rechts) verlaufen. In dieser Richtung sind ferner dunkle Streifen erkennbar (gelb dargestellt). Dies sind Riefen in der Oberfläche der Kunststoffsubstrate. Es handelt sich hierbei um Abdrücke von Polierriefen in der Oberfläche des Spritzgießwerkzeuges, das für die Fertigung der Proben verwendet wurde.
- Es fällt auf, daß die meisten der in den Schichten entstandenen Risse nicht geraden Linien folgen, sondern eher entlang Zick-Zack-Linien verlaufen, und daß es neben den Rissen, deren Hauptrichtung parallel und senkrecht zur Zugrichtung liegt, auch einige Risse gibt, die schräg zur Zugrichtung verlaufen.
- Bei Vergleich der beiden Bilder in Abbildung 26 wird deutlich, daß nach Aufbringen einer 15%-igen Dehnung auf das Substrat deutlich mehr Risse in der Schicht entstanden als nach Aufbringen einer 8%-igen Dehnung.
- Allerdings entsteht bei der Begutachtung der Rißmuster in beiden Bildern tatsächlich der Eindruck, daß die Risse die Schichtelektrode nicht zerteilen bzw. die einzelnen Schichtschollen nicht vollständig voneinander getrennt sind, sondern noch über die gesamte beschichtete Fläche Verbindungen vorhanden sind. D.h. es könnte, wie bereits vermutet, möglich sein, trotz der Risse über die gesamte Fläche ein elektrisches Potential anzulegen und gegebenenfalls auch die zur Ablation nötige Leistung in das Gewebe einzubringen.

Im folgenden werden nun die entstandenen Rißmuster diskutiert. Danach wird kurz auf den Einfluß der Schichtdicke auf die Rißmuster eingegangen, bevor die Ergebnisse der elektrischen Untersuchungen dargestellt werden.

Die Risse parallel zur Zugrichtung können, wie im folgenden dargestellt wird, durch hohe Druckspannungen, die senkrecht zur Zugrichtung aufgrund der Querkontraktion des Substratmaterials wirksam sind, verursacht werden:

Aus den Dehnungen des Substrates (vgl. Gleichungen 2 und 3)

$$\epsilon_{xx}^S = \frac{\sigma_{xx}^S}{E^S} \quad \text{und} \quad \epsilon_{yy}^S = -\frac{\sigma_{xx}^S}{E^S} \cdot \nu^S$$

folgt:

$$\epsilon_{yy}^s = -\nu^s \epsilon_{xx}^s \quad (8)$$

Unter der Annahme einer Querkontraktionszahl für PEBA von 0,41 (vgl. Fußnote 12) ergibt sich damit für eine Längendehnung um 8% eine Verjüngung der Probe um 3,3% und für eine Längendehnung um 15% eine Verjüngung der Probe um 6,2%. Für eine Abschätzung der in den Schichten in y-Richtung wirksamen Spannungen muß berücksichtigt werden, daß die maximal auf das Substrat aufgetragenen Dehnungen in x-Richtung von 8% bzw. 15%, wie bereits dargestellt wurde, deutlich über den Bruchdehnungen der Schichtmaterialien liegen und somit Versagen der Schichten und Abbau der Spannungen in den Schichten in x-Richtung auftritt, was zur Folge hat, daß die in den Schichten in y-Richtung wirksamen Spannungen im wesentlichen nur von der Dehnung des Substrates in y-Richtung abhängen, während ein Beitrag der Querkontraktion des Schichtmaterials selbst, wie im folgenden ausgeführt wird, keinen signifikanten Einfluß mehr hat.

Es soll nun zur Verdeutlichung als Beispiel eine TiN-Schicht mit einer Zugfestigkeit von 491 MPa [79], einem E-Modul von 133 GPa [70] und einer Querkontraktionszahl von 0,2 (vgl. Fußnote 15) betrachtet werden. Das Substrat soll in x-Richtung um 0,36% gedehnt werden. Nach Gleichung 6 ergibt sich damit eine Zugspannung in x-Richtung in der Schicht von 478 MPa. Diese Spannung liegt unter der Zugfestigkeit des Materials, Versagen sollte somit noch nicht auftreten. Für die in der Schicht wirksamen Spannungen in y-Richtung läßt sich nach Gleichung 7 eine geringe Druckspannung von 85 MPa bestimmen. Diese Spannung wird dadurch verursacht, daß die Querkontraktionszahlen von Schicht- und Substratmaterial nicht übereinstimmen¹⁸. Betrachtet man die TiN-Schicht losgelöst vom Substrat, so würde sie sich bei einer aufgezwungenen Dehnung in x-Richtung von 0,36% nach Gleichung 8 in y-Richtung um 0,07% kontrahieren. Ihr wird aber durch die Querkontraktion des Substrates eine Dehnung in y-Richtung von 0,15% aufgezwungen.

Wird nun die Dehnung des Substrates in x-Richtung auf 0,38% erhöht, so überschreitet die Zugspannung in der Schicht in x-Richtung die Zugfestigkeit des Schichtmaterials, es kommt zur

¹⁸ Je nachdem, wie sich die Querkontraktionszahlen von Schicht- und Substratmaterial unterscheiden, kann es auch zum Aufbau von Zugspannungen in der Schicht kommen.

Rißbildung, wodurch die Spannung in der Schicht bzw. den Schichtfragmenten in x-Richtung abgebaut wird.

Nach Gleichung 1 gilt für die Dehnung ϵ_{yy}^c der Schicht in y-Richtung:

$$\epsilon_{yy}^c = \frac{1 + \nu^c}{E^c} \cdot \tau_{yy}^c - \frac{\nu^c}{E^c} (\tau_{xx}^c + \tau_{yy}^c) \quad (9)$$

Für den Fall, daß im Extremfall die Spannung τ_{xx}^c durch Rißbildung vollständig abgebaut wird¹⁹, folgt:

$$\epsilon_{yy}^c = \frac{\tau_{yy}^c}{E^c} \quad (10)$$

Mit $\epsilon_{yy}^c = \epsilon_{yy}^s$ ergibt sich dann

$$\tau_{yy}^c = \epsilon_{yy}^s E^c = -\nu^s \epsilon_{xx}^s E^c \quad (11)$$

D.h. für eine Dehnung des Substrates um 0,38% ergibt sich für die angenommene TiN-Schicht unter der Annahme des vollständigen Abbaus von τ_{xx}^c eine Druckspannung von 208 MPa. Die Spannung in y-Richtung in den Schichtfragmenten wird somit beim Abbau der Spannungen in x-Richtung erhöht, da nur noch die durch die Querkontraktion des Substrates der Schicht aufgezwungene Dehnung wirksam ist. Bei weiterer Erhöhung der Dehnung des Substrates in x-Richtung werden in den Schichtfragmenten wieder Zugspannungen in x-Richtung aufgebaut und in y-Richtung Druckspannungen, dadurch daß das Substrat eine höhere Querkontraktionszahl als das Schichtmaterial hat. Wird durch die in x-Richtung auf das Substrat aufgebrachte Dehnung wieder die Zugfestigkeit des Schichtmaterials erreicht und damit im Extremfall in den Schichtfragmenten τ_{xx}^c Null, so ergibt sich die in den Schichtfragmenten in y-Richtung wirksame Spannung τ_{yy}^c wieder nach Gleichung 11. Die Spannung in der Schicht in y-Richtung läßt sich somit näherungsweise folgendermaßen zusammensetzen:

¹⁹ Im allgemeinen Fall (Rißbildung führt zum Abbau der Spannung in der Schicht in x-Richtung, dieser muß jedoch nicht notwendigerweise vollständig sein) gilt:

$$\epsilon_{yy}^c = \frac{\tau_{yy}^c}{E^c} - F \cdot \frac{\nu^c}{E^c} \tau_{xx}^c, \quad 0 \leq F < 1$$

$$\tau_{yy_{ges}}^c = \tau_{yy_s}^c + \tau_{yy_c}^c \quad (12)$$

mit

$$\tau_{yy_s}^c = \epsilon_{yy}^s E^c = -\nu^s \epsilon_{xx}^s E^c$$

und

$$\tau_{yy_c}^c = \tau_{yy_{Bruch}}^c,$$

wobei sich $\tau_{yy_{Bruch}}^c$ nach Gleichung 7 mit $\epsilon_{xx}^s = \epsilon_{Bruch}^c$ (Bruchdehnung des Schichtmaterials bei einer Zugbelastung) berechnet.

Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Spannung τ_{xx}^c durch Rißbildung vollständig abgebaut wird. Für die im obigen Beispiel betrachtete TiN-Schicht ergibt sich unter Verwendung der angenommenen Werte für Zugfestigkeit, E-Modul und Querkontraktionszahl für $\tau_{yy_c}^c$ ein Wert von -87,5 MPa.

Eine Längendehnung des Substrats um 8% bzw. 15% bewirkt somit in einer TiN-Schicht mit den oben angenommenen Materialeigenschaften Druckspannungen von ca. 4400 MPa bzw. 8200 MPa (Der Anteil $\tau_{yy_c}^c$ ist für solche Dehnungen, die weit über den Bruchdehnungen des Schichtmaterials liegen, nach Gleichung 12 vernachlässigbar). Für eine TiN-Schicht mit einem Elastizitätsmodul von 600 GPa, haben Längendehnungen des Substrates um 8% bzw. 15% den Aufbau von Druckspannungen von 19700 MPa bzw. 36900 MPa in y-Richtung zur Folge. Für Platinschichten ergeben sich mit einem angenommenen Elastizitätsmodul von 170700 MPa Druckspannungen von 5600 MPa bei 8%-iger Längendehnung des Substrates und von 10500 MPa bei 15%-iger Längendehnung des Substrates.

Eine Art "Druckfestigkeit" läßt sich für Schichten nicht oder nur für ganz spezielle Fälle bestimmen [30], [33], [83], da Versagen infolge überhöhter Druckspannungen ein Adhäsionsversagen zwischen Schicht und Substrat ist und die Haftung zwischen Schicht und Substrat beispielsweise auch von der Güte der Substratreinigung oder der Art der Vorbehandlung abhängig ist. Für eine Abschätzung, ob Spannungen in der abgeschätzten Höhe zum Versagen von Schichten führen können, also Ursache für die beobachteten Risse senkrecht zur Zugrichtung sein können, können Arbeiten zur Abhängigkeit von den in PVD-Schichten wirksamen Eigen- spannungen von den Beschichtungsparametern betrachtet werden ([29], [67], [84] bis [91]). Die

in PVD-Schichten wirksame Gesamtspannung σ_{ges} setzt sich aus der intrinsischen Schichtspannung σ_i , der thermisch induzierten Schichtspannung σ_{th} und der von außen aufgetragenen Spannung σ_{ext} additiv zusammen:

$$\sigma_{\text{ges}} = \sigma_i + \sigma_{\text{th}} + \sigma_{\text{ext}}. \quad (13)$$

Unter dem Begriff „intrinsische Schichteigenspannungen“ werden die Spannungen zusammengefaßt, die mit der Mikrostruktur der Schicht korreliert sind. Sie entstehen während des Beschichtungsvorganges und sind damit von den Beschichtungsparametern abhängig. Der thermisch induzierte Anteil der Schichtspannung wird durch die Unterschiede in den thermischen Dehnungen von Schicht- und Substratmaterial verursacht. Für den Fall, daß keine äußeren Spannungen wirksam sind, kann die Summe aus σ_i und σ_{th} als temperaturabhängige Schichteigenspannung $\sigma_r(T)$ betrachtet werden.

In Abbildung 28 ist $\sigma_r(23^\circ\text{C})$ in Abhängigkeit von der Assistentenenergie für TiAlN-Schichten, die im Doppelionenstrahlverfahren auf Quarzglas abgeschieden wurden, als Beispiel dargestellt [89]. In diesem Fall wurden durch interferenzoptische Messungen der Verwölbungshöhe planer Substrate vor und nach der Beschichtung und unter Anwendung der Stoney-Formel [92] Druckeigenspannungen zwischen ca. 5000 und 6500 MPa bestimmt, Versagen der Schichten wurde nicht beobachtet. Bei Messungen der Schichteigenspannungen solcher TiAlN-Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur unter inerten Bedingungen wurden sogar Druckspannungswerte von ca. 7000 MPa bestimmt [90], ein Versagen der Schichten trat auch hier nicht auf. Es kann daraus geschlossen werden, daß ein Aufbringen von Druckspannungen in dieser Höhe von außen, in einer eigenspannungsarmen bzw. -freien Schicht nicht zum Versagen führen muß.

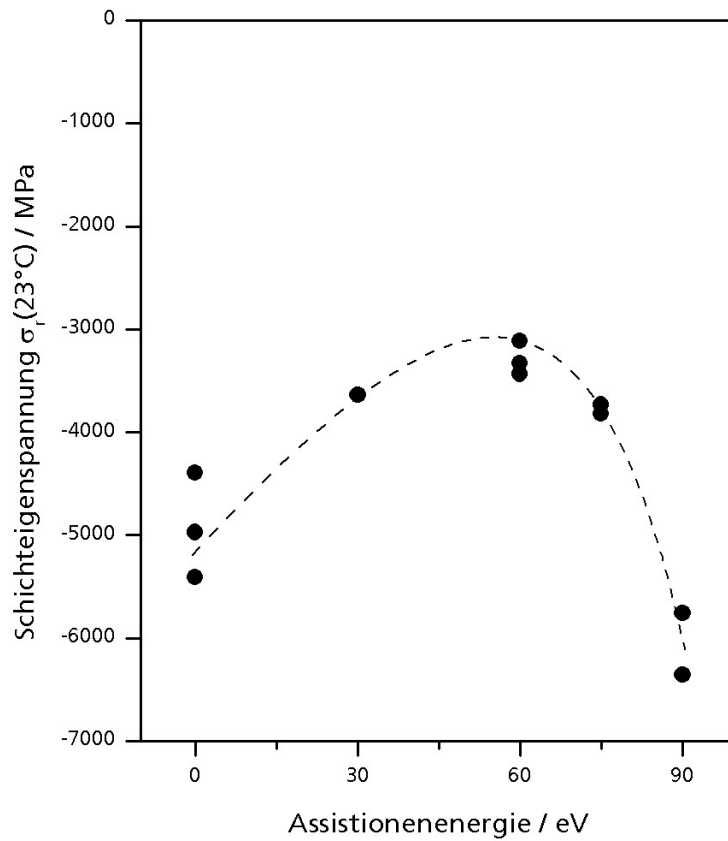


Abbildung 28 Schichteigenspannungen σ_r von TiAlN-Schichten auf Quarzglas in Abhängigkeit von der Assistionenenergie [89].

Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß PVD-Schichten, wie auch Abbildung 28 zeigt, meist nicht eigenspannungsfrei sind. Beim Ionenstrahlzerstäuben werden aufgrund der hohen Energien die beim Prozeß übertragen werden (vgl. Abschnitt 3.1) Schichten mit intrinsischen Druckeigenspannungen erzeugt (Thermisch induzierte Spannungen können bei diesem Verfahren aufgrund der geringen Substrattemperaturen normalerweise vernachlässigt werden). Aus Messungen an Platin- und TiN-Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit als Referenz auf Quarzglassubstraten aufgebracht wurden, wurden für Platinschichten Druckeigenspannungen von ca. 500 MPa und für TiN-Schichten Druckeigenspannungen von ca. 6000 bis 7000 MPa ermittelt. Die Bestimmung der Schichteigenspannungen erfolgte hierbei mit Hilfe der bereits erwähnten Methode der interferenzoptischen Vermessung der Verwölbungshöhe eines sehr dünnen planen Substrates vor und nach der Beschichtung. Bei diesem Verfahren wird ausgenutzt, daß die in den Schichten wirkenden Eigenspannungen zu einer Veränderung der Substratverwölbung führen. Aus dieser Änderung der Verwölbung und den elastischen Konstanten von Schicht- und Substratmaterial,

sowie der Schicht- und Substratdicke läßt sich dann mit Hilfe der sogenannten Stoney-Formel [92] die in der Schicht wirkende Eigenspannung berechnen. Eine Vielzahl solcher Messungen an unterschiedlichen Schichtmaterialien zeigten, daß bei Druckeigenspannungen zwischen 9000 und 10000 MPa meist eine Grenze erreicht ist, bei der die Haftung zwischen Schicht- und Substratmaterial nicht mehr gegeben ist²⁰. Es kann deshalb angenommen werden, daß extern aufgebrachte Druckspannungen im Bereich von 5600 MPa, wie sie aufgrund der Querkontraktion bei 8%-iger Längendehnung in den Platin-Schichten wirksam werden können, je nach tatsächlicher Höhe der intrinsischen Spannungen und der Güte der Vorbehandlung noch nicht unbedingt zum Versagen der Schicht führen. Zusätzlich zu den Eigenspannungen aufgebrachte externe Druckspannungen im Bereich von 10500 MPa, die bei einer 15%-igen Längendehnung auftreten, lösen hingegen mit großer Wahrscheinlichkeit ein Versagen solcher Schichten aus. Diese Annahme bestätigen auch die beiden Aufnahmen in Abbildung 26. Während in Abbildung 26a) noch kaum Risse in Zugrichtung auszumachen sind, sind in Abbildung 26b) diese Risse deutlich zu erkennen. Für TiN-Schichten können je nach Elastizitätsmodul und der Höhe der Eigenspannungen bereits 8%-ige Dehnungen des Substrates zum Auftreten von Schädigungen senkrecht zur Zugspannungsrichtung führen.

Zur Erklärung der beobachteten Zick-Zack-Verläufe (vgl. Abbildung 26) muß berücksichtigt werden, daß, wie bereits dargestellt wurde, neben den Spannungen in x-Richtung aufgrund der Dehnung des Substrates auch Spannungen in y-Richtung aufgrund der Querkontraktion des Substratmaterials in den Schichten wirksam sind und daß darüber hinaus bei der Beanspruchung viele Risse entstehen, die sich gegenseitig beeinflussen.

Das Spannungsfeld an einer Rißspitze in einem Makrobauteil²¹ ist nach [95] für den Fall, daß sich das Material linear-elastisch verhält und $r/a \ll 1$ gilt (mit a wird die Rißlänge bezeichnet, mit r der Abstand von der Rißspitze (vgl. Abbildung 29)), gegeben durch

²⁰ Gerade mit Fragen zur maximalen Höhe und der Beeinflussung von Schichteigenspannungen ist ein weites wissenschaftliches Feld angesprochen. Ein prominentes Beispiel in einem ganz anderen Zusammenhang ist die Abscheidung von kubischem Bornitrid, dessen technische Anwendung bis heute nicht realisierbar ist, da aufgrund der zu hohen Eigenspannungen keine reinen c-BN-Schichten in ausreichender Schichtdicke hergestellt werden können [93],[94].

²¹ Es ist an dieser Stelle zu beachten, daß Konzepte, wie das sog. K-Konzept [95], die zur Beschreibung des Versagensverhalten von Makrobauteilen ("lange Risse") entwickelt wurden, nicht notwendigerweise direkt auf Mikrobauteile, zu denen die untersuchten Schichten aufgrund ihrer geringen Dicke bei der bruchmechanischen Betrachtung zu rechnen sind, übertragbar sein müssen [96]. Das K-Konzept ist jedoch, obwohl die Voraussetzungen für seine Gültigkeit nicht gegeben sind, in diesem Fall für die Interpretation sehr hilfreich.

$$\sigma_{ij} = \frac{k}{\sqrt{r}} f_{ij}(\theta) \pm \text{Terme höherer Ordnung.} \quad (14)$$

Hierbei ist σ_{ij} der Spannungstensor, k eine Konstante, f_{ij} eine dimensionslose Funktion von θ . Mit r und θ wird, wie in Abbildung 29 veranschaulicht, der Abstand von der Rißspitze definiert.

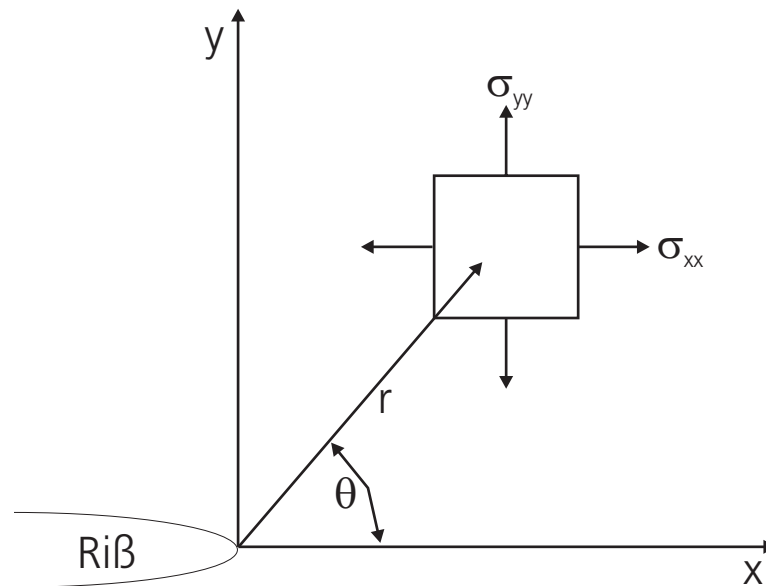


Abbildung 29 Definition des Koordinatensystems an einer Rißspitze.

Die Spannungen steigen somit proportional $\frac{1}{\sqrt{r}}$ bei Annäherung an die Rißspitze an. Befindet sich in der Nähe eines Risses ein zweiter Riß, so wird das Spannungsfeld von Riß 1 vom Spannungsfeld von Riß 2 überlagert und umgekehrt. Je näher sich die Risse kommen, desto größer wird der gegenseitige Einfluß und je nach Rißkonfiguration kommt es zu einer Verstärkung oder zu einer Abschwächung der wirksamen Spannungen [97]. Der Betrachtung der Wechselwirkung von Rißfeldern kommt gerade bei der Bestimmung der Lebensdauer von Bauteilen eine Schlüsselrolle zu, da Versagen sehr häufig durch die Wechselwirkung und Koaleszenz von Rissen ausgelöst wird. Geschlossene Lösungen zur Beschreibung der Wechselwirkung von Rißfeldern gibt es jedoch nur für einfache Rißsysteme, z.B. für den Fall zweier paralleler Risse in einer unendlich ausgedehnten Platte unter einachsiger Zugbelastung senkrecht zur Rißrichtung [98]. Für kompliziertere Rißanordnungen, insbesondere für zufällig verteilte Risse, gibt es nur Näherungslösungen, die mit unterschiedlichen Methoden bestimmt und mit experimentellen Unter-

suchungen verglichen wurden (z.B. [99] bis [105]). Anhand eines Beispielergebnisses aus der Literatur soll nun die Wechselwirkung zweier Risse kurz dargestellt werden, da diese zur Erklärung der beobachteten Rißmuster qualitativ herangezogen werden kann. Auf eine weitergehende Betrachtungen zur Wechselwirkung von Rißfeldern soll an dieser Stelle verzichtet werden, da sie den Rahmen dieser schichttechnologisch angelegten Arbeit sprengen würden. Es sei dazu auf die zitierten Arbeiten aus der Literatur verwiesen.

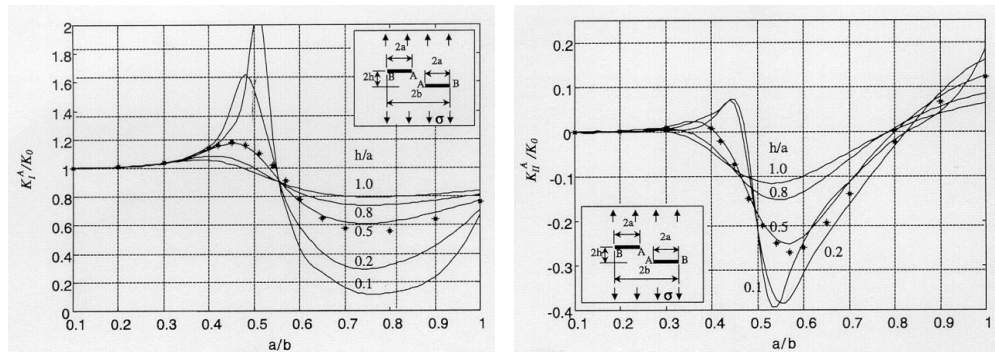


Abbildung 30 K_I und K_{II} -Faktoren für ein Paar versetzte parallele Risse bezogen auf K_0 (K_I -Faktor für einen Einzelriß) (Abbildung aus [105])

Abbildung 30 zeigt für zwei parallele, versetzt zueinander angeordnete, gleich lange Risse die mit Hilfe einer erweiterten Kachanov-Methode²² errechneten K_I - und K_{II} -Faktoren²³ bezogen auf den K_I -Faktor für einen Einzelriß (K_0) in Abhängigkeit vom Verhältnis der Rißlängen und des Abstands für den Fall einer Zugbelastung senkrecht zur Rißrichtung. Wie zu erkennen ist, wird bei genügender Annäherung der beiden Risse der K_{II} -Faktor ungleich Null, d.h. zusätzlich zur Zugbelastung wird noch eine Scherbeanspruchung auf die Rißflanken wirksam. Diese zusätzliche Scherbeanspruchung bewirkt eine Drehung der Hauptzugspannungsrichtung und damit eine Drehung der Rißrichtung, da Risse bei sprödem Werkstoffverhalten senkrecht zur Hauptzugspannungsrichtung laufen. In Abbildung 31 ist zur Verdeutlichung der Rißablenkung der Ablenkwinkel φ_0 als Funktion der Rißorientierung β , also des Winkels zwischen der Zugrichtung und der Rißflanke, für einen schrägen Einzelriß unter Zugbelastung dargestellt. Aufgetragen sind

²² Bei der Methode von Kachanov [102], die von Li et al. [105] erweitert wurde, wird für eine unendlich ausgedehnte Platte mit N zufällig angeordneten Rissen die Spannung für den i-ten Riß angenommen als Summe der extern aufgetragenen Spannung und einer mittleren Spannung, die von den anderen Rissen verursacht wird. Kachanov vernachlässigt dabei die Spannungänderungen, die am Riß i von den Änderungen der Spannungen am Riß j verursacht werden, die wiederum vom Spannungsfeld des i-ten Risses herrühren.
²³ Mit K_I und K_{II} werden die Spannungsintensitätsfaktoren für Mode I- (Zugbelastung) und Mode II- (Scherung) Belastung bezeichnet [95].

sowohl experimentell als auch rechnerisch ermittelte Werte für Risse in unterschiedlichen Materialien (Die Abbildung entstammt [100]).

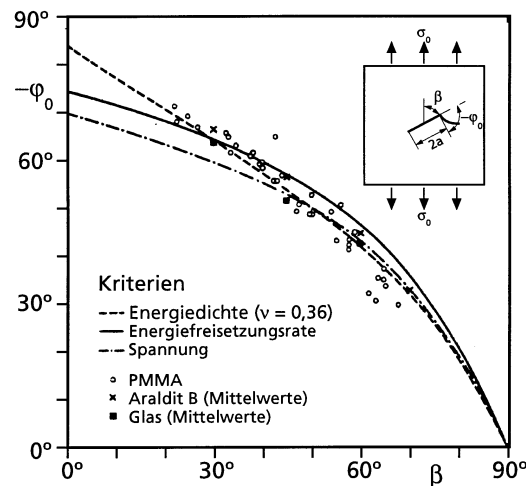


Abbildung 31 Rißablenkwinkel φ^0 als Funktion der Rißorientierung β (aus [100])

Zur Erläuterung der bei den hier beschriebenen Untersuchungen beobachteten Rißmuster läßt sich aus den dargestellten Ergebnissen folgendes zusammenfassen: Die Wechselwirkung der Spannungsfelder zweier bzw. auch mehrerer Risse, die senkrecht zu der außen vorgegebenen Zugbelastung liegen, führt zu einer zusätzlichen Scherbeanspruchung der Rißflanken, was eine Drehung der Rißrichtung bewirkt. Da im vorliegenden Fall zusätzlich noch eine Druckbelastung in y-Richtung aufgrund der Querkontraktion des Substrates wirksam ist, kommt es während des Rißwachstums zu einer sich ständig verändernden Überlagerung von Zug-, Druck- und Scherbeanspruchung der Rißflanken, was Ursache für den beobachteten Zick-Zack-Verlauf der Risse ist.

Zur Diskussion des Einflusses der Höhe der aufgetragenen Dehnung auf die Anzahl der Risse kann ein numerisches Modell, das von Blumen et al. zur Beschreibung der Entstehung von Rissen in Schichten bei einer kontinuierlich zunehmenden, isotropen Zugbelastung für den 1- und 2-dimensionalen Fall entwickelt wurde [106], [107], [108], herangezogen werden. Die Autoren legen für die theoretische Beschreibung der Rißenentstehung ein "bond-network-model" zu Grunde, in dem die Schicht als Netzwerk von miteinander und mit dem Substrat verbundenen Federn beschrieben wird. Die Dehnung im Schicht-Substratverbund wird kontinuierlich erhöht, auftretendes Versagen wird durch das Brechen von Federn simuliert. Um die statistische Verteilung von bruchauslösenden Fehlern in der Schicht zu berücksichtigen, wird für das

Versagen der Federn eine Wahrscheinlichkeitsverteilung vorgegeben. Den Ergebnissen dieser Rechnungen zufolge, ist die Größe der entstehenden Fragmente abhängig von der aufgetragenen Dehnung und der Wahrscheinlichkeitsverteilung. Je nach angenommener Versagenswahrscheinlichkeitsverteilung gilt, daß die Fragmentlänge proportional zu $\epsilon^{-1/2}$ bzw. $\epsilon^{-1/3}$ ist. Das heißt, je höher die aufgetragene Dehnung ist, desto kleiner also die Größe der entstehenden Fragmente. Betrachtet man in Abbildung 26 nur die Risse senkrecht zur Zugrichtung, so erkennt man, daß der Abstand zwischen den Rissen mit steigender Dehnung kleiner wird. Zählt man auf den Photographien die Risse senkrecht zur Zugrichtung entlang verschiedener Linien in Zugrichtung, so erhält man durchschnittlich 9 Risse pro Linie für Abbildung 26a) und durchschnittlich 17 Risse für Abbildung 26b), d.h. es gilt:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{9}{17} = 0,53$$

mit

$N_{a,b}$: Anzahl der Risse senkrecht zur Zugrichtung bestimmt in Abbildung 26 a bzw. b

Dies entspricht in diesem Fall auch dem Verhältnis der auf die Substrate aufgetragenen Dehnungen, da gilt:

$$\frac{\epsilon_a}{\epsilon_b} = \frac{0,08}{0,15} = 0,53$$

mit

$\epsilon_{a,b}$: Dehnungen, die auf die in Abbildung 26 a bzw. b dargestellten Proben aufgebracht wurden

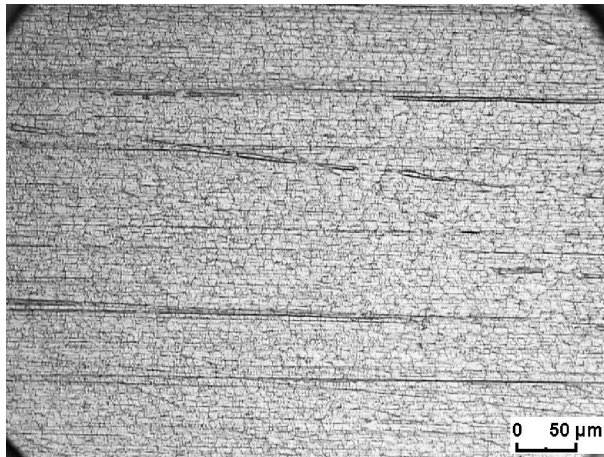
Die hier dargestellten Ergebnisse stimmen somit qualitativ mit den Ergebnisse von Blumen et al. überein. Für einen quantitativen Vergleich ist die Auswertung der Rißanzahlen für eine größere Anzahl aufgetragener Dehnungen verschiedener Höhe notwendig.

In weiterführenden Arbeiten zur theoretischen und experimentellen Analyse der Fragmentierung von dünnen Schichten auf Basis des bereits erwähnten „bond-network-model“ beobachteten Handge et al. [109] eine Abhängigkeit der Fragmentlänge von der Schichtdicke. So wurden bei

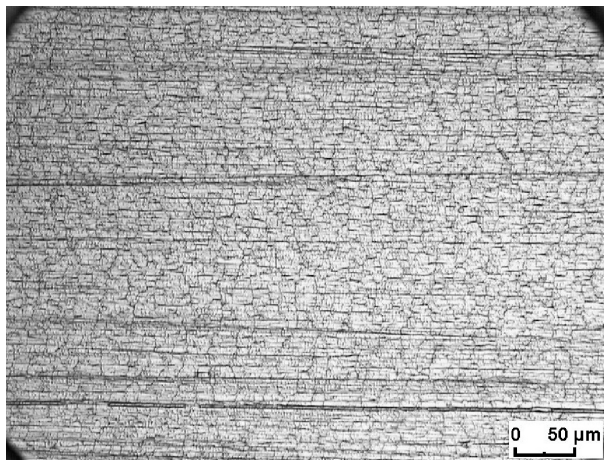
gleichen aufgebrachten Dehnungen an dünnen SiO_2 -Schichten (Schichtdicke ca. 50 nm) kleinere Fragmentlängen bestimmt, als an dicken Schichten (Schichtdicke ca. 160 nm). Ein vergleichbares Ergebnis wurde auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Zugversuchen beobachtet, wie die folgenden Abbildungen zeigen. In Abbildung 32 sind mikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von beschichteten Kunststoffproben nach 15%-iger Dehnung im Zugversuch zu sehen. Die Proben wurden bei Beschichtungsdauern von 10 bis 30 Minuten mit unterschiedlich dicken Platinschichten (Schichtdicke: 70-200 nm) beschichtet. Deutlich zu erkennen ist, daß mit abnehmender Beschichtungsdauer, also abnehmender Schichtdicke, das Rißmuster feiner wird, die Anzahl der Rißschollen nimmt zu.

Abbildung 33 zeigt mikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von unterschiedlich dicken TiN-Schichten (Schichtdicke: 15-200 nm) nach Zugversuchen, bei denen eine Maximaldehnung von 8% aufgebracht wurde. Auch hier hat es den Anschein, daß das Rißmuster mit abnehmender Schichtdicke feiner wird. Außerdem fällt sofort auf, daß im Vergleich zu den in Abbildung 26 und Abbildung 32 gezeigten Rißmustern, die in Platinschichten entstanden, in den TiN-Schichten deutlich feinere Rißmuster erzeugt wurden. Dies kann auf den im Vergleich zu den untersuchten Platinschichten höheren E-Modul und die hohe Sprödigkeit von TiN zurückgeführt werden.

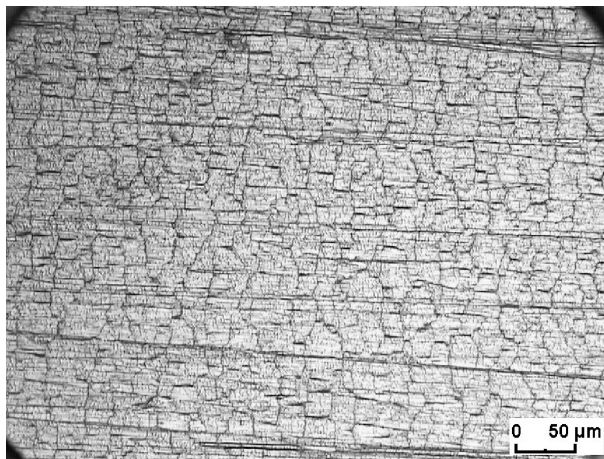
Handge et al. schlossen aus ihre Beobachtungen und ihrer Betrachtung des theoretischen Modells, daß unterschiedliche Verteilungen der rißauslösenden Fehler in dünnen und dicken Schichten die Ursache für die Abhängigkeit der Fragmentlänge von der Schichtdicke ist. Die in Abbildung 6 gezeigten TEM-Aufnahmen von TiAlN-Schichten können zur Unterstützung dieser Folgerung herangezogen werden: Wie die Bilder zeigen, ändert sich die Schichtmikrostruktur über die Schichtdicke. Diese Veränderungen haben sicherlich Einfluß auf die Verteilung der rißauslösenden Fehler. Zu Beginn des Schichtwachstums kommt es, wie die TEM-Bilder zeigen, zur Ausbildung von kleinen Inseln bzw. vielen kleine Kristalliten, die erst im Laufe des Schichtwachstums zusammen wachsen. Die Struktur dünner Schichten ist somit durch viele Grenzflächen gekennzeichnet. Diese können, ähnlich Kerben, als rißauslösende Stellen wirksam werden. Je stärker dann die Vernetzung der Kristallite untereinander im Laufe des Schichtwachstums wird, desto geringer wird die Anzahl der rißauslösenden Stellen.



a)

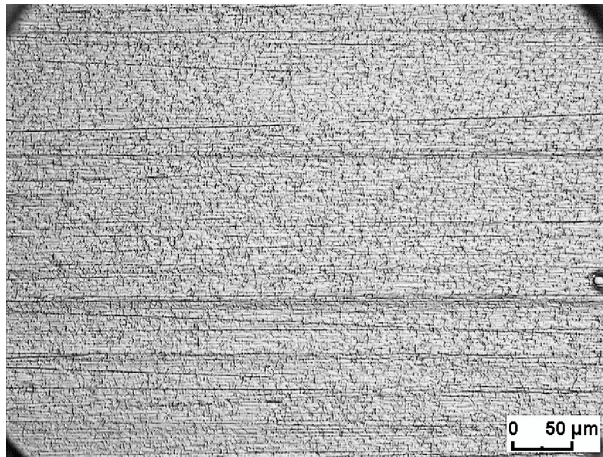


b)

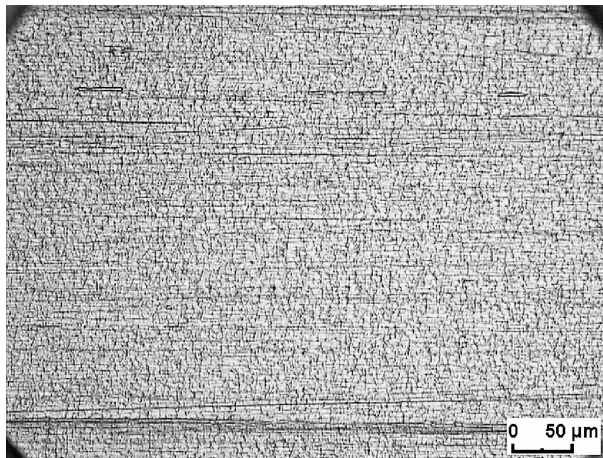


c)

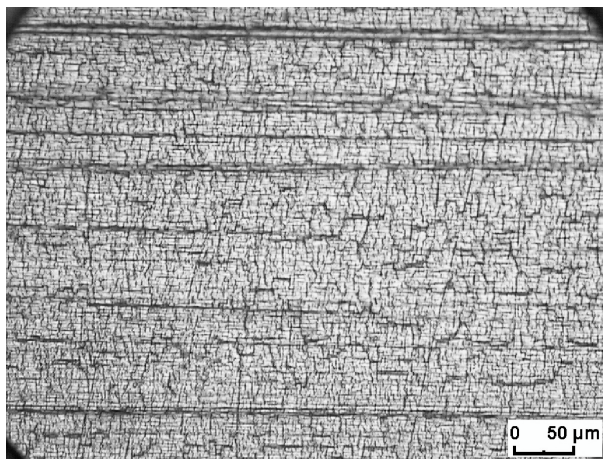
Abbildung 32 Oberflächen von Platin-beschichteten Kunststoffproben nach Zugversuch (15% Dehnung)
a) Beschichtungsdauer 10 min, Dicke: ca. 70 nm
b) Beschichtungsdauer 15 min, Dicke: ca. 100 nm
c) Beschichtungsdauer 30 min, Dicke: ca. 200 nm



a)



b)



c)

Abbildung 33 Oberflächen von TiN-beschichteten Kunststoffproben nach Zugversuch (8% Dehnung)

- a) Beschichtungsdauer 10 min, Schichtdicke ca. 15 nm
- b) Beschichtungsdauer 30 min, Schichtdicke ca. 80 nm
- c) Beschichtungsdauer 120 min, Schichtdicke ca. 200 nm.

Einfluß von Rissen auf den Flächenwiderstand von Schichten

Vor und nach den Zugversuchen wurde eine Bestimmung des Flächenwiderstands ρ^* der beschichteten Proben mit Hilfe der in Abschnitt 5.1 beschriebenen 4-Punkt-Meßmethode durchgeführt. Dazu ist vorab folgendes zu bemerken:

- Für Proben, die einem Zugversuch unterworfen wurden, sind die angegebenen Werte für ρ^* lediglich als ein Maß für den Einfluß von Rissen auf die Leitung von elektrischem Strom durch die untersuchten Schichten zu sehen und nicht als Maß für einen materialspezifischen Kennwert. Denn für die Bestimmung und Angabe eines solchen Wertes wird vorausgesetzt, daß die Proben homogen und näherungsweise frei von makroskopischen Fehlern sind, was hier nicht mehr gegeben ist.
- Die Werte von ρ^* , die an beschichteten Zugproben vor dem Zugversuch bestimmt wurden, sind quantitativ nicht direkt mit den ρ^* -Werten, die an kleinen Proben (20 x 20 mm², vgl. Kapitel 5, vor allem Abschnitte 5.3 und 5.4) bestimmt wurden, vergleichbar, da die Geometrien der Proben und damit der Geometriefaktor g verschieden sind.

Um plausibel zu machen, welcher Einfluß bei der Entstehung von Rissen auf den Flächenwiderstand der untersuchten Proben erwartet werden kann, wird im folgenden Abschnitt vereinfachend ein stromdurchflossener Leiter der Breite x , der Länge y und der Dicke z betrachtet, wie er in Abbildung 34 gezeigt ist, und die Änderungen seines Ohmschen Widerstandes bei Entstehung eines Risses betrachtet. Zur Vereinfachung sei vorausgesetzt, daß x , y und z in derselben Größenordnung sind.

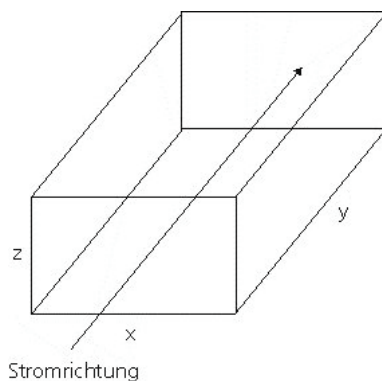


Abbildung 34 Schematische Darstellung eines Leiters der Breite x , der Länge y und der Dicke z .

Der Widerstand R dieses Leiters ist proportional der Länge y und umgekehrt proportional der Querschnittsfläche $A=x \cdot z$ des Leiters. Nimmt man nun an, daß in diesem Leiter ein Riß der Länge

a entsteht, so ist bei der Betrachtung des Einflusses, der durch die Entstehung des Risses auf den Widerstand ausgeübt wird, die Orientierung des Risses zu berücksichtigen. Hier gibt es prinzipiell drei Fälle: Der Riß verläuft in einer Querschnittsebene, in einer Ebene senkrecht zur Querschnittsebene oder in einer Ebene, die unter einem Winkel zur Querschnittsebene liegt²⁴. In Abbildung 35 sind schematisch die verschiedenen Orientierungen dargestellt.

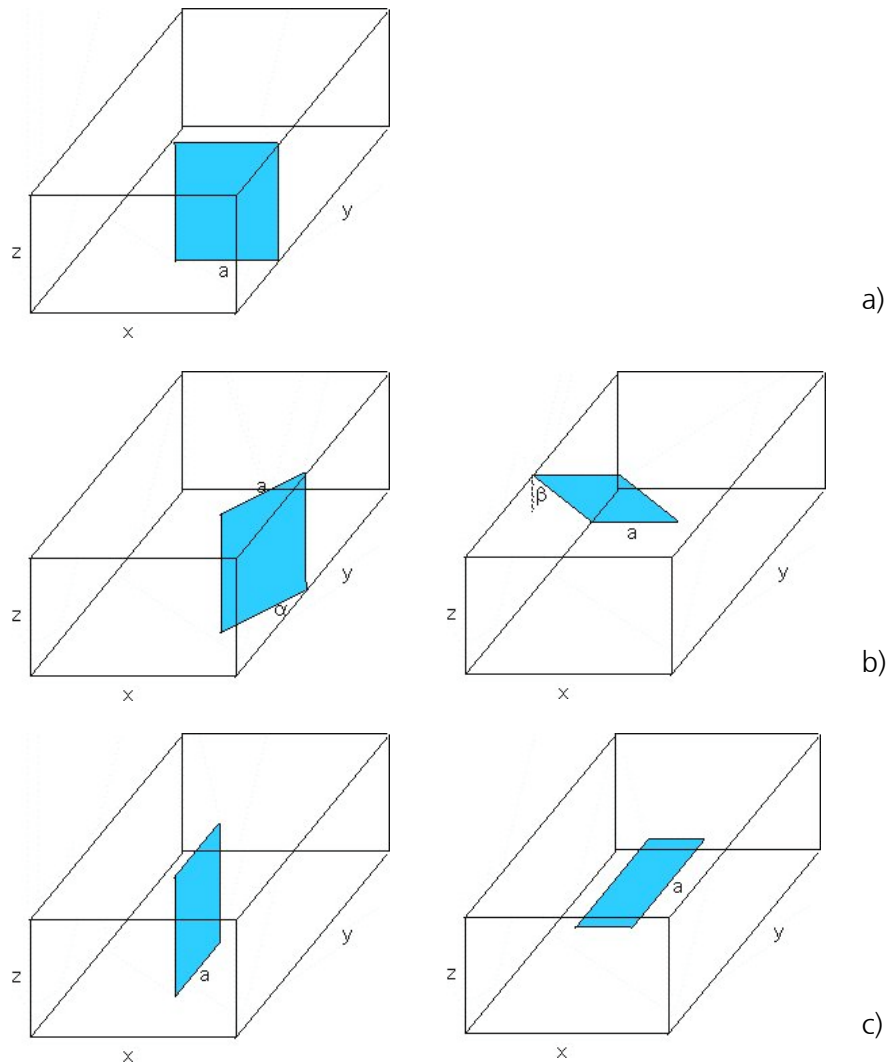


Abbildung 35 Schematische Darstellung eines quaderförmigen stromdurchflossenen Leiters mit Rissen unterschiedlicher Orientierung.
a) Riß verläuft in einer Querschnittsebene.
b) Riß verläuft in einer Ebene schief zur Querschnittsebene.
c) Riß verläuft in einer Ebene senkrecht zur Querschnittsebene.

²⁴ Für den Fall eines Risses, der nicht nur in einer Ebene verläuft, sondern aufgrund unterschiedlicher Belastungsbedingungen während des Rißwachstums die Richtung ändert, kann eine Zerlegung in die verschiedenen Fälle erfolgen.

Die Entstehung eines Risses in einer Querschnittsebene, wie er in Abbildung 35 a) dargestellt ist, führt zu einer Verringerung des Leiterquerschnittes und damit zum Ansteigen des Widerstandes. Für diesen Fall gilt (x , y und z sind in derselben Größenordnung):

$$R \sim \frac{y}{(x-a) \cdot z}$$

Je länger der Riß wird, desto höher wird der Widerstand des Leiters. Die Leitung von elektrischem Strom durch diesen Leiter ist jedoch weiterhin möglich. Für den Fall, daß der Riß den Leiter durchtrennt (also $a = x$), ist der Widerstand unendlich, die Leitung ist unterbrochen.

Die Entstehung eines Risses in einem Winkel α bzw. β , wie es in Abbildung 35 b) dargestellt ist, führt ebenfalls zu einer Verringerung des Leiterquerschnittes, allerdings trägt in diesem Fall nicht der gesamte Riß zur Verringerung bei, sondern nur der auf die Querschnittsebene projizierte Anteil. Somit gilt in diesem Fall:

$$R \sim \frac{y}{(x-a \cdot \sin\alpha) \cdot z}$$

bzw.

$$R \sim \frac{y}{(x-a \cdot \cos\beta) \cdot z}$$

Für den Fall, daß der Riß senkrecht zur Querschnittsfläche verläuft (vgl. Abbildung 35 d)) wird in erster Näherung die Querschnittsfläche und damit auch der Widerstand nicht verändert.

Im folgenden soll, wie in Abbildung 36 dargestellt, zusätzlich der Fall betrachtet werden, daß in dem quaderförmigen Leiter (vgl. Abbildung 34) zwei parallele, gleich lange Risse senkrecht zur Stromrichtung verlaufen. Die Risse seien versetzt zueinander im Abstand y_1 angeordnet, die Länge der Überschneidung sei c .

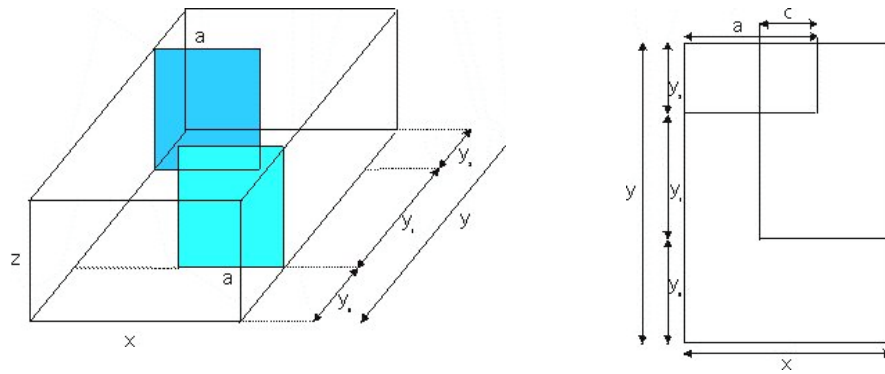


Abbildung 36 Schematische Darstellung eines quaderförmigen Leiters mit zwei Rissen (3D-Ansicht links, Aufsicht rechts)

Dieser Leiter läßt sich in zwei Leiter mit den Längen $y_0 + \frac{y_1}{2}$ und $y_2 + \frac{y_1}{2}$ mit den Widerständen R_1 und R_2 zerlegen²⁵. Für den Widerstand des Gesamtleiters gilt dann mit Hilfe der Kirchhoffschen Regeln [110]:

$$R \sim R_1 + R_2$$

mit

$$R_1 \sim \frac{y_0 + \frac{y_1}{2}}{(x-a) \cdot z} \quad \text{und} \quad R_2 \sim \frac{y_2 + \frac{y_1}{2}}{(x-a) \cdot z}$$

Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, daß y_1 größer als $x-a$ ist. Ist dies nicht der Fall, so ist der Querschnitt zwischen den beiden Rissen der für die Leitung entscheidende Querschnitt und es gilt:

$$R \sim \frac{c}{y_1 \cdot z} = \frac{2a-x}{y_1 \cdot z}$$

²⁵ Für einen Leiter mit N Rissen muß dann die Zerlegung entsprechend in N Leiter erfolgen.

Aus diesen Überlegungen läßt sich für den Einfluß von Rissen auf den Flächenwiderstand von Schichten folgendes schließen:

- a) Nur Risse, die senkrecht bzw. unter einem Winkel $>0^\circ$ zur Stromrichtung verlaufen, beeinflussen die Leitung von elektrischem Strom durch eine Schicht. Die Leitung wird durch das Vorhandensein solcher Risse erschwert, der Widerstand erhöht sich.
Bei der Durchführung der Widerstandsmessungen, deren Ergebnisse nachfolgend beschrieben sind, wurde die Stromrichtung gleich der Zugrichtung gewählt, um den Einfluß der Zugrisse, also der Risse senkrecht zur Zugrichtung, zu untersuchen²⁶.
- b) Entscheidend für Veränderungen des Flächenwiderstandes wird die Anzahl und Länge der Risse, sowie der Abstand der Risse zueinander sein.

In Abbildung 37 sind die an Zugproben bestimmten Werte für ρ^* für unterschiedlich dicke Platinschichten in Abhängigkeit von der beim Zugversuch aufgebrauchten maximalen Dehnungen dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, führt eine 8%-ige Dehnung zu keiner signifikanten Änderung von ρ^* , während eine aufgebrauchte Dehnung von 15% eine Erhöhung von ρ^* um einen Faktor 4 bis 5 bewirkt.

Wie die mikroskopischen Aufnahmen der Schichtoberflächen (vgl. Abbildung 26) zeigen, führt die Erhöhung der Dehnung von 8% auf 15% zu einer Erhöhung der Rißdichte, also zur Erhöhung der Anzahl der Risse pro Flächeneinheit, und zu einer Verringerung der Abstände zwischen den Rissen. Gleichzeitig nimmt auch die Summe der Rißlängen pro Flächeneinheit zu. Man kann somit folgern, daß nach 8%-iger Dehnung die Rißkonfiguration so gegeben ist, daß die Leitung von elektrischem Strom durch die Schicht noch ungehindert möglich ist, während nach 15%-iger Dehnung die Vielzahl, Länge und Nähe der Risse den Stromfluß deutlich behindern. Daraus läßt sich in Übereinstimmung mit den oben dargestellten Vorüberlegungen schließen, daß für den Einfluß auf Flächenwiderstand der Schichten nicht das Vorhandensein von Rissen ausschlaggebend ist, sondern die Rißdichte, also die Anzahl der Risse pro Fläche, die Summe der Rißlängen pro Flächeneinheit und der Abstand der Risse zueinander. Zu berücksichtigen ist dabei ferner, daß durch die beim Aufbringen der 15%-igen Dehnung häufiger auftretenden Risse parallel zur

²⁶ Es wurden an einigen Proben auch Messungen durchgeführt, bei denen die Stromrichtung senkrecht zur Zugrichtung gewählt wurde. Hierbei wurden bei der Bestimmung von ρ^* in Abhängigkeit von der maximal aufgebrauchten Dehnung Ergebnisse erhalten, die qualitativ mit den nachfolgend dargestellten Ergebnissen (vgl. Abbildung 37 und Abbildung 38) übereinstimmen.

Zugrichtung ganze Bereiche der Schicht abgetrennt werden können. Die vollständige Abtrennung solcher Schollen von der Restschicht kommt einer elektrischen Isolation von Schichtbereichen gleich und ist sicherlich mit eine Ursache für den beobachteten Anstieg von ρ^* . Des weiteren ist zu berücksichtigen, daß bei den aufgetragenen auch bereits plastische Verformungen des Substrates auftreten können. Eine rein elastische Dehnung des Substrates führt dazu, daß sich nach der Entlastung die Ränder der in der Schicht entstandenen Risse wieder berühren können, somit Leitung von elektrischem Strom über die Rißflanken hinweg möglich ist. Eine plastische Verformung des Substrates hingegen bewirkt, daß die Risse auch nach der Entlastung noch geöffnet bleiben, eine Leitung von elektrischem Strom somit nicht möglich ist. Die plastische Verformung des Substrates ist nach dem Aufbringen einer 15%-igen Dehnung sicherlich höher als bei einer 8%-igen Dehnung, somit wird auch der Anteil des Anstiegs von ρ^* , der durch geöffnete Risse entsteht, nach Aufbringen einer 15%-igen Dehnung höher sein als nach Aufbringen einer Dehnung von 8%.

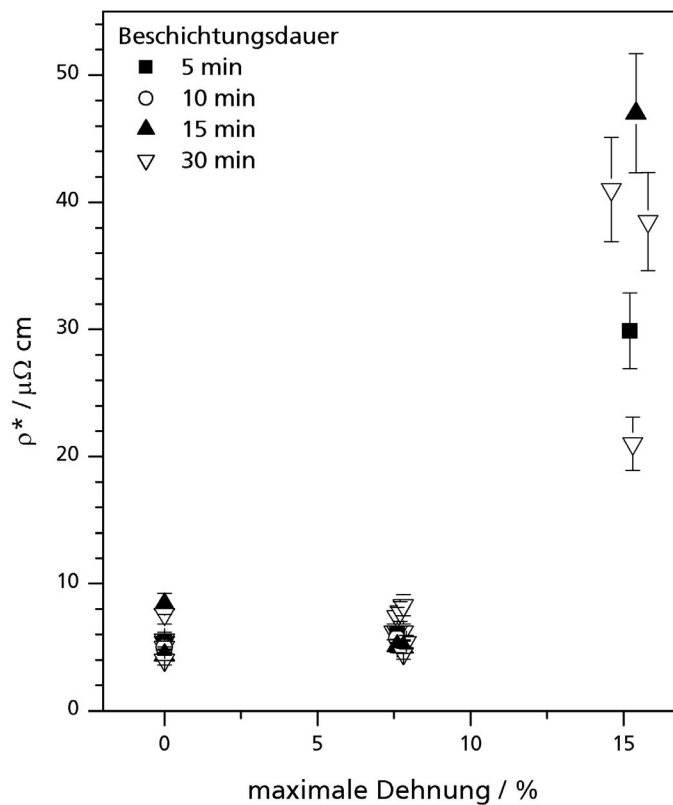


Abbildung 37 ρ^* von Platinschichten vor und nach Zugversuchen.

Die starke Streuung der ρ^* -Werte, die für die Proben nach 15%-iger Dehnung bestimmt wurden, läßt sich mit der statistischen Verteilung der Risse erklären. Ist die Anzahl von Rissen bzw. abgetrennter Schollen innerhalb der Meßfläche groß, so kommt es zu einer starken Erhöhung des Widerstandes, ist sie kleiner, so ist auch die Erhöhung kleiner.

Nach den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen der Schichtoberflächen verschieden dicker Schichten nach den Zugversuchen (vgl. Abbildung 32) sind unterschiedliche Veränderungen von ρ^* für unterschiedlich dicke Schichten zu erwarten. Dies wurde jedoch nicht beobachtet. Es mag sein, daß dieser Effekt evtl. aus den oben genannten Gründen (statistische Verteilung der Rißschollen in der Meßfläche) nicht aufzulösen war.

In Abbildung 38 sind die Ergebnisse der Widerstandsmessungen vor und nach den Zugversuchen für die untersuchten TiN-Schichten dargestellt. Wie zu erkennen ist, steigt ρ^* bereits nach einer Dehnung von 8% signifikant an. Die Höhe des Anstiegs ist von der Schichtdicke der gedehnten Probe abhängig. Während bei Proben mit einer Schichtdicke von 100-200 nm ρ^* um ungefähr einen Faktor 5 ansteigt, wurde für Proben mit ca. 20 nm Schichtdicke ein Ansteigen um einen Faktor 7-9 beobachtet.

Wie bereits dargestellt, wurden nach den Zugversuchen in den TiN-Schichten bei gleicher Dehnung feinere Rißmuster als in Platinschichten beobachtet (vgl. Abbildung 26 und Abbildung 33). Wie die Ergebnisse zu den Veränderungen des Widerstands von Platinschichten gezeigt haben, steigt ρ^* erst nach Erreichen von bestimmten Rißkonfigurationen an. Diese wird den Ergebnissen zufolge bei TiN-Schichten bereits bei geringeren Dehnungen erreicht. Der Einfluß der Schichtdicke ist in diesem Fall konsistent mit den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen (vgl. Abbildung 32). Bei den dicken Schichten mit geringer Rißdichte, großen Rißabständen und einer kleinen Summe aller Rißlängen pro Flächeneinheit ist der Anstieg von ρ^* kleiner als bei den dünnen Schichten mit hoher Rißdichte, einer großen Summe aller Rißlängen und geringen Rißabständen.

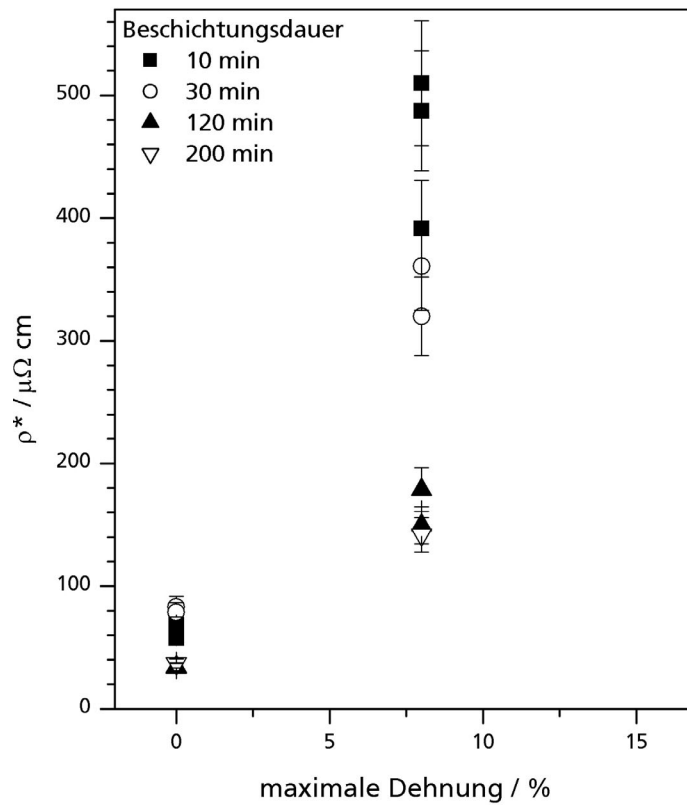


Abbildung 38 ρ^* von TiN-Schichten vor und nach Zugversuchen.

Einfluß von Rissen auf die Impedanzen der untersuchten Schichten

Versuchsaufbau

Für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Schichten bei hohen Frequenzen wurden Impedanzmessungen durchgeführt. Dazu wurde ein Meßaufbau verwendet, in dem die zu untersuchenden Proben vergleichbar zu einer Elektrode im Einsatz geschaltet wurden. Der dazu verwendete Meßaufbau ist in Abbildung 39 schematisch dargestellt.

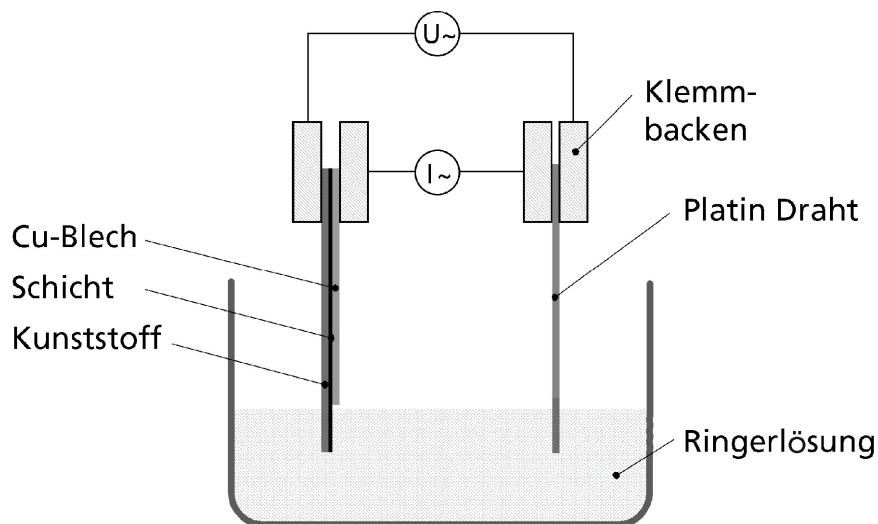


Abbildung 39 Prinzipieller Aufbau zur Impedanzmessung von beschichteten Proben

Die zu untersuchende, beschichtete Probe wurde in ein Becherglas mit physiologischer Kochsalzlösung ("Ringerlösung" [111]) eingetaucht. Die Ringerlösung simuliert dabei das Gewebe, der eingetauchte Teil der Kunststoffprobe (ca. 20 x 20 mm²) die Ablationselektrode. Aufgrund der meßtechnischen Anordnung war der Teil der Beschichtung, der nicht eingetaucht werden konnte, ein Teil der Zuleitung. Um die unterschiedlichen spezifischen Flächenwiderstände der Schichten auszugleichen und damit den Zuleitungswiderstand konstant zu halten, wurde auf den nicht eingetauchten Teil der Probe jeweils ein Kupferblech geklemmt. Als Gegenelektrode, die für einen geschlossenen Stromkreis benötigt wird, wurde ein Platindraht verwendet. Die Messungen erfolgten mit Hilfe eines Impedanzanalyzers der Firma Agilent Technologies vom Typ HP 4294A (Frequenzbereich: 40 Hz bis 110 MHz). Bestimmt wurde bei den Messungen jeweils die Gesamtimpedanz des Systems bestehend aus dem Platindraht, der Ringerlösung und der zu messenden Probe.

In Vorversuchen wurden der Abstand zwischen der zu messenden Probe und der Gegenelektrode, die Füllhöhe des Becherglases, die die Eintauchtiefe der Probe in die Ringerlösung bestimmt, und die Klemmung des Kupferblechs als Fehlerquellen eruiert und ihr Einfluß auf die gemessenen Impedanzen genauer analysiert. Dazu wurde gezielt der Abstand zwischen Probe und Gegenelektrode im Bereich der Einklemmung variiert. Die Probe und Gegenelektrode bilden in der verwendeten Anordnung einen Kondensator. Da die Kapazität eines Kondensators umgekehrt proportional zum Abstand der beiden Kondensatorflächen ist und der Betrag der Impedanz umgekehrt proportional zur Kapazität ist, war zu erwarten, daß mit Erhöhung des Abstandes zwischen Probe und Gegenelektrode, die gemessenen Impedanzen ansteigen. Genau

dies wurde auch beobachtet. Es mußte deshalb bei der Versuchsführung darauf geachtet werden, den Abstand möglich konstant zu halten. Um die Schwankungen abzuschätzen, wurde in weiteren Meßreihen Proben und Gegenelektrode von Messung zu Messung aus- und möglichst an derselben Stelle wieder eingebaut. Der Abstand wurde jeweils mit Hilfe eines Meßschiebers kontrolliert. Durch die Ausnutzung von Anschlagpunkten an der Halterung gelang es dabei problemlos, den Abstand so einzustellen, daß die relative Schwankung unter 4% lag. Die Füllhöhe des Becherglases bestimmt die Eintauchtiefe der Probe in die Ringerlösung und damit indirekt die Fläche der Probe. Da die Kapazität eines Kondensators direkt proportional zur Fläche ist, führt eine Vergrößerung der Fläche zu einer Verringerung der gemessenen Impedanzen. Es mußte also auch darauf geachtet werden, die Füllhöhe des Becherglases und damit die Eintauchtiefe konstant zu halten. Zur Abschätzung des Fehlers wurden in Vorversuchen die Proben eingebaut, in das bis zum Eichstrich gefüllte Becherglas eingetaucht und dann die Impedanz bestimmt. Dann wurden die Proben wieder ausgebaut, das Becherglas geleert, danach wieder bis zum Eichstrich gefüllt und Probeneinbau und Messung wiederholt. Es zeigte sich, daß die Schwankungen der Impedanzen bei diesen Versuchen im Bereich von 4-5% lagen. Es ist dabei allerdings zu berücksichtigen, daß diese Schwankungen nicht allein durch die Variation der Füllhöhe verursacht sind, sondern auch von den Schwankungen des Abstandes, die durch den wiederholten Ein- und Ausbau auftreten, beeinflusst sind. Diese beiden Einflüsse konnten versuchstechnisch nicht voneinander getrennt werden. Als eine weitere mögliche Fehlerquelle wurde der Einfluß der Klemmung des Kupferblechs auf die zu untersuchende Probe genauer analysiert. Hierzu wurden eine Reihe von Messungen durchgeführt, bei denen das Kupferblech für jede Messung neu auf die Probe aufgeklemt wurde. Dazu mußte die Probe jedes Mal neu ein- und ausgebaut und eingetaucht werden, d.h. auch der vom Cu-Blech verursachte Fehler konnte nicht von den anderen Fehlerquellen isoliert betrachtet werden. Ein signifikanter Einfluß auf die gemessenen Impedanzen wurde jedoch auch hier nicht beobachtet, die relativen Schwankungen der Impedanzen lagen im Bereich von 4-6%²⁷. Es kann somit angenommen werden, daß der Zuleitungswiderstand in erster Näherung konstant ist. Die einzige Variable des Systems ist damit der in die Ringerlösung eingetauchte Teil der zu untersuchenden, beschichteten Kunststoffprobe. Im folgenden wird der Einfachheit halber jeweils von der Impedanz der zu

²⁷ Wiederholte Meßreihen, in denen die Proben ein- und ausgebaut wurden, das Kupferblech neu aufgeklemt und das Becherglas immer wieder neu gefüllt wurden, also alle Parameter, die Fehler verursachen gleichzeitig verändert wurden, zeigten, daß die ermittelten Impedanzwerte immer mit Schwankungen im Bereich von 4-6% reproduziert werden konnten.

messenden Probe gesprochen, obwohl diese in Abhängigkeit des Gesamtsystems bestimmt wurde.

Betrachtet wurden in den Untersuchungen sowohl Proben, die einer Zugbelastung unterworfen wurden - in der Beschichtung somit Risse erzeugt worden waren -, als auch nicht geschädigte Proben als Referenz. Die Messungen erfolgten bei 500 kHz, der Frequenz, bei der Ablationen durchgeführt werden. Bei jeder Probe wurden 5-10 Messungen durchgeführt. Ausgewertet wurden die Mittelwerte aus den bei diesen Messungen ermittelten Impedanzwerten. Diese sind zusammen mit der Standardabweichung in den folgenden Grafiken (Abbildung 40 und Abbildung 41) dargestellt.

Ergebnisse der Impedanzmessungen

In Abbildung 40 sind Impedanzen von Platin-beschichteten Proben, gemessen bei 500 kHz, in Abhängigkeit von der maximalen Dehnung beim Zugversuch dargestellt. Es handelt sich um Proben, die bei einer Beschichtungsdauer von 30 Minuten mit Platin beschichtet wurden (Schichtdicke ca. 200 nm).

Wie deutlich zu erkennen ist, verändert sich die Impedanz der Proben nach 8%-iger Dehnung gegenüber den Proben im Ausgangszustand nicht signifikant, für Proben, die um 15% gedehnt wurden, wurde hingegen ein leichter Anstieg der Impedanz von im Mittel ca. 11% gegenüber den ungeschädigten Proben beobachtet.

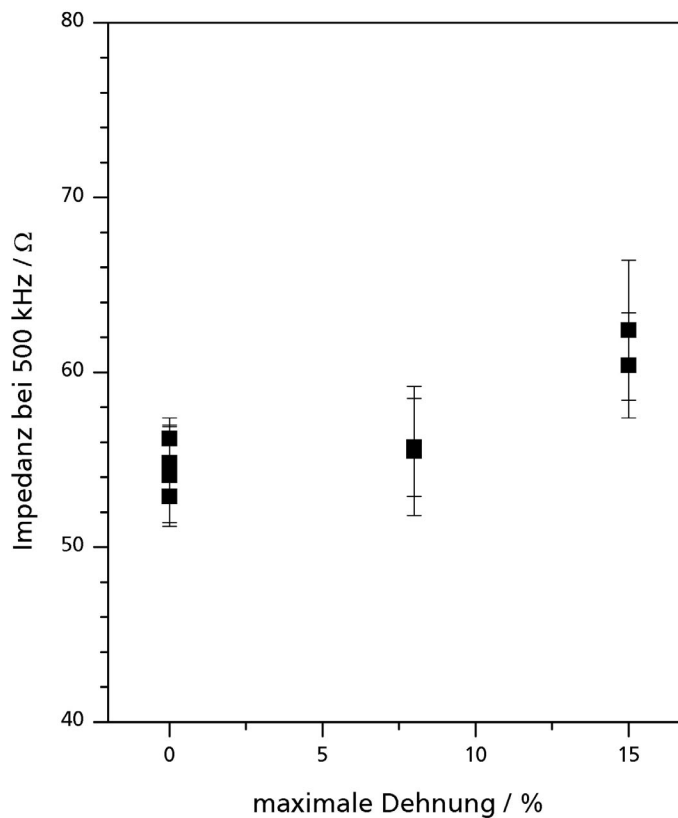


Abbildung 40 Impedanzen von unterschiedlich gedehnten, mit Platin beschichteten Proben, gemessen bei 500kHz.

Abbildung 41 zeigt die Impedanzen in Abhängigkeit von der maximalen Dehnung beim Zugversuch, die für TiN-beschichtete Proben (Dicke ca. 200 nm) bestimmt wurden. Hier wurde bereits nach 8%-iger Dehnung ein deutlicher Anstieg der Impedanz um fast einen Faktor 2 beobachtet.

Die Ergebnisse der Impedanzmessungen bei 500 kHz sind damit mit den Ergebnissen der Bestimmung des Flächenwiderstandes vergleichbar (vgl. Abbildung 37 und Abbildung 38). Bei Platinschichten tritt eine Erhöhung von ρ^* , sowie der bei 500 kHz gemessenen Impedanzen erst bei 15%-iger Dehnung auf. Bei TiN-Schichten führt bereits eine 8%-ige Dehnung zur Erhöhung beider Widerstände.

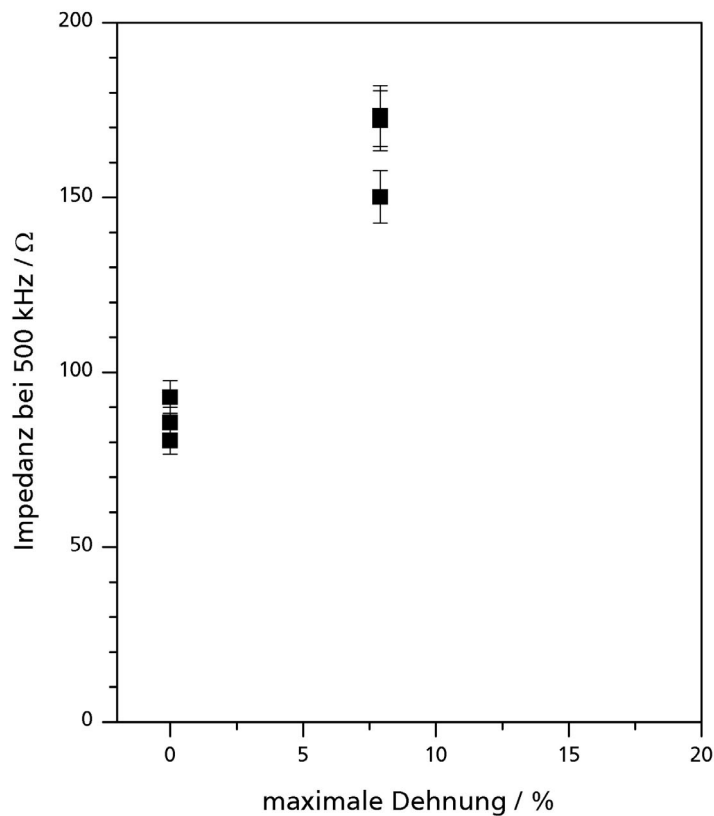


Abbildung 41 Impedanzen von unterschiedlich gedehnten mit TiN beschichteten Proben, gemessen bei 500 kHz.

Die beschichteten Proben sind in dem zur Impedanzmessung verwendeten Meßaufbau so eingebaut, daß sie jeweils zusammen mit der Gegenelektrode als Kondensator betrachtet werden können. Eine Veränderung der Impedanz kann damit mit einer Veränderung der Kapazität dieses Kondensators gleichgesetzt werden. Das Auftreten von Rissen führt, wie bereits dargestellt, zur elektrischen Isolierung von Schichtbereichen, was eine Verringerung der Fläche und damit der Kapazität des Kondensators bewirkt. Dies hat eine Erhöhung der Impedanz des Systems zur Folge, was beobachtet wurde. Das Auftreten von Rissen muß außerdem auch zu einer Vergrößerung der Kondensatorfläche führen und damit zur Verringerung der Impedanz, dadurch daß die Rißränder zusätzlich elektrisch wirksam werden. Bei einer quadratischen Kondensatorfläche b^2 führt die Entstehung eines Risses der Länge L zur Vergrößerung der Fläche um $2 \cdot L \cdot d$, wobei d die Schichtdicke ist. Die Flächenzunahme durch Rißbildung ist jedoch im hier vorliegenden Fall aufgrund der im Verhältnis zur Kondensatorfläche von ungefähr $20 \times 20 \text{ mm}^2$ geringen Schichtdicke sehr klein, weshalb dieser Effekt nicht beobachtet wurde.

Es läßt sich an dieser Stelle also folgern, daß bei Platinschichten eine 8%-ige Dehnung zwar zum Auftreten von Rissen führt, wie dies die mikroskopischen Aufnahmen auch zeigen (vgl. Abbildung 26), jedoch kaum Bereiche der Schicht tatsächlich vollständig elektrisch isoliert werden. Die elektrisch wirksame Fläche bleibt somit näherungsweise gleich, die Impedanz verändert sich kaum. Wird die Dehnung auf 15 % erhöht, werden dann Rißschollen vollständig von der Restschicht abgetrennt (dies zeigen auch die mikroskopischen Aufnahmen), was Ursache für den beobachteten Anstieg der Impedanz ist.

Bei den TiN-Schicht kommt es, wie ebenfalls bereits diskutiert, bei gleicher Dehnung zur Ausbildung feinerer Rißmuster, also einer höheren Anzahl von Rissen pro Flächeneinheit, geringeren Rißabständen und einer höheren Summe aller Rißlängen pro Flächeneinheit als in den Platin-schichten (vgl. Abbildung 33). Die Erhöhung der Impedanz zeigt, daß hier eine vollständige Abtrennung von Rißschollen bereits nach 8%-iger Dehnung auftritt.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluß der bei der Ablation wirksamen mechanischen Belastung auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten lassen sich kurz, wie folgt zusammenfassen:

- Die bei einem Einsatz der Schichten als Ablationselektrode bei einer Biegung des Katheters auftretenden mechanischen Zugbelastungen führen zur Entstehung von Rissen in den untersuchten Schichten.
- Entscheidend für die Wirkung dieser Belastung auf das elektrische Verhalten der Schichten ist hierbei nicht das Entstehen von Rissen generell, sondern die Anzahl, der Abstand, die Länge und die geometrische Konfiguration der entstehenden Risse. Kommt es zum Auftreten von wenigen Rissen mit großem Abstand, die nicht zu einer vollständigen Abtrennung von Flächenbereichen (Rißschollen) führen, steigt weder der spezifische Flächenwiderstand der Schichten, noch die Impedanz bei 500 kHz an. Führen die Risse hingegen zu einer Abtrennung von Schollen, kommt es zu einem Anstieg beider Widerstände.

Für die Anwendung der untersuchten Schichten als Ablationselektrode läßt sich daraus folgender Schluß ziehen:

Bei geringen mechanischen Belastungen, die bereits zu Rissen, jedoch nicht zur Isolierung einzelner Schichtbereiche führen, müßte die Funktionsfähigkeit der Schicht als Ablationselektrode

erhalten bleiben. Selbst die ca. 20%-Erhöhung der Impedanz, die bei Platinschichten nach 15%-iger Dehnung in dieser Anordnung maximal beobachtet wurde, sollte in der Anwendung noch tolerierbar sein. Die Anwendung von TiN-Schichten ist hingegen sicherlich kritisch, da hier bereits bei 8%-Dehnung fast eine Verdopplung der Impedanzen bei 500 kHz beobachtet wurde.

7.1.2 Verhalten der Schichten bei Ablationstests

Bei den Impedanzmessungen, die im vorigen Kapitel beschrieben wurden, werden nur geringe Leistungen auf die Schichten aufgebracht, bei einer Ablation hingegen werden typischerweise 75 W angewendet. Ob es möglich ist, diese Leistungen über eine Schichtelektrode einzukoppeln, war nicht bekannt, weshalb Tests unter Simulation von Einsatzbedingungen mit Schichten als Ablationselektrode durchgeführt wurden. Wie oben gezeigt wurde, können die mechanischen Zugbelastungen, die bei einer Ablation auftreten, zum Versagen der Schichten führen. Es wurde deshalb bei den Experimenten zuerst ein unflexibles Substratmaterial verwendet, um die durch das Polymersubstrat verursachten mechanischen Belastungen zu vermeiden und das Materialverhalten der Schichten ohne "Störeinflüsse" unter den Bedingungen der Ablation zu untersuchen. In einem zweiten Schritt wurden dann Schichten auf Originalsubstraten in Ablationsversuchen eingesetzt.

7.1.2.1 Schichtmaterialspezifische Untersuchungen

Probenpräparation, Versuchsdurchführung

Als Substratmaterial für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde eine Aluminiumoxidkeramik ausgewählt. Verwendet wurden quaderförmige Stücke (ca. 50 x 20 x 4 mm³) mit polierter Oberfläche. Diese wurden mit ca. 270 nm TiN im IBS-Verfahren beschichtet²⁸. An die beschichteten Plättchen wurden die für die Ablationsversuche notwendigen Kontakte sowie zwei Thermoelemente angebracht und diese dann mit einem Klebeband abgedeckt, so daß nur noch eine kleine Fläche der Schicht (2,8 x 8,7 mm²) als Elektrode verwendet wurde. Abbildung 42 zeigt schematisch eine so präparierte Probe.

²⁸ Als Schichtmaterial wurde TiN verwendet, da die Haftung zwischen diesem Material und Al₂O₃ ausgesprochen gut und deshalb die Abscheidung auf Aluminiumoxid problemlos möglich ist.

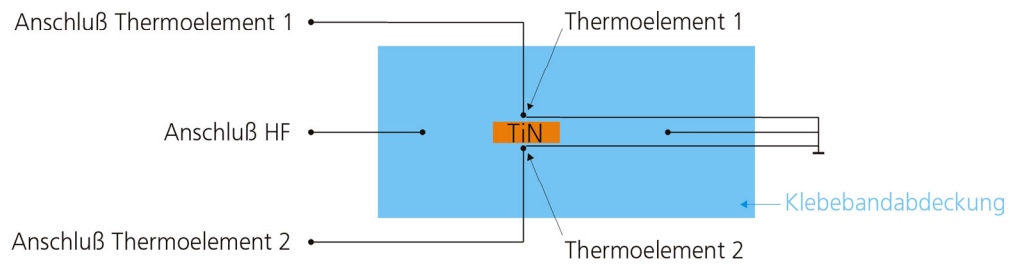


Abbildung 42 Schematische Darstellung einer TiN-beschichteten Al_2O_3 -Probe, präpariert für Ablationsversuche

Für die Ablationsversuche wurde ein Laboraufbau verwendet, mit dem Ablationen in Schweinefleisch durchgeführt werden können. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 43 dargestellt und wird im folgenden kurz erläutert.

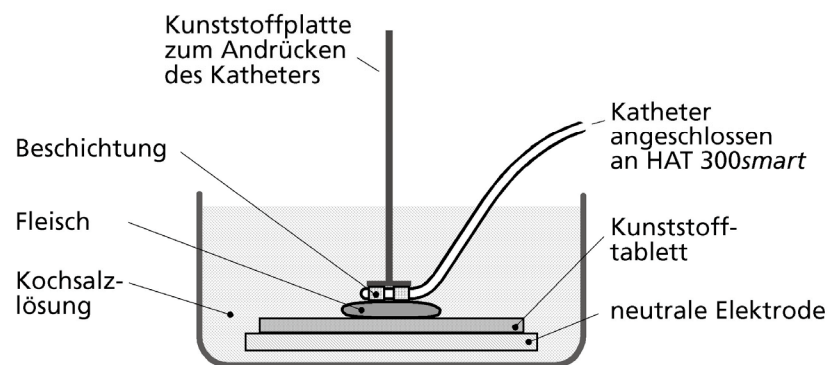


Abbildung 43 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Durchführung von Ablationsversuchen

Zur Leistungseinkopplung wurde ein Ablationsgenerator vom Typ HAT 300smart der Firma Osypka GmbH verwendet, an den das beschichtete Plättchen angeschlossen wurde. Das beschichtete Plättchen wurde mit Hilfe einer Kunststoffplatte leicht gegen das Fleisch angedrückt. Das Fleisch liegt bei diesem Versuchsaufbau auf einer Metallplatte, die als Gegenelektrode dient. Plättchen, Kunststoffplatte, Fleisch und Gegenelektrode befinden sich in einem mit physiologischer Kochsalzlösung gefüllten Glasbecken. Für die Versuche wurde, ähnlich wie bei einem klinischen Einsatz die Maximalleistung (75W), die Ablationsdauer (einige Sekunden) und eine Solltemperatur²⁹ vorgegeben. Die Ausgangsleistung wird bei den Ablationen dann so geregelt,

²⁹ Die während der Versuche mit Hilfe des Thermoelements erfaßte Temperatur entsprach bei dieser Versuchsanordnung, vermutlich aufgrund der geometrischen Anordnung und eines evtl. nicht optimalen Kontakts zwischen Thermoelement und Schichtoberfläche, nicht der tatsächlichen Temperatur an der Schichtelektrode, sondern lag deutlich darunter.

daß die Solltemperatur erreicht, aber nicht überschritten wird. Die für die Versuche verwendeten Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5 Parameter, die bei den mit beschichteten Al_2O_3 -Plättchen durchgeführten Ablationsversuchen verwendet wurden.

Frequenz	500 kHz
Ablationsdauer	20 sec
Leistung	75 W
Solltemperatur	50°C

Ergebnisse

In Abbildung 44 sind Leistung, Impedanz und Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit während eines Ablationsversuchs bei einer vorgegebenen Solltemperatur von 50°C mit einem beschichteten Al_2O_3 -Plättchen aufgetragen. Wie zu erkennen ist, erfolgte bis auf kurze Schwankungen in den ersten zwei bis drei Sekunden eine konstante Leistungsabgabe bei konstanter Impedanz über die Ablationszeit. Die Inspektion des behandelten Fleisches nach den Versuchen ergab, daß Läsionen mit ca. 3 mm Breite und 9 mm Länge erzeugt wurden³⁰, d.h. es wurde über den gesamten, nicht abgedeckten Teil der Schichtelektrode abladiert. Die Tiefe der Läsionen war mit 2-3 mm zufriedenstellend.

Es konnte damit gezeigt werden, daß es prinzipiell möglich ist, die für die Erzeugung von Läsionen notwendige Leistung über die in der Arbeit hergestellten Schichtelektroden in Gewebe einzukoppeln.

Im folgenden wird nun über die Untersuchungen mit Schichten auf Originalsubstraten, flexiblen Polymerschläuchen, berichtet.

³⁰ Die Tatsache, daß Läsionen erzeugt wurden, zeigt, daß die tatsächliche Elektrodentemperatur bei ca. 70-75°C lag.

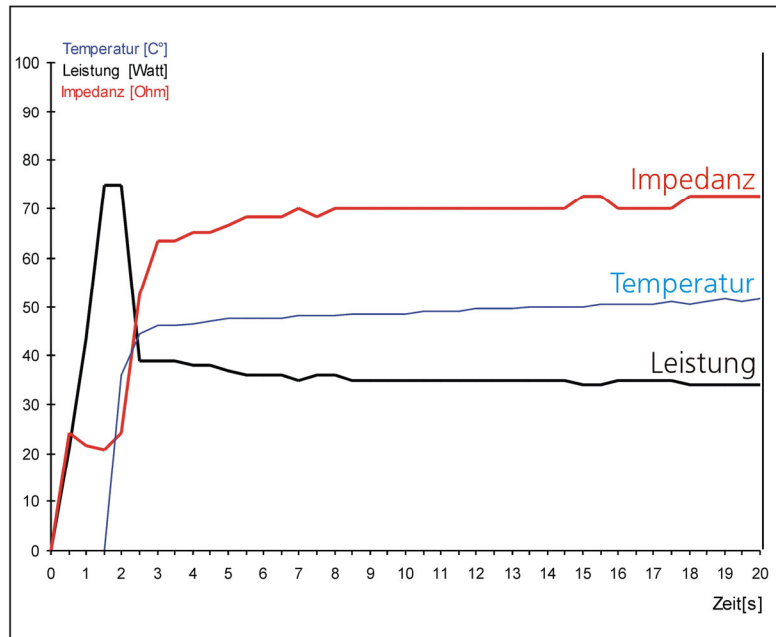


Abbildung 44 Leistung, Impedanz und Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit während eines Ablationsversuchs mit einem beschichteten Keramikplättchen.

7.1.2.2 Schichten auf Originalsubstraten

Katheterpräparation

Zur Durchführung von Ablationstests mit Schichten auf Originalsubstraten war es notwendig, die beschichteten Katheterschläuche zu kontaktieren, so daß sie, wie die bereits klinisch eingesetzten Standardkatheter und auch die für die im letzten Abschnitt beschriebenen Versuche verwendeten Aluminiumoxidplättchen, an einen kommerziell erhältlichen Ablationsgenerator angeschlossen und getestet werden konnten. Hierzu mußte eine Möglichkeit gefunden werden, die Schichtelektrode mit der Zuleitung so zu verbinden, daß ein guter elektrischer Kontakt zur Leistungseinkopplung besteht. An die bisher verwendeten Standardelektroden, massive Platinringe (siehe Abbildung 1), werden die Zuleitungen durch Laserpunktschweißen oder durch „Anhämmern“ angebracht. Die Kontaktverbindung durch „Anhämmern“ wird dadurch hergestellt, daß auf die Platinhülsen so lang gleichmäßig von allen Seiten gehämmert wird, bis das Ende des Zuleitungsdrahtes, das von innen durch eine Öffnung in der Katheteraußenwand aus dem Katheterschlauch herausgeführt wird, zwischen Schlauchaußenoberfläche und Ringinnenseite festklemmt. Dieses Verfahren läßt sich bei Schichten deshalb nicht anwenden, da bereits eine "feste" Verbindung zwischen Katheteraußenwand und Schicht besteht. Ein Versuch, die Verbindung durch Laserschweißen herzustellen, zeigte, daß die Schichten den lokal eingebrachten hohen Temperaturen nicht standhielten. Ebenso war es nicht möglich, durch Überbeschichten des durch eine Öffnung

in der Katheteraußenwand nach außen geführten Ende des Zuleitungsdrahtes einen elektrischen Kontakt zwischen Draht und Schicht (= Elektrode) dauerhaft herzustellen. Es gelang zwar durch das Überbeschichten den Zuleitungsdraht mit der Schichtelektrode leitend zu verbinden, kleinste mechanische Belastungen führten jedoch bereits zu einer Unterbrechung dieses Kontaktes, so daß dies keine praktikable Lösung war.

Zur Präparation der Katheter für die Ablationsversuche wurde deshalb folgendermaßen vorgegangen:

Es wurden Standardkatheter, also Katheterschläuche mit bereits kontaktierten Platinringen als Elektroden, segmentiert so beschichtet, daß sowohl Elektroden als auch Katheterschlauch mit Schicht bedeckt wurden. Ein so präpariertes Schlauchstück ist schematisch in Abbildung 45 dargestellt.

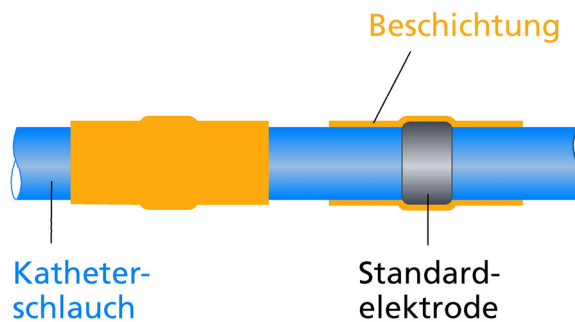


Abbildung 45 Schematische Darstellung eines für Ablationsversuche präparierten Katheterschlauchstückes

Versuchsdurchführung

Mit so präparierten Kathetern wurden Ablationsversuche analog zu den oben beschriebenen Versuchen durchgeführt. Es wurde dabei darauf geachtet, daß beim Andrücken der Versuchskatheter auf das Fleisch keine zusätzliche Biegung auf die Katheter aufgebracht wurde. Für diese Versuche wurde nicht über die Temperatur geregelt, sondern eine Solleistung im Bereich zwischen 20 und 50 W eingestellt. Durchgeführt wurden die Versuche bei einer Frequenz von 500 kHz und einer Ablationsdauer von 30 sec. Die angewendeten Parameter sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6 Zusammenfassung der bei den Ablationsversuchen verwendeten Parameter

Frequenz	500 kHz
Ablationsdauer	30 sec
Leistung	20-50 W (Sollleistung)

Zum Vergleich wurden auch Versuche mit einem unbeschichteten Standardkatheter durchgeführt. Nach jedem Ablationsversuch (= Leistungsabgabe ins Gewebe) wurde dann wiederum untersucht, ob im Fleisch Läsionen erzeugt wurden, die Ablation also zu Zerstörung von Gewebe geführt hatte.

Ergebnisse

Abbildung 46 zeigt den Verlauf von Impedanz und Leistung in Abhängigkeit von der Zeit während eines Ablationsversuchs mit einer Platin-beschichteten Elektrode. Die Sollleistung betrug 20 W. Abbildung 47 zeigt den Impedanz- und Leistungsverlauf während einer Ablation mit einer unbeschichteten Standardelektrode. Hier betrug die Sollleistung 50 W.

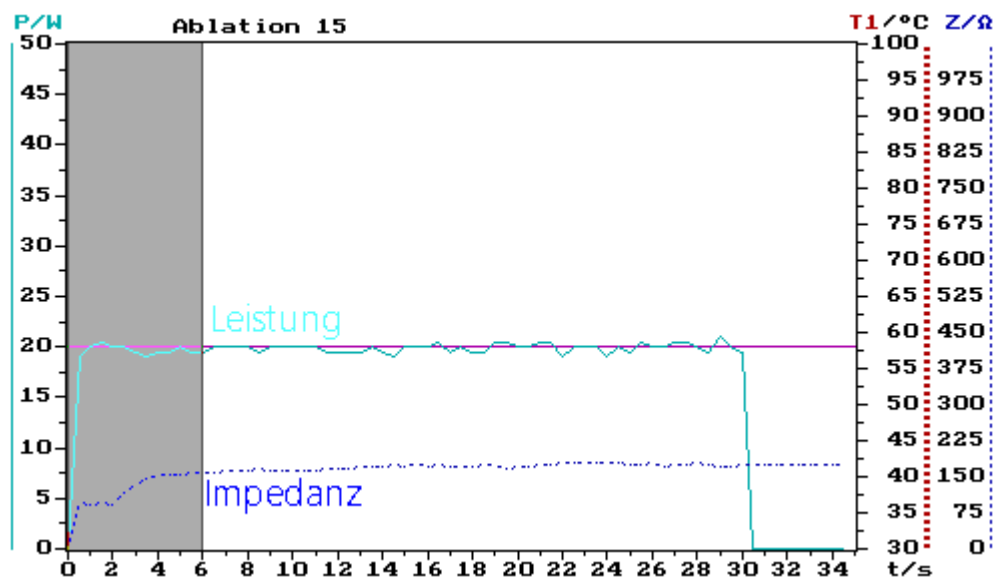


Abbildung 46 Leistung und Impedanz in Abhängigkeit von der Zeit, aufgenommen während einer Ablation, die mit einem speziell präparierten (vgl. Abbildung 45), beschichteten Katheter durchgeführt wurde.

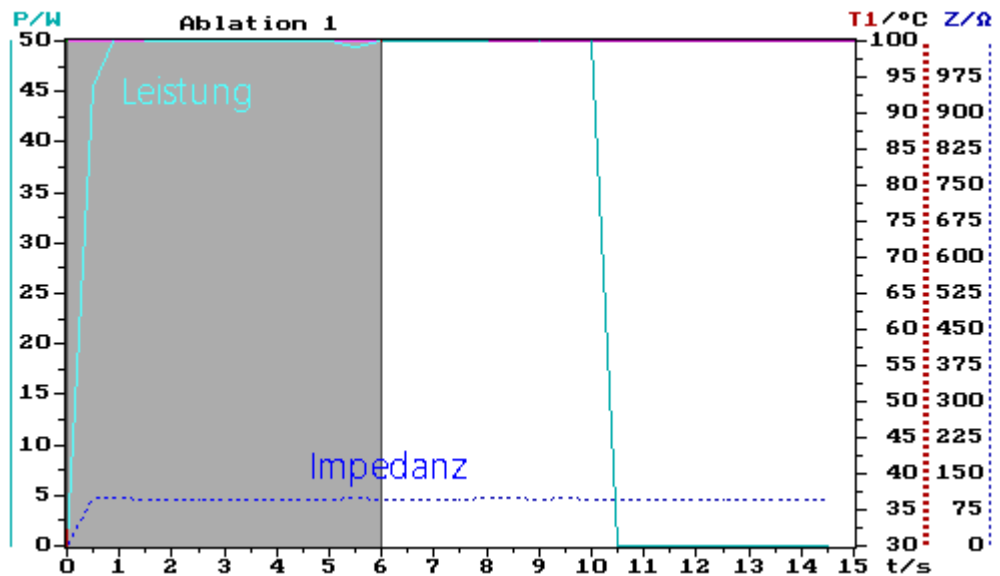


Abbildung 47 Leistung und Impedanz in Abhängigkeit von der Zeit, aufgenommen während einer Ablation, die mit einem Standardkatheter durchgeführt wurde.

Wie ein Vergleich der Verläufe zeigt, wurde bei beiden Versuchen eine konstante Leistungsabgabe über die Zeit beobachtet. Bei der nachfolgenden Inspektion des Gewebes wurden auch in beiden Fällen Läsionslinien beobachtet. Allerdings waren die mit der beschichteten Elektrode erzeugten Linien kaum länger als die Läsionen, die mit der unbeschichteten Elektrode erzeugt wurden, obwohl die beschichtete Elektrode deutlich länger als der unbeschichtete Platinring war. Dieses Ergebnis legte die Folgerung nahe, daß auch bei dem Versuch mit der beschichteten Elektrode die Ablation fast nur über die beschichtete Platinhülse und nicht über den Teil der Schicht erfolgte, der direkt auf den Kunststoff abgeschieden wurde.

Für die weiteren Versuche wurde deshalb die Katheterpräparation verändert:

Wieder wurden (vgl. Abbildung 45) Katheter mit bereits kontaktierten Standardelektroden segmentiert so beschichtet, daß sowohl die Elektrodenhülsen als auch der Katheterschlauch mit Schicht überdeckt wurde. Danach wurden zusätzlich die nun beschichteten Standardelektroden mit einem UV-härtenden Kleber abgedeckt, so daß nur der auf dem Katheterschlauch aufgebraachte Teil der Beschichtung als Elektrode zur Verfügung stand³¹. In Abbildung 48 ist zur Verdeutlichung ein so präpariertes Schlauchstück schematisch dargestellt. Mit den auf diese

³¹ Für einen Vorversuch zum Test, ob bei einer solchen Katheterpräparation die Standardelektrode tatsächlich elektrisch abgeschliffen ist, wurde eine unbeschichtete Standardelektrode mit Kleber abgedeckt und versucht, mit dieser abgedeckten Elektrode Läsionen zu erzeugen. Dies gelang nicht, woraus geschlossen werden konnte, daß die Abdeckung ausreichend ist.

Weise präparierten Kathetern wurden die weiteren Versuche durchgeführt, wobei die Versuchsparameter nicht verändert wurden.

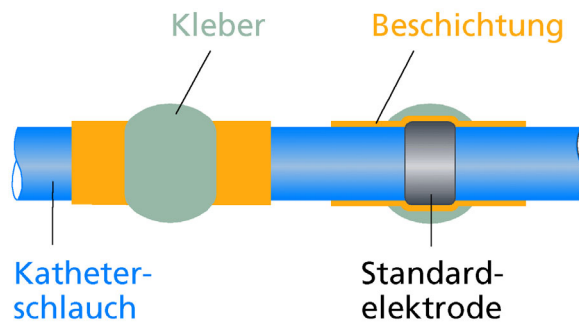


Abbildung 48 Schematische Darstellung eines beschichteten Katheterschlauchstückes speziell für Ablationsversuche präpariert

Abbildung 49 zeigt den Verlauf von Impedanz und Leistung in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen während eines Ablationsversuches mit einer, wie in Abbildung 48 dargestellten, präparierten Elektrode. Die eingestellte Sollleistung betrug 30 W.

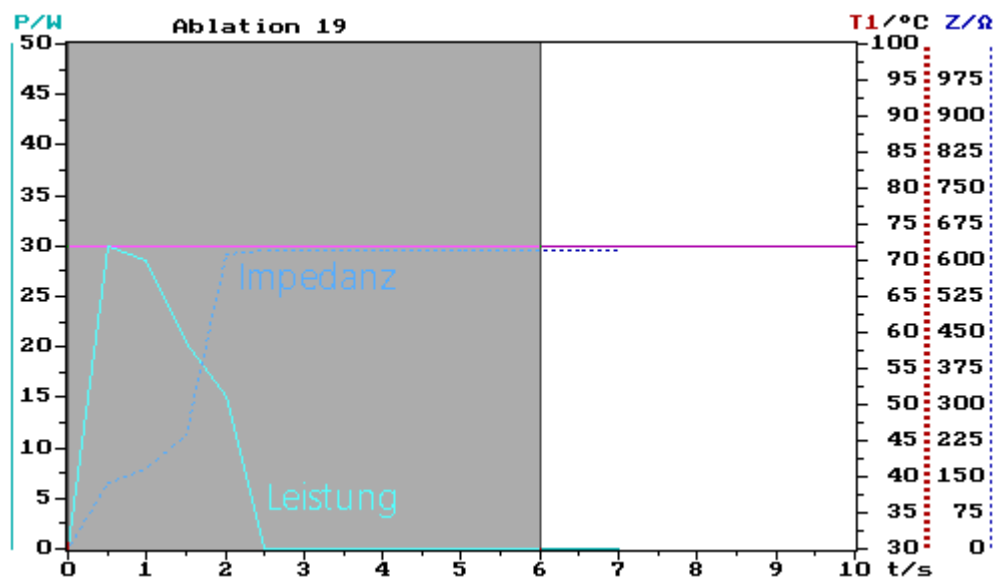


Abbildung 49 Leistung und Impedanz in Abhängigkeit von der Zeit, aufgenommen während einer Ablation, die mit einem speziell präparierten Katheter (vgl. Abbildung 48) durchgeführt wurde

Deutlich zu erkennen ist ein Anstieg in der Impedanz auf 600 Ω (dieser Wert war als Abschaltwert voreingestellt worden) in den ersten 2,5 Sekunden. Gleichzeitig sinkt die Leistung vom ein-

gestellten Sollwert, der nach dem Einschalten kurz erreicht wurde, auf Null ab. Vergleichbare Kurvenverläufe wurden auch bei den weiteren Versuchen aufgezeichnet. Während der Versuche wurde außerdem, ungefähr zeitgleich mit dem Impedanzanstieg, folgendes beobachtet: In der Schicht entstanden Risse und es bildeten sich lokal an der Elektrode (man hatte den Eindruck, direkt am Riß) kleine Luftblasen. Solche Bläschen weisen darauf hin, daß es an diesen Stellen lokal zu Temperaturerhöhungen über die Siedetemperatur der Lösung kommt. In Abbildung 50 ist ein Foto einer Schichtelektrode nach einem Ablationsversuch gezeigt.

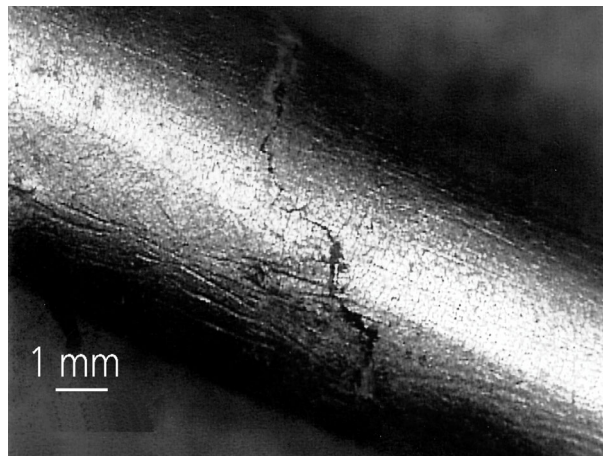


Abbildung 50 Schichtelektrode nach Ablationsversuch

Deutlich erkennbar ist der auf dem Bild von oben nach unten verlaufende Riß. Es ist anzunehmen, daß dieser Riß zu einer elektrischen Abtrennung einzelner Schichtbereiche, also einer Verkleinerung der Elektrodenfläche, führte, was den Anstieg der Impedanz erklärt. Grund für die lokale Erhitzung der Ringerlösung können lokale Überhöhungen der Stromdichte an den Rißrändern sein.

Da wie oben erklärt, bei der Versuchsführung darauf geachtet wurde, keine Biegung auf die Schichtelektrode aufzubringen, scheidet dies als Grund für das Entstehen der Risse aus. Eine weitere mögliche Ursache für die Rißenstehung kann eine zu starke Ausdehnung des Schicht-Substratverbundes aufgrund des Temperatureinflusses sein. Da das Substratmaterial einen deutlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als das Schichtmaterial hat ($\alpha(\text{PEBAX}) = 16 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ [35], $\alpha(\text{Platin}) = 9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [71]) kann eine starke Ausdehnung des Substratmaterials zu überhöhten thermisch induzierten Zugspannungen in der Schicht führen, die ein solches Versagen auslösen können. Ergebnissen von Geistert und Kitschmann [112] zufolge, die Temperaturverläufe während der Ablation bei Messung an unterschiedlichen Stellen des

Katheters untersuchten, kann man davon ausgehen, daß bei gutem Kontakt zwischen Ablations-
elektrode und Gewebe die Temperatur der Elektrode gleich der Temperatur des Gewebes ist, d.h.
es ist mit Elektrodentemperaturen von ca. 70-80 °C zu rechnen. Die Erwärmung der Elektrode
führt auch zur einer Erwärmung des darunterliegenden Kunststoffmaterials und damit zur
Ausdehnung des Schicht-Substrat-Verbundes. Nimmt man in erster Näherung eine gleichmäßige
Erwärmung des Schicht-Substrat-Verbundes an, so bewirkt eine Temperaturdifferenz von 38°C,
also von einer Körpertemperatur von 37°C zu einer Elektrodentemperatur von 75°C bei der
Ablation, eine Ausdehnung des Substrates um 0,6%. Diese Dehnung wird der Schicht aufge-
zwungen. Wie in Abschnitt 7.1.1 dargestellt, ist unter der Voraussetzung eines linear-elastischen
Verhaltens von Schicht- und Substrat-material bereits bei solch kleinen Dehnungen schon mit
dem Versagen der Platinschichten zu rechnen. Es kann somit angenommen werden, daß die
durch die Rück erwärmung der Elektrode wirksamen thermisch induzierten Spannungen Ursache
für das beobachtete Versagen der Schicht beim Ablationstest sind.

Mit diesem Ergebnis mußte zu diesem Zeitpunkt folgendes Fazit gezogen werden:

- Es ist grundsätzlich möglich, über eine Schichtelektrode die für eine Ablation notwendige Lei-
stung in das Gewebe einzukoppeln. Dies zeigen die in Abschnitt 7.1.2.1 beschriebenen
Ablationsversuche.
- Bei Schichten auf Originalsubstraten kann jedoch bereits allein die Erwärmung der Schicht-
elektrode und des Katheterschlauchs während der Ablation zu thermisch überhöhten Zug-
spannungen und damit zur Bildung von Rissen in der Schichtelektrode führen. Diese Risse
bewirken eine Zerteilung der Elektrode und verursachen damit einen drastischen Anstieg der
Impedanz, was eine Ablation unmöglich macht. Somit ist es nicht möglich, die bisher
abgeschiedenen Schichtmaterialien als Ablationselektrode einzusetzen.

Dies bedeutet, daß für weitere aufbauende Untersuchungen neue Materialien ausgewählt und
auf ihre Eignung hin analysiert werden müssen. Es wird jedoch nach den vorliegenden Ergeb-
nissen mit großer Wahrscheinlichkeit kaum möglich sein, die komplexen Anforderungen, die an
eine Schichtelektrode gestellt werden, mit einem einzigen Material zu erfüllen. Materialien wie
z.B. Silber, Kupfer oder Aluminium haben zwar hohe thermische Dehnungen und sind elektrisch
leitend [71], jedoch nicht biokompatibel, weshalb sie im direkten Kontakt mit dem Gewebe nicht
bzw. im Falle von Silber nur kurzzeitig eingesetzt werden können. Ein möglicher Kandidat wäre
Gold, das eine höhere thermische Dehnung und einen deutlich niedrigeren Elastizitätsmodul als
Platin [71] hat, allerdings ist die Zugfestigkeit des Bulkmaterials Gold [75] geringer als die von

Platin, so daß auch hier mit Rißbildungen aufgrund der mechanischen Belastungen beim Einsatz sehr zu rechnen ist. Für weitere Entwicklungsarbeiten muß vielmehr daran gedacht werden, Materialkombinationen bzw. mehrphasige Materialien abzuscheiden, damit gezielt Eigenschaften miteinander kombiniert und Synergieeffekte genutzt werden können. Zu untersuchen wären in diesem Zusammenhang sicherlich 3-dimensional vernetzte Compositen bzw. Schichten, die in Übergitterstrukturen ([113] bis [115]) konfiguriert sind. Durch diese spezielle Materialkonfiguration lassen sich Verbesserungen von Materialeigenschaften erzielen. Aus der Literatur bekannt sind Arbeiten, in denen z.B. über eine höhere Härte oder höhere Oxidationsbeständigkeit berichtet wird ([113] bis [115]). Es mag möglich sein, daß bei einer solchen Materialkonfiguration die notwendigen hohen thermischen Dehnungen, hohen Zugfestigkeiten und hohen Leitfähigkeiten erzeugt werden können.

Da die Ursache für die Rißbildung letztendlich in den großen Differenzen der Elastizitätsmoduli und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht- und Substratmaterial zu sehen sind, ist eine weitere Möglichkeit, die Rißbildung in den Schichten beim Einsatz zu verhindern, das Substratmaterial auf das Schichtmaterial anzupassen.

Eine mögliche Anpassung von Substrat- und Schichtmaterial könnte in der Veränderung des Katheterschlauchmaterials liegen. Da man hier jedoch auf die Klasse der hochflexiblen, für medizinische Anwendungen geeignete Kunststoffe beschränkt ist, wird es kaum möglich sein, ein Material mit einer ausreichend niedrigen thermischen Dehnung zu finden, so daß dadurch die thermisch induzierten Spannungen reduziert werden könnten. Allerdings wäre ein aus unterschiedlichen Segmenten aufgebauter Katheter vorstellbar, wie dies schematisch in Abbildung 51 dargestellt ist. Bei diesem Katheter würde weiterhin ein hochflexibler Kunststoffschlauch (z.B. aus PEBA, in Abbildung 51 grau gezeichnet) verwendet, der im Bereich der Katheterspitze durch Segmente aus einem Material mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten (schraffiert in Abbildung 51) und geringer Flexibilität unterbrochen ist, das nachträglich mit der Schichtelektrode (in Abbildung 51 hellgrau dargestellt) versehen wird. Das Material mit der niedrigen Dehnung und der geringen Flexibilität müßte auf jeden Fall ein Nichtleiter sein, da es sonst die gleichen Probleme mit scharfen Kanten und überhöhten Temperaturen am Übergang Metall-Kunststoff gibt, wie bei den bisher verwendeten Standardelektroden aus Platin, die über die Katheterschläuche gezogen werden. Denkbar wäre z.B. eine Keramik. Genau zu klären, ist jedoch, inwiefern es technisch und wirtschaftlich überhaupt realisierbar ist, ein solches Konzept umzusetzen, da die Fertigung sicher sehr aufwendig wäre. Ein weiterer Nachteil einer solchen

Lösung ist auch darin zu sehen, daß bei diesem Katheterdesign die Elektrodenlänge beschränkt sein muß, damit die Flexibilität des Gesamtkatheters erhalten bleibt.

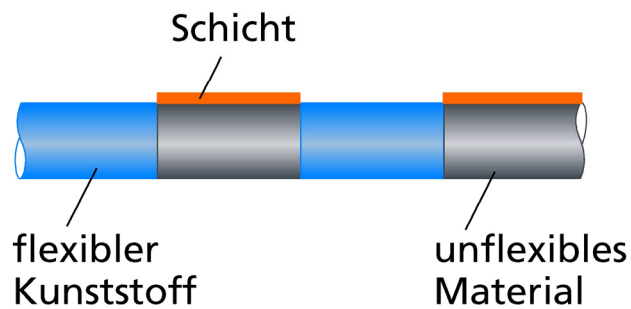


Abbildung 51 Kettenmodell

Alternativ zu den bereits genannten Entwicklungsmöglichkeiten zu betrachten sind sicherlich auch Entwicklungen auf dem Sektor der leitfähigen Kunststoffmaterialien. So ist beispielsweise vorstellbar, Segmente eines gut leitenden Kunststoffmaterials, das eine ähnliche thermische Dehnung wie das Katheterschlauchmaterial haben müßte, in die Wände des nicht leitenden Katheterschlauches einzuschmelzen, oder Segmente durch die Implantation von Metallionen zu metallisieren. Bei Anwendung einer solchen Elektrode bliebe die Flexibilität des Kathetermaterials auch bei größeren Elektroden erhalten, ohne daß störende Kanten auftreten.

7.2 Zum Einsatz von IrO_x-Schichten für Schrittmacherelektroden

7.2.1 Mechanische Stabilität von IrO_x-Schichten

Eine notwendige Voraussetzung für die Anwendung von IrO_x-Schichten als Beschichtung für Herzschrittmacherelektroden ist nicht nur das Vorhandensein einer starken Strukturierung der Schichtoberfläche, sondern auch daß die Schichtmikrostruktur gegenüber mechanischen Belastungen, wie sie z.B. beim Handling während der Implantation auftreten können, hinreichend stabil ist. Aufgrund ihrer Mikrostruktur sollten die schwarzen, also die bei einem hohem Sauerstoffanteil abgeschiedenen Schichten am ehesten für eine Anwendung als Beschichtung für Schrittmacherelektroden geeignet sein. Jedoch zeigten gerade diese Schichten nur eine geringe mechanische Stabilität. Bereits geringe Beanspruchungen, wie sie beispielsweise beim Ausbau der Substrate nach der Beschichtung auftraten, führten zu Materialabtrag.

In Abbildung 52 ist das Ergebnis eines einfachen Wischtests dargestellt. Bei diesem Test wurde ein Wattestäbchen auf die beschichtete Oberfläche gedrückt und mehrmals hin und her bewegt. In der Abbildung links ist die Oberfläche einer schwarzen IrO_x-Schicht auf Silicium direkt nach der Beschichtung dargestellt, das rechte Bild zeigt die Oberfläche dieser Schicht nach dem Wischtest. Es ist deutlich zu erkennen, daß das Wischen zu einer Veränderung der Struktur führt. Wie die Schwarzfärbung der Wattestäbchenspitze zeigte, wird das Material abgewischt. Dies macht dieses Schichtmaterial für einen Einsatz natürlich ungeeignet. Weitere Wischtests an Proben, die bei unterschiedlichen Sauerstoff-Argon-Verhältnissen abgeschieden wurden, ergaben, daß die mechanische Stabilität vom Sauerstoffgehalt in den Schichten und der damit verbundenen Mikrostruktur abhängig ist. Silber- und anthrazitfarbene Schichten zeigten auch bei starkem Andrücken des Wattestäbchens keinen Abrieb und kein Versagen nach den Wischtests. Bei schwarzen Schichten trat dies, wie oben beschrieben, auf.

Wie in Abschnitt 6.5 diskutiert, kann angenommen werden, daß eine Erhöhung des Sauerstoffanteils im Prozeßgasgemisch zu einem Ansteigen des Anteils von IrO₂ im Schichtmaterial führt. Auch die Abhängigkeit der mechanischen Stabilität vom Sauerstoffgehalt spricht für diese These. Diesen Schluß kann man ziehen, da aus der Literatur bekannt ist, daß metallisches Iridium eine hohe Härte und mechanische Beständigkeit aufweist [64], während IrO₂ ein mechanisch instabiles Pulver [64] ist. Wird nun eine Mischung aus diesen beiden Materialien abgeschieden, so erscheint

es einsichtig, daß die mechanische Stabilität des Gesamtmaterials mit steigendem Anteil des mechanisch instabileren Materials sinkt.

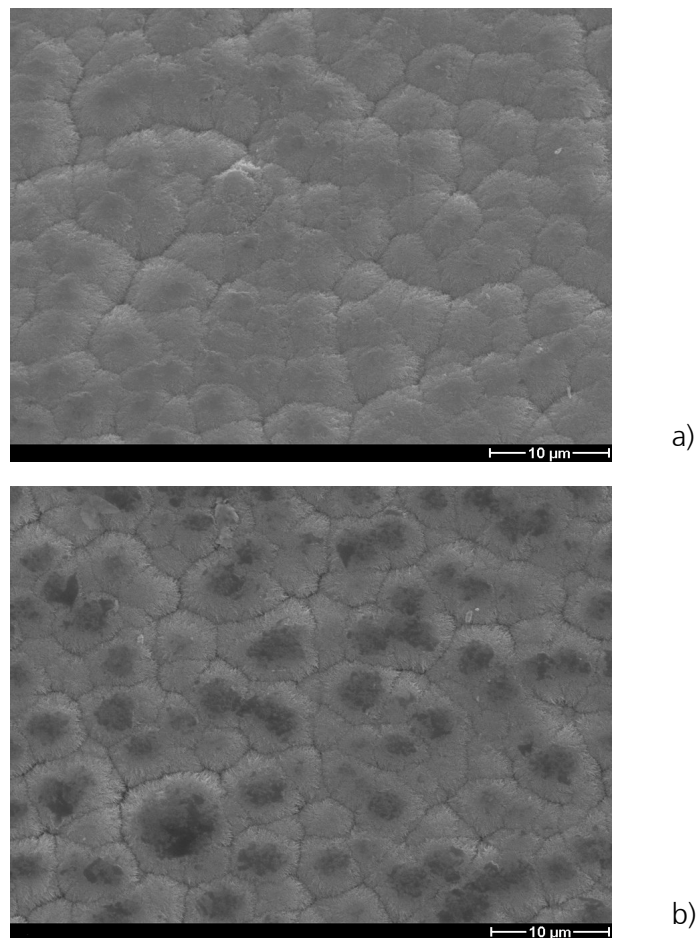


Abbildung 52 Oberflächen von IrO_x -Schichten auf Silicium vor (a) und nach (b) Wischen mit einem Wattestäbchen

Daraus resultiert jedoch folgendes, prinzipielles Problem:

Eine starke Strukturierung der Oberfläche von IrO_x -Schichten kann durch Abscheidung bei hohem Sauerstoffanteil im Prozeßgasgemisch erreicht werden. Mit steigendem Sauerstoffanteil und Strukturierungsgrad sinkt jedoch die mechanische Stabilität der Schichten. Diese ist jedoch eine grundlegende Voraussetzung für den Einsatz der Schichten als Beschichtung für Schrittmacherelektroden, weshalb solche Beschichtungen sicher nicht angewandt werden können. Einsetzbar wären Schichten, die bei geringem Sauerstoffgehalt abgeschieden wurden, wobei jedoch eine geringere Ausprägung der oberflächenvergrößernden Schichtstruktur in Kauf genommen werden müßte. Noch zu prüfen ist, ob diese etwas schlechter ausgeprägte Struktur die gewünschte

Senkung der Phasengrenzenkapazität bereits bewirkt. Die Ergebnisse der dazu durchgeführten Messungen sind in Abschnitt 7.2.3 dargestellt.

Im folgenden Abschnitt wird über Untersuchungen berichtet, die durchgeführt wurden, um die mechanische Stabilität von stark strukturierten IrO_x -Schichten zu erhöhen.

7.2.2 Mehrlagenschichtaufbauten

Eine gängige Methode zur Erhöhung des Widerstands gegen Verschleiß, wie z.B. Abrieb, ist die Abscheidung von kompakten, dichten Materialien durch Anlegen einer negativen Vorspannung an das Substrat ("Substratbias", vgl. Kapitel 4), durch das die Teilchen gegen das Substrat beschleunigt werden und die aufwachsende Schicht einem ständigen Beschuß ausgesetzt wird. Dieser Weg ist bei strukturierten Schichten nicht gangbar, da ein Beschuß der aufwachsenden Schicht zur Erhöhung der Teilchenenergien und zur Glättung der Schichtoberfläche führt. Einzelne Tests zeigten, daß selbst bei geringen Biasspannungen von -5 V nur noch glatte Schichten abgeschieden wurden.

Bei den weiteren Arbeiten wurde deshalb das Ziel verfolgt, durch die Abscheidung mehrerer aufeinander folgender Einzellagen, denen jeweils gezielt unterschiedliche Funktionen hinsichtlich Struktur und mechanische Stabilität zugeordnet wurden, Schichten abzuschneiden, die sowohl stark strukturiert, als auch mechanisch stabil sind. Dazu wurden

- IrO_x - IrO_x -Schichten unter Variation des Sauerstoffgehalts in den einzelnen Lagen und
- Mehrlagenschichten bestehend aus dem mechanisch stabilen Titanitrid und IrO_x abgeschieden.

Über die Herstellung und Untersuchung der Schichten wird in den folgenden Abschnitten berichtet.

IrO_x - IrO_x -Mehrlagenschichten

Bei der Herstellung der IrO_x - IrO_x -Mehrlagenschichten wurden abwechselnd Lagen mit einem hohen Sauerstoffanteil (Sauerstoff-Argon-Verhältnis: 0,33) und niedrigerem Sauerstoffanteil (Sauerstoff-Argon-Verhältnis: 0,14), also eine Kombination aus dem stark strukturierten schwarzen und dem mechanisch stabilen anthrazit-farbenem IrO_x abgeschieden. Insgesamt wurden sechs Lagen in unterschiedlicher Dicke (Beschichtungsdauer 1 bis 3 Minuten) auf Siliciumsubstraten abgeschieden.

Die so aufgebauten Schichten wiesen eine blauschwarze Farbe auf. Die Oberflächen waren, wie die Untersuchungen der Schichtoberfläche im Rasterelektronenmikroskop zeigten, stark strukturiert und unterschieden sich kaum von den Oberflächen der schwarzen IrO_x -Schichten (vgl. Abbildung 21). Abbildung 53 zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche einer IrO_x - IrO_x -Mehrlagenschicht.

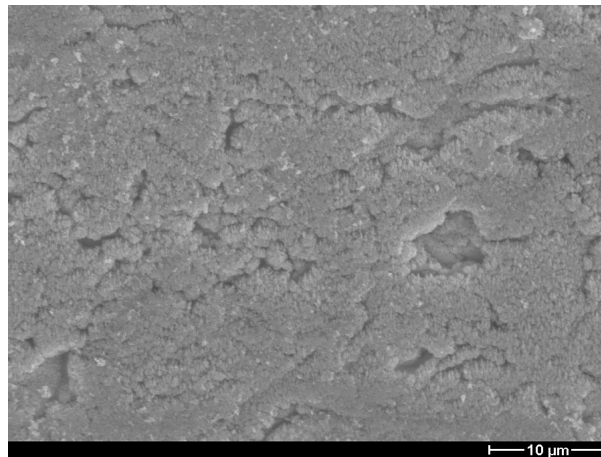


Abbildung 53 REM-Aufnahme einer IrO_x - IrO_x -Mehrlagen-Schicht auf Silicium

Zum Test der mechanischen Stabilität wurden wiederum Wischtests mit Wattestäbchen durchgeführt. Dabei wurden, wie bei den schwarzen Einzelschichten, auch bei diesen IrO_x - IrO_x -Mehrlagenschichten Beschädigungen der Struktur durch Abtrag von Schichtmaterial beobachtet.

Das eingebrachte anthrazitfarbene IrO_x bewirkt somit zwar keine Verschlechterung der Oberflächenstruktur, jedoch wurde bei den untersuchten Schichten auch keine Erhöhung der mechanischen Stabilität erreicht.

Es könnte zwar möglich sein, daß es bei IrO_x - IrO_x -Mehrlagenschichten mit speziellen Schichtdicken- und Sauerstoffflußkombinationen zu einer Erhöhung der mechanischen Stabilität bei Erhaltung einer starken Strukturierung der Schichtoberflächen kommen könnte. Dies wurde jedoch nach den oben dargestellten Ergebnissen als wenig wahrscheinlich angesehen, weshalb dieser Weg zur Herstellung von mechanisch stabilen und stark strukturierten Schichten nicht weiter verfolgt wurde.

TiN-IrO_x-Multilayer

Wie in Abschnitt 2.2 dargestellt kann nach Ergebnissen theoretischer und experimenteller Arbeiten zur Wechselwirkung zwischen Schrittmacheroberflächen und Gewebe der Übergang zwischen einer Schrittmacherelektrode und dem Herzmuskelgewebe in erster Näherung als Festkörper-Elektrolyt-Übergang angesehen werden, dessen Eigenschaften von der Phasengrenze bestimmt werden [21]. Daraus läßt sich folgern, daß die zur Senkung der Phasengrenzenkapazität gewünschten Eigenschaften, wie die starke Strukturierung und die Elektroaktivität des Materials, nur in einer dünnen Schicht an der Phasengrenze vorliegen müssen, um wirksam zu sein. Dies bedeutet, daß bereits eine sehr dünne, strukturierte IrO_x-Schicht zum Erreichen einer Verringerung der Phasengrenzenkapazität ausreichen müßte.

Die Idee war nun, auf das Elektrodenmaterial eine Grundsicht aus einem Material aufzubringen, das sowohl mechanisch stabil, insbesondere jedoch auch strukturiert abgeschieden werden kann, und darauf eine dünne, mechanisch ebenfalls stabile, jedoch eher glatte Iridiumoxidschicht aufzubringen.

Ein Ergebnis der Versuche zur Herstellung von IrO_x-IrO_x-Mehrlagenschichten war, daß bei der Abscheidung einer Kombination von weniger strukturiertem IrO_x und stark strukturiertem IrO_x wieder eine Schicht mit starker Strukturierung erzeugt wurde. Es konnte also erwartet werden, daß eine dünne, glatte IrO_x-Deckschicht die von einer Grundsicht vorgegebene Struktur übernehmen würde.

Als Material für die Grundsicht wurde TiN ausgewählt, und zwar aus folgenden Gründen:

- TiN kann, wie die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Mikrostruktur von den Herstellungsparametern in Kapitel 3 zeigten, in einer ähnlichen Struktur abgeschieden werden, wie das schwarze IrO_x.
- Die im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen TiN-Schichten zeigten alle, ohne Ausnahme, nach Wischtests keinerlei Anzeichen von Schichtverschleiß.

Das heißt, TiN-Schichten können so abgeschieden werden, daß beide Anforderungen, starke Strukturierung der Oberfläche und mechanische Stabilität, erfüllt sind³².

³² Schrittmacherelektroden, die mit strukturiertem TiN beschichtet wurden, wurden bereits erfolgreich in klinischen Tests eingesetzt [116]. TiN ist jedoch nicht elektroaktiv, so daß durch eine Deckschicht aus IrO_x eine weitere Verbesserung des Einsatzverhaltens, gerade hinsichtlich der Langzeitstabilität der elektrochemischen Eigenschaften, erwartet wird.

Herstellung von TiN-IrO_x-Schichten

Die Abscheidung der TiN-IrO_x-Schichten erfolgte im HF-Magnetron-Prozeß. Nach einer Plasma-vorreinigung wurden Argon und Stickstoff in die Kammer eingelassen und durch reaktives Sputtern das strukturierte TiN aufgebracht. Danach wurde die Substratpalette über das Iridiumtarget gefahren und, nun in einer Sauerstoff-Argon-Atmosphäre, die Iridiumoxiddeckschicht aufgebracht. Während die Beschichtungsdauer für das Nitrid konstant gehalten wurde, wurde bei der Abscheidung der oxidischen Deckschicht die Beschichtungsdauer zwischen 1 und 10 Minuten variiert. Als Deckschicht wurde das anthrazitfarbene IrO_x aufgebracht, das leicht strukturiert ist (Sauerstoff-Argon-Verhältnis: 0,14). Die Beschichtungsparameter für die beiden Materialien sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7 Herstellparameter für die Abscheidung von TiN-IrO_x-Multilayern

TiN	Gesamtdruck p_{tot}	1 Pa
	Target-Substrat-Abstand	60 mm
	Stickstoff-Argon-Verhältnis	0,04
IrO _x	Gesamtdruck p_{tot}	1 Pa
	Target-Substrat-Abstand	60 mm
	Sauerstoff-Argon-Verhältnis	0,14
	Beschichtungsdauer	1-10 min

Mikrostruktur von TiN-IrO_x-Schichten

Nach der Beschichtung wurden die TiN-IrO_x-Schichten im Rasterelektronenmikroskop untersucht. In Abbildung 54 und Abbildung 55 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche von TiN-IrO_x-Schicht mit unterschiedlich dicken IrO_x-Deckschichten dargestellt, die auf Platiniridiumhülsen aufgebracht wurden (Abbildung 54: Beschichtungsdauer Deckschicht: 10 min; Abbildung 55 Beschichtungsdauer Deckschicht: 1 min).

Deutlich sichtbar ist in beiden Abbildungen die an einen Blumenkohl erinnernde Struktur. Allerdings scheint diese Struktur bei der TiN-IrO_x-Schicht, bei der eine nur eine dünne Deckschicht aufgebracht wurde (Abbildung 55), stärker ausgeprägt als bei der in Abbildung 54 dargestellten Schicht.

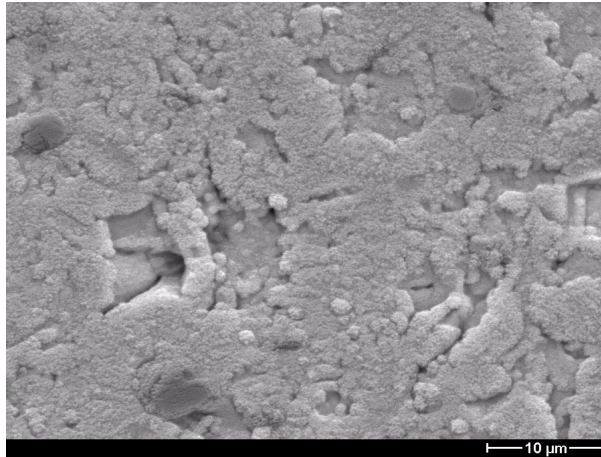


Abbildung 54 Oberfläche einer TiN-IrO_x-Schicht (Deckschicht 10 min)

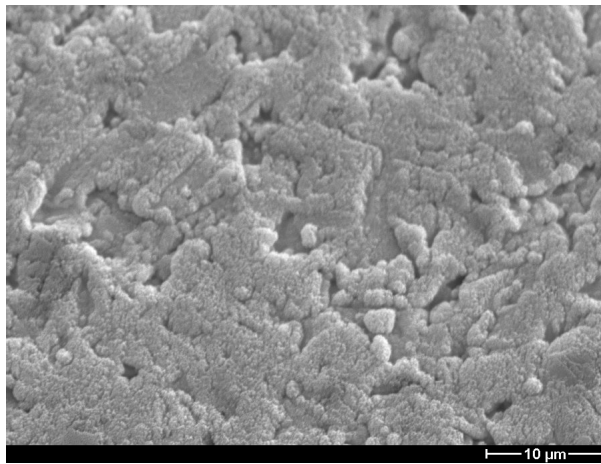


Abbildung 55 Oberfläche einer TiN-IrO_x-Schicht (Deckschicht 1 min)

Es läßt sich somit schließen, daß eine sehr dünne IrO_x-Schicht, die direkt auf ein Substrat aufgebracht eher weniger strukturiert aufwächst (vgl. Abbildung 21b), auf eine strukturierte TiN-Schicht aufgebracht die vom TiN vorgegebene Struktur übernimmt. Es ist allerdings nach den Ergebnissen anzunehmen, daß eine steigende Dicke der IrO_x-Deckschicht eine Glättung der TiN-Struktur bewirkt.

Mechanische Stabilität von TiN-IrO_x-Schichten

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, konnte durch die Kombination von strukturiertem TiN und einer IrO_x-Deckschicht eine Schicht mit einer blumenkohlartigen Struktur abgeschieden werden. Zum Test der mechanischen Stabilität dieser Schichten wurden wiederum Wischtests mit Wattestäbchen durchgeführt und darüber hinaus auch verschärfte Tests, die in der Industrie zum Ein-

satz kommen, angewandt. Bei diesen Tests wurden die Proben mit der beschichteten Seite auf ein Blatt Schreibpapier angedrückt, mit einem Gewicht von 100 g beschwert und dann 10 mal über eine Strecke von 300 mm entlang gezogen. Ferner wurden beschichtete Proben auf ein Klebeband gedrückt, mit 300 g belastet und dann von Hand abgezogen. Über diese Tests hinaus wurden TiN-IrO_x-beschichtete Elektrodenköpfe vollständigen Sterilisationszyklen unterworfen. Nach den Tests und der Sterilisation wurden die Proben licht- und rasterelektronenmikroskopisch auf Beschädigungen untersucht.

Den Ergebnissen dieser Untersuchungen zufolge führte keiner der Tests, weder die Tests zur mechanischen Stabilität noch das Durchlaufen des Sterilisationszyklus, zu Beschädigungen der Schichtmikrostruktur oder gar Ablösungen der Schicht vom Substrat.

Es ist daher zu folgern, daß die mechanische Stabilität des entwickelten TiN-IrO_x-Schichtsystems für die in der klinischen Anwendung wirkenden Beanspruchungen, wie sie z.B bei der Sterilisation und beim Handling bei der Implantation auftreten, ausreichend ist.

Im folgenden Kapitel wird nun über Untersuchungen und Messungen berichtet, die durchgeführt wurden, um zu überprüfen, ob die entwickelte strukturierte Schicht tatsächlich zur Senkung der Phasengrenzenkapazität führt.

7.2.3 Impedanzmessungen an beschichteten Elektrodenhülsen

Als Maß für die Phasengrenzenkapazität kann (vgl. Abschnitt 2.2) die Impedanz der Elektrode herangezogen werden. Die Messung der Impedanz erfolgte in physiologischer Kochsalzlösung jeweils gegen eine unbeschichtete Referenzelektrode. Der prinzipielle Meßaufbau ist in Abbildung 56 dargestellt.

Gemessen wurde jeweils die Gesamtimpedanz des Systems, bestehend aus der zu messenden Elektrode, der Ringerlösung und der unbeschichteten Referenzelektrode. Zur Messung wurde der bereits in Abschnitt 7.1 kurz vorgestellte Impedanzanalyzer der Firma Hewlett Packard verwendet. Die Messungen wurden im Frequenzbereich zwischen 40 und 100 Hz durchgeführt. Untersucht wurden unterschiedlich strukturierte IrO_x-Beschichtungen (silber- und anthrazitfarben) und die TiN-IrO_x-Beschichtung. Ferner wurden auch Vergleichsmessungen an unbeschichteten Elektroden durchgeführt.

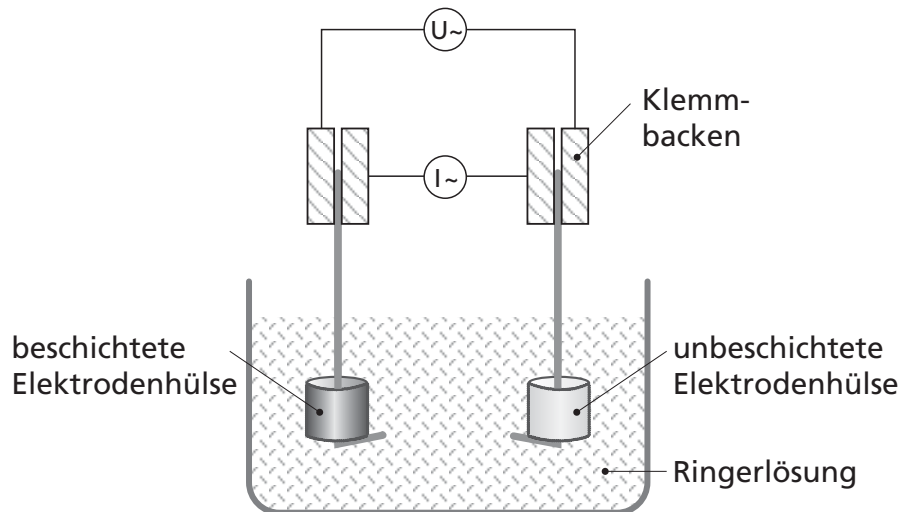


Abbildung 56 Prinzipieller Aufbau zur Messung von Impedanzen beschichteter Elektroden

Der Impedanzanalyzer wurde für diese Messungen im „Average Mode“ benutzt, d.h. es werden eine bestimmte Anzahl von Kurven aufgenommen und mit Hilfe der im Gerät integrierten Software automatisch die Mittelwertskurve dieser Kurvenschar gebildet. Bei den durchgeführten Messungen wurden immer Kurvenscharen von 10 Kurven betrachtet. Um den bei diesen Messungen auftretenden Fehler abzuschätzen, wurden in Vorversuchen 40-50 Messungen pro Probe durchgeführt, die Meßwerte ausgelesen und den Mittelwert und Standardabweichung der Impedanzen für zwei bestimmte Frequenzen (40 Hz und 65 Hz) gebildet. Es zeigte sich, daß für Meßwerte, die am gleichen Tag unter denselben Bedingungen nacheinander aufgenommen wurden, die Standardabweichung 5-10% betrug, während sie teilweise auf 20-25% anstieg, wenn der Mittelwert aus Meßwerten gebildet wurde, die an verschiedenen Tagen aufgenommen wurden. Die Reihung der Impedanzen der gemessenen Proben ließ sich jedoch immer reproduzieren. Als Hauptfehlerquelle konnte der Abstand der beiden Elektroden ausgemacht werden. Die Zuleitungsdrähte, auf welche die Meßelektroden für die Messung aufgesteckt wurden, wurden normalerweise nach einem Meßzyklus ausgebaut und für die nächste Meßreihe wieder eingebaut, was den Ergebnissen zufolge nicht reproduzierbar gelang (Dies erklärt die Schwankung über verschiedene Tage). Zur Senkung dieses Fehlers wurde auf das Aus- und Einbauen der Zuleitungsdrähte verzichtet, ferner wurden die Proben, die miteinander verglichen werden sollten, gemeinsam in einem Meßzyklus untersucht, um mögliche weitere Fehlerquellen auszuschließen. Ausgewertet wurden die vom Gerät aus 10 Kurven errechneten Mittelwertskurven, die jeweils auch in den folgenden Grafiken aufgetragen sind, wobei für die Interpretation der wie oben beschrieben bestimmte Fehler von $\pm 5-10\%$ angenommen wurde.

Ergebnisse

Abbildung 57 zeigt die Ergebnisse der Impedanzmessungen an einer unbeschichteten Elektrode. Aufgetragen ist eine aus 10 Kurven errechnete Mittelwertskurve. Die Impedanz des Systems sinkt erwartungsgemäß mit der Frequenz, und zwar von ca. 340 Ω bei 40 Hz auf ca. 220 Ω bei 100 Hz.

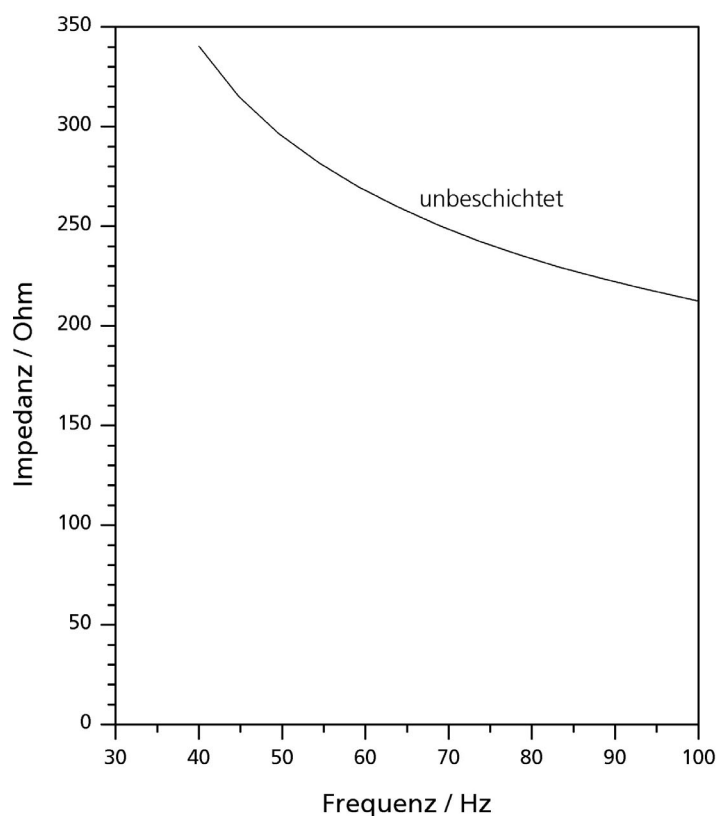


Abbildung 57 Impedanz als Funktion der Frequenz für eine unbeschichtete Elektrode als Meßobjekt

In Abbildung 58 sind die Mittelwertskurven für unterschiedlich beschichtete Elektroden aufgetragen, und zwar mit silbernen und anthrazitfarbenem IrO_x -beschichtete, sowie TiN-IrO_x -³³ beschichtete Elektroden. Zum Vergleich wurde das Meßergebnis für die unbeschichtete Elektrode mit in

³³ Es handelt sich hierbei um TiN-Schichten, auf die eine 10-minütigen IrO_x -Deckschicht aufgebracht wurde. Eine Abhängigkeit der Impedanzen von der Dicke der IrO_x -Schicht wurde nicht beobachtet (siehe auch im Text)

die Grafik aufgenommen. Deutlich zu erkennen ist, daß auch bei der Annahme eines 10%-igen Fehlers, die Impedanzen der beschichteten Elektroden im gesamten Frequenzbereich deutlich unter denen für unbeschichtete Elektroden liegen. Die Strukturierung der Oberfläche durch das Aufbringen einer strukturierten Schicht bewirkt somit tatsächlich eine Verringerung der Impedanz.

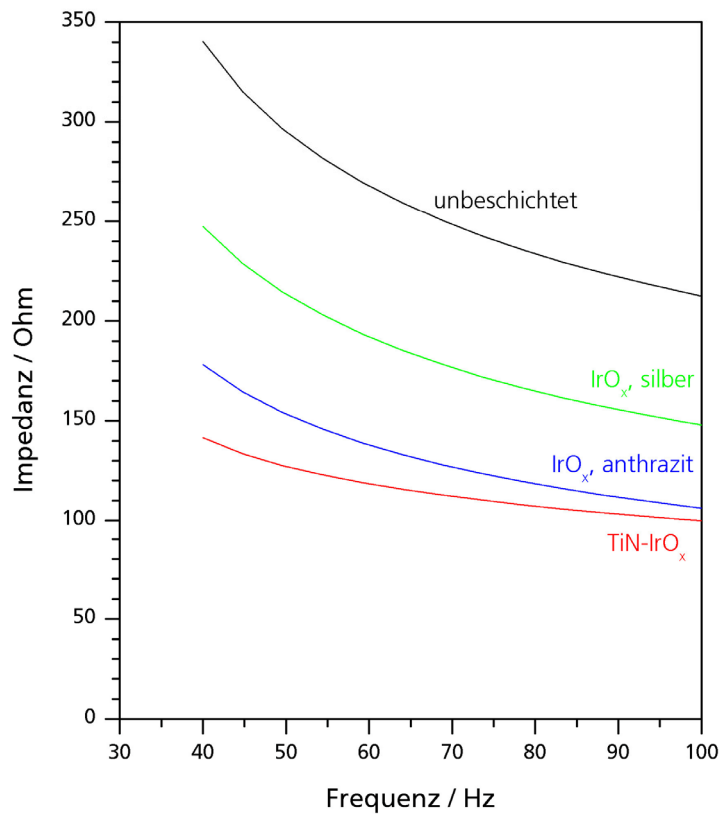


Abbildung 58 Impedanz als Funktion der Frequenz für eine unbeschichtete und verschieden beschichtete Elektroden als Meßobjekte

Es läßt sich ferner für die beschichteten Elektroden folgende Reihung der Impedanzen Z aufstellen:

$$Z(\text{silber IrO}_x) > Z(\text{anthrazit IrO}_x) > Z(\text{TiN-IrO}_x)$$

Mit steigender Ausprägung der Mikrostruktur der Elektrodenbeschichtung sinkt also die Impedanz des Gesamtsystems, wie von der Theorie (vgl. Abschnitt 2.2) vorausgesagt. Die stärkste

Senkung wird von der im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen erarbeiteten TiN-IrO_x-Schichten bewirkt.

Eine Abhängigkeit der Impedanzen von TiN-IrO_x-Schichten von der Dicke der IrO_x-Schicht wurde nicht beobachtet. Vermutlich ist der Einfluß, der aufgrund der Unterschiede in der Mikrostruktur (vgl. Abbildung 54 und Abbildung 55) erwartet werden kann, zu gering, als daß er mit der angewandten Meßmethode aufgelöst werden könnte.

Insgesamt läßt sich damit schließen, daß die TiN-IrO_x-Schichten aufgrund ihrer Mikrostruktur und ihrer mechanischen Stabilität ein großes Potential als Beschichtung für Herzschrittmacherelektroden aufweisen. Erste klinische Tests mit so beschichteten Elektrodenköpfen wurden sehr positiv bewertet und bestätigen damit diese Einschätzung.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zielt auf die Anwendung von PVD-Beschichtungen in Bereichen der Elektrophysiologie, die für die Kardiologie bei der Behandlung von Herzrhythmusstörungen von großer Bedeutung sind: Die Katheterablation und die Stimulation des Herzens durch implantierte Schrittmacher. Bei der Katheterablation werden durch Abgabe von hochfrequentem Wechselstrom Bereiche im Herzmuskelgewebe zerstört, in denen Rhythmusstörungen verursacht oder weitergeleitet werden. Derzeit technisch für dieses mikroinvasive Verfahren angewandte Lösungen weisen Defizite hinsichtlich der Steuerbarkeit und Größe bzw. Flexibilität der Katheterelektroden auf, die auch dadurch bedingt sind, daß massive und somit unflexible Platinringe als Elektroden verwendet werden. Diese können zum einen nicht beliebig vergrößert werden, zum anderen wird der Übergang zwischen Elektrode und Katheter von einer scharfen Kante gebildet, was die Steuerung der Stromdichten schwierig macht. Bei Schrittmacherelektroden, die sowohl die elektrischen Impulse des Herzens detektieren als auch elektrische Impulse zur Stimulation des Herzens in das Gewebe übertragen, besteht Bedarf an Verbesserungen hinsichtlich Langzeitstabilität der elektrochemischen Eigenschaften und der Strukturierung des Elektrodenkopfes, durch die der Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Gewebe gesenkt und damit die Lebensdauer der mit implantierten Batterie verlängert werden kann.

Spezielles Ziel dieser Arbeit war es, die Eigenschaften von PVD-Schichtwerkstoffen im Hinblick auf diese Anwendungen zu untersuchen und zu verbessern. Hierbei wurden Schichtabscheidung und -verhalten unter dem Aspekt betrachtet, Schichten als Elektroden für die Katheterablation direkt anzuwenden, bzw. Schichtmaterial und -struktur so anzupassen, daß gleichermaßen eine starke Strukturierung der Oberflächen von Schrittmacherelektroden und eine verbesserte Langzeitstabilität der elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden durch Anwendung von Iridiumoxid als Beschichtungsmaterial erreicht werden kann.

Schwerpunkte der Arbeit lagen auf

- experimentellen Untersuchungen zur Abscheidung der biokompatiblen Schichtmaterialien Platin, Titanitrid (TiN) und Iridiumoxid (IrO_x) im HF-Magnetron- sowie im Ionenstrahl- und Doppelionenstrahlverfahren,

- Untersuchungen zur Korrelation von abscheidetechnischen Parametern und Schichteigenschaften, wie Mikrostruktur und elektrischer Leitfähigkeit, sowie auf
- Analysen des Verhaltens von Schichten unter einsatznahen Bedingungen.

Die für die Anwendung als Ablationselektrode wichtige elektrische Leitfähigkeit der Schichten erwies sich als abhängig von einer Reihe von Schichtherstellparametern. Eingehend untersucht wurde hierbei für Platin- und TiN-Schichten der Einfluß der Depositions- und Assistentenenergie und des verwendeten Substratmaterials. Für Platinschichten auf Polymersubstraten wurde eine Abnahme des normierten spezifischen Flächenwiderstandes ρ^* von ungefähr $10 \mu\Omega\text{cm}$ auf ca. $6 \mu\Omega\text{cm}$ bei Erhöhung der Depositionsenergie U_D von 600 auf 700 eV beobachtet. Eine weitere Erhöhung von U_D auf 800 eV bewirkte hingegen keine weitere Veränderung von ρ^* mehr. Zur Erklärung dieses Verhalten wurden folgende, gegenläufig wirksame Effekte diskutiert: Durch die Erhöhung der Energie können in der aufwachsenden Schicht Defektstellen abgebaut werden, was eine Abnahme von ρ^* zur Folge haben sollte. Eine solche Abnahme wurde bei Erhöhung der Depositionsenergie von 600 auf 700eV beobachtet. Zudem können auch Defektstellen erzeugt werden, was eine Zunahme von ρ^* bewirken sollte. Je nach Energiebereich kann die Erzeugung oder der Abbau von Defektstellen überwiegen. Halten sich in einem Energiebereich beide Effekte die Waage, sollte sich ρ^* nicht ändern, genau dies wurde bei Erhöhung von U_D von 700 auf 800 eV beobachtet. Ein vergleichbares Verhalten von ρ^* wurde für TiN-Schichten auf Silicium in Abhängigkeit von der Assistentenenergie U_A beobachtet. Bei Erhöhung von U_A von 30 eV auf 75 eV wurde ein Absinken von ρ^* von $19 \mu\Omega\text{cm}$ auf $15 \mu\Omega\text{cm}$ beobachtet, die weitere Erhöhung von U_A auf 90 eV führte dann zu keiner weiteren Änderung von ρ^* mehr. Für TiN-Schichten, die auf Polymersubstraten abgeschieden wurden, wurde hingegen ein Anstieg von ρ^* mit steigender Assistentenenergie um bis zu einem Faktor 6 ermittelt. Zur Erklärung dieses Effektes wurde die Ausbildung einer nichtleitenden Schicht im Übergangsbereich zwischen Substratmaterial und TiN-Schicht, die durch die Reaktion von aufgebrochenen Polymerendgruppen mit Titanteilchen entsteht, sowie der Einfluß der Verdampfung von Polymermaterial und in das Polymersubstrat eingelagertem Wasser auf die Schichtstruktur und -zusammensetzung diskutiert.

Wie die Leitfähigkeit erwies sich auch die Oberflächentopographie der untersuchten Schichten als abhängig von den Herstellparametern. In diesem Zusammenhang wurden insbesondere Abscheidebedingungen untersucht, unter denen das Aufwachsen von stark strukturierten Schichten, wie sie für die Anwendungen als Beschichtung für Schrittmacherelektroden gefordert sind, realisiert werden kann. Die Untersuchungen ergaben, daß sich die Einflüsse der Herstellparameter auf die

entstehende Schichtstruktur und ihre zeitliche Entwicklung mit Hilfe des Strukturzonenmodells von Thornton [23] und dem Wachstumsmodell "Survival of the fastest" von Carter [26] gut erklären lassen, diese Modelle somit für die Festlegung von Parameterfenstern herangezogen werden können.

Ein weiteres wesentliches Ziel der Arbeit war es, aus experimentellen Untersuchungen zum Verhalten von Schichten unter anwendungsnahen Bedingungen, Aussagen zur Eignung der Schichtsysteme für die jeweilige Anwendung abzuleiten.

Im Hinblick auf eine Anwendung der Schichten als Elektroden für die Katheterablation wurde hierbei insbesondere der Frage nachgegangen, ob es überhaupt möglich ist, über eine dünne Schichtelektrode die für eine Ablation notwendige Leistung in Gewebe zu übertragen. Hierzu wurden Versuche zur Erzeugung von Läsionen in Fleisch durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß über eine Schichtelektrode, die in diesem Fall auf ein unflexibles Keramiksubstrat aufgebracht worden war, die für eine Katheterablation notwendige Leistung in Gewebe übertragen werden konnte und dort Läsionen erzeugt wurden.

Wesentliche Probleme, die einer technischen Realisierung der Schichtelektrode entgegen stehen, ergeben sich jedoch, wie die Ergebnisse weiter zeigten, aus den mechanischen und thermischen Belastungen, die auf Schichten auf Originalsubstraten (flexiblen Katheterschläuchen) bei einer Ablation wirken. So führen zum einen die mechanischen Belastungen beim Biegen des Katheterschlauchs zum Auftreten von Rissen in den Schichten. Zum anderen kommt es aufgrund der Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht- und Substratmaterial und der Rück erwärmung der Elektrode bei der Ablation zum Aufbau von thermisch induzierten Zugspannungen, die ebenfalls zur Rißbildung in den Schichten führen. Es konnte durch Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Schichten vor und nach Zugversuchen gezeigt werden, daß für die Funktionsfähigkeit einer Schichtelektrode nicht das Auftreten von Rissen entscheidend ist, sondern die Rißdichte und -konfiguration: Entstanden bei den Zugversuchen nur wenige Risse, die nicht zur vollständigen Abtrennung von Schichtbereichen führten, änderten sich ρ^* und die bei 500 kHz bestimmten Impedanzen nicht, das Einkoppeln von Leistung über eine solche Elektrode sollte somit weiterhin möglich sein. Führte die Entstehung von Rissen hingegen zur Abtrennung ganzer Schichtbereiche stieg sowohl ρ^* als auch die Impedanz an, was im Anwendungsfall eine Ablation unmöglich macht. Dies wurde auch im Experiment beobachtet: Bei Ablationsversuchen mit Schichten auf Katheterschläuchen führten Risse, die in diesem Fall

aufgrund der hohen thermisch induzierten Spannungen entstanden, zu einer Zerteilung der Schichtelektrode, was zu einem drastischen Anstieg der Impedanz führte. Eine Ablation über solche Elektroden war somit nicht möglich.

Im Hinblick auf die Beschichtung von Herzschrittmacherelektroden wurde zusätzlich zu den elektrischen Eigenschaften insbesondere die mechanische Stabilität der abgeschiedenen IrO_x -Schichten untersucht. Eine ausreichende mechanische Stabilität ist eine notwendige Voraussetzung für die Eignung der Schichten für diese Anwendung. Ein wesentliches Ergebnis der Untersuchungen war, daß sich bei der Abscheidung von IrO_x -Schichten ein steigender Sauerstoffanteil im Prozeßgasgemisch zwar positiv auf die gewünschte Schichttopographie auswirkt, gleichzeitig jedoch die mechanische Beständigkeit der Schichten sinkt. Als Ursache hierfür wird folgendes angesehen: Bei der Abscheidung von IrO_x kann eine Mischung aus dem stabilen kubischen Iridium und dem instabilen tetragonalen IrO_2 aufwachsen. Die zunehmende Strukturierung der Oberfläche mit steigendem Sauerstoffgehalt kann dadurch verursacht werden, daß die Wachstumsmechanismen dieser beiden Materialmodifikationen sich gegenseitig stören. Die Abnahme der mechanischen Stabilität der Schichten bei steigendem Sauerstoffanteil im Prozeßgasgemisch läßt sich ebenfalls durch eine Zunahme des Anteils an instabilem IrO_2 im Schichtmaterial erklären. Je höher der Anteil an IrO_2 im Schichtmaterial, desto geringer der Anteil an stabilem Iridium und desto geringer die mechanische Stabilität des Materials. Entsprechend dem Umkehrschluß aus diesem Ergebnis ließ sich feststellen, daß eine Abscheidung von stark strukturierten und gleichzeitig mechanisch stabilen IrO_x -Schichten nicht möglich ist.

Jedoch konnte im Rahmen der Arbeit für dieses Problem erfolgreich eine Lösung erarbeitet werden:

Durch die Abscheidung eines Zweilagensystems bestehend aus einer stark strukturierten, mechanisch stabilen TiN-Grundsicht und einer sehr dünnen, glatten IrO_x -Deckschicht gelang es, auf Schrittmacherelektroden ein Schichtsystem aufzubringen, das beide für eine weitere Verbesserung der Detektions- und Stimulationseigenschaften geforderten Eigenschaften, nämlich die starke Strukturierung der Oberfläche und die Elektroaktivität des Materials Iridiumoxid miteinander verbindet. Die Schichten erwiesen sich auch beim Durchlaufen von Tests, die in der Industrie zur Anwendung kommen, als mechanisch stabil. Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften von Elektroden, auf die solche Schichten aufgebracht wurden, zeigten außerdem, daß das erarbeitete Schichtsystem, wie gefordert, eine deutliche Senkung der Impedanz gegenüber unbeschichteten und weniger strukturierten Oberflächen bewirkt.

Zusammenfassend kann im Hinblick auf die beiden Anwendungen folgendes Fazit gezogen werden:

Die technische Realisierung einer PVD-Schichtelektrode für die Katheterablation ist als eher unwahrscheinlich anzusehen, da nicht nur noch weiterer hoher Entwicklungsaufwand auf der Materialseite notwendig ist, sondern darüber hinaus auch noch weiterführende Probleme, wie z.B. die Kontaktierung einer Schichtelektrode, zu lösen sind. Hier muß eher anderen Lösungen, wie beispielsweise der Anwendung leitfähiger Kunststoffe, der Vorzug gegeben werden. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen können jedoch als Grundlage für die Schichtweiterentwicklung für andere Anwendungen in der Elektrophysiologie, in denen keine oder nur geringe mechanische und thermische Belastungen wirksam sind, dienen. Hier ist beispielsweise an Anwendungen in der Biosensorik oder als Beschichtung für Elektroden, die bei elektrophysiologischen Untersuchungen des Gehirns verwendet werden, zu denken.

Im Hinblick auf den Einsatz der Schichten im Bereich der Stimulation des Herzens kann festgehalten werden, daß die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bereits erfolgreich in die Anwendung umgesetzt werden konnten. Elektrodenköpfe, auf welche das im Rahmen der Untersuchungen erarbeitete Schichtsystem aufgebracht worden war, wurden in klinischen Tests sehr positiv bewertet, wodurch das dargestellte große Potential dieses Schichtsystems unterstrichen wird.

9 Literatur

- [1] R. Thull: Naturwissenschaftliche Aspekte von Werkstoffen in der Medizin; Naturwissenschaften, vol. 81, p. 881-488, 1994.
- [2] M. Bosetti, A. Massé, E. Tobin, M. Canns: Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity; Biomaterials, vol. 23, p. 887-892, 2002.
- [3] D.P. Dowling, K. Donnelly, M.L. McDonnel, R. Eloy, M.N. Arnaud: Deposition of antibacterial silver coatings on polymeric substrates; Thin Solid Films, vol. 398-999, p. 602-606, 2001.
- [4] J. Gunn, D. Cumberland: Stent coating and local drug delivery; European Heart Journal, vol. 20, p. 1693-1700, 1999.
- [5] B. Lüderitz, M. Manz: Pharmacologic treatment of supraventricular tachycardia: The German experience, Am. J. Cardiol., vol. 70, p. 66A-74A, 1992.
- [6] Deutsche Zentralregister Herzschrittmacher GmbH, 35340 Gießen, <http://www.med.uni-giessen.de/technik/>
- [7] Roche Lexikon der Medizin, 4. Auflage, Verlag Urban & Fischer, München, 1999.
- [8] E. Hoffmann, G. Steinbeck: Katheterablation supraventrikulärer Tachykardien, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1996.
- [9] J. Vedel, R. Frank, G. Fontaine et al: Bloc auriculo-ventriculaire intrahisien définitif induit au cours d'une exploration endoventriculaire droite; Arch. Mal. Coeur, vol. 72, p. 107-112, 1979.
- [10] Pschyrembel® Klinisches Wörterbuch, 259. Auflage, Verlag Walter DeGruyter, 2001.
- [11] J.J. Gallagher, R.H. Svenson: Catheter technique for closed-chest ablation of the atrio-ventricular conduction system; N. Engl. J. Med., vol. 306, p. 194-200, 1982.
- [12] T. Lavergne, C. Sebag, J. Ollitrault, M.C. Iliou, J.Y. Le Heuzey, L. Guize: Ablation par courants de radiofréquence; aspects théoriques et techniques; Arch. Mal. Coeur, vol. 87, p. 1547-1553, 1994.
- [13] Produktblatt "Cerablate® plus Flutter", Firma Dr. Osypka GmbH.
- [14] A.E. Erdogan: Elektrochemische Potentiale während Hochfrequenz-Katheterablation von Herzrhythmusstörungen: In vitro und in vivo Experimente und erste klinische Erfahrungen; Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2000.
- [15] I. Elmquist, A. Senning: Implantable pacemaker for the heart. In: C.N. Smith (Ed.), Medical Electronics, Proceedings of the 2nd International Conference on Medical Electronics (June 1959, Paris), Iliffe, London, 1960.
- [16] Schrittmacher OP hat Jubiläum, Ärzte Zeitung, 4. Oktober 2001.
- [17] European Market for Cardiac Rhythm Management, Frost&Sullivan Consulting, Report No. 3777, März 2001.
- [18] D.C. Admundson, W. McArthur, M. Mosharrafe: The Porous Endocardial Electrode; PACE, vol. 2, p. 40-50, 1979.
- [19] M.S. Hirshorn, L.K. Holley, M. Skalsky, C.R. Howlett, E. Musgrove: Characteristics of Advanced Porous an Textured Surface Pacemaker Electrodes; PACE, vol. 6, p. 525-536, 1983.
- [20] R. Charles, H. Mond, A. Wilson, C. Makin, S. Vella, R. Cowling, A. McMichael, M. Skalsky: A Multicenter Study of the Laserdish Electrode; Proceedings of the 8th World Symposium on Cardiac Pacing and Electrophysiology, Jerusalem, p. 9-13, 1987.
- [21] A. Bolz: Die Bedeutung der Phasengrenze zwischen alloplastischen Festkörpern und biologischen Geweben für die Elektrostimulation, Fachverlag Schiele&Schön, Berlin 1995.

- [22] B.A. Movchan, A.V. Demchishin: Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium dioxide; *Fiz. Metal. Metalloved*, vol. 28, p. 653-660, 1969.
- [23] J.A. Thornton: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings; *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, p. 666-670, 1974.
- [24] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy: Revised structure zone model for thin film physical structure; *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 2, p. 500-503, 1984.
- [25] H. Jehn: Keimbildung und Wachstum dünner Schichten; in: H. Fischmeister, H. Jehn (ed.): *Hartstoffschichten zur Verschleißminderung*, DGM Informationsgesellschaft Verlag, p. 45-70, 1987.
- [26] G. Carter: Preferred orientation in thin film growth - the survival of the fastest model; *Vacuum*, vol. 56, p. 87-93, 2000.
- [27] J. A. Thornton: The microstructure of sputter-deposited coatings; *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, no. 6, p. 6059-3065, 1986.
- [28] H.A. Jehn, S. Hofmann, V.-E. Rückborn, W.-D. Münz: Morphology and properties of sputtered (Ti,Al)N layers on high speed steel substrates as a function of deposition temperature and sputtering atmosphere; *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, no. 6, p. 2701-2705, 1986.
- [29] G. Kleer, E. Schäffer, M. Bodmann, J. Kraft, Y. Qiang, H. Haberland: *Hartstoffschichten für das Pressen und Prägen von Gläsern bei hohen Temperaturen*; *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, vol. 29, p. 545-554, 1998.
- [30] H. Frey, G. Kienel (Hrsg): *Dünnschichttechnologie*, VDI-Verlag, 1987.
- [31] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: *Solid State Physics*; International Edition, Saunders College Publishing, 1981.
- [32] M. Ohring: *The Materials Science of Thin Films*; Academic Press Inc., 1991.
- [33] L.I. Maissel, R. Glang: *Handbook of Thin Film Technology*; McGraw-Hill Book Company, 1983.
- [34] M. Bodmann: *Herstellung und Untersuchung von Bornitridschichten für die Glasheißformgebung*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1997.
- [35] PEBOX, *Tableau des caractéristiques*, Fa. Elf Atochem.
- [36] R.W. Burger, L.J. Gerenser: *Understanding the Formation and Properties of Metal/Polymer Interfaces via Spectroscopic Studies of Chemical Bonding*; Society of Vacuum Coaters, 34th Annual Technical Conference Proceedings, p.162-168, 1991.
- [37] G. Kienel (Hrsg): *Vakuumbeschichtung, Band 3 "Anlagenautomatisierung: Meß- und Analysetechnik"*, VDI-Verlag Düsseldorf, 1994.
- [38] L.B. Valdes: Resistivity measurements on Germanium for Transistors; *Proceedings of the IRE*, vol. 42, p. 420-427, 1954.
- [39] D.R. Zrudsky, H.D. Bush, J.R. Fassett: Four point sheet resistivity techniques; *The review of scientific instruments*, vol. 37, no. 7, p. 885-890, 1966.
- [40] L.J. van der Pauw: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape; *Philips Res. Repts*, vol. 13, no 1, p. 1-9, 1958.
- [41] M. Avrekh, O.R. Monteiro, I.G. Brown: Electrical resistivity of vacuum-arc-deposited platinum thin films; *Appl. Surf. Sci.*, vol. 158, p. 217-222, 2000.
- [42] H. Hoffmann, G. Fischer: Electrical conductivity in thin and very thin platinum films; *Thin Solid Films*, vol. 36, p. 25-28, 1976.
- [43] G. Kienel, H. Oechsner: Ionenerstäubung von Festkörpern; In: G. Kienel, K. Röhl (Hrsg.): *Vakuumbeschichtung, Band 2 „Verfahren und Anlagen“*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995.
- [44] V.I. Shulga: Sputtering of platinum by argon ions: A simulation study; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 174, p. 423-432, 2001.
- [45] D.R. McKenzie, D.A. Muller, B.A. Pailthorpe: Compressive-Stress-Induced Formation of Thin-Film Tetradral Amorphous Carbon; *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, p. 773, 1991.

- [46] P.J. Martin, R.P. Netterfield, T.J. Kinder, A. Bendavid: Optical properties and stress of ion-assisted aluminum nitride films; *Appl. Opt.*, vol. 31, no. 31, p. 6734-3740, 1992.
- [47] F.M D'Heurle, J.M.E. Harper: Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering; *Thin Solid Films*, vol. 171, p. 81-92, 1989.
- [48] C.A. Dawis: A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment; *Thin Solid Film*, vol. 226, p. 30-34, 1993.
- [49] J.-E. Sundgren: Structure and Properties of TiN-Coatings; *Thin Solid Films*, vol. 128, p. 21-44, 1985.
- [50] T.P. Thorpe, S.B. Qadri, S.A. Wolf, J.H. Claassen: Electrical and optical properties of sputtered TiN_x films as a function of substrate deposition temperature; *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 19, p. 1239-1241, 1986.
- [51] G. Dearnaley, R. Saini: Ion-assisted coatings for tribological and electrical applications; *Surface and Coatings Technology*, vol. 43/44, p. 779-789, 1990.
- [52] T.P. Thorpe, W.T. Elam, A. Morrish: Correlation of microstructure and composition of sputtered titanium nitride films with electrical and optical properties; *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 5., no 4, p. 1652-1654, 1987.
- [53] L.-J. Meng, A. Azevedo, M.P. dos Santos: Deposition and properties of titanium nitride films produced by dc reactive magnetron sputtering; *Vacuum*, vol. 46, no. 3, p. 233-239, 1995.
- [54] A.M. Narsale, Y. P. Ali, C. Kothari: Electrical properties of TiN_x films on p-silicon substrates obtained by reactive ion beam assisted deposition technique; *J. Mat. Sci. Lett.*, vol. 17, p. 637-639, 1998.
- [55] N.Y. Kim, Y.B. Son, J.H. Oh, C.K. Hwangbo, M.C. Park: TiN_x layers as an antireflection and antistatic coatings for displays; *Surface and Coatings Technology*, vol. 128-129, p. 156-160, 2000.
- [56] B.O. Johansson, J.-E. Sungren, J.E. Greene, A. Rockett, S.A. Barnett: Growth and properties of single crystal TiN films deposited by reactive magnetron sputtering; *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 3., no. 2, 1985.
- [57] H. Dong, T. Bell: State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties; *Surface and Coatings Technology*, vol. 111, p. 29-40, 1999.
- [58] M. Riestler, S. Bärwulf, E. Lugschneider, H. Hilgers: Morphology of sputtered titanium nitride thin films on thermoplastic polymers; *Surface and Coatings Technology*, vol. 116-119, p. 1001-1005, 1999.
- [59] V.N. Zhitmorsky, I. Grimberg, M.C. Joseph, R.L. Boxman, B.Z. Weiss, A. Matthews, S. Goldsmith: Vacuum arc deposition of metal/ceramic coatings on polymer substrates, *Surface and Coatings Technology*, vol. 108-109, p. 160-165, 1998.
- [60] H. Hilgers: Metallisieren von Kunststoffen für die Entwicklung eines Reinraumbehälters. Abschlußbericht für das BMBF zum Projekt Nr. 13N6462, 1998.
- [61] F. Burmeister, E. Schäffer, G. Kleer, W. Döll, B. Bläsi, A. Gombert: Tailoring the surface morphology of PVD-TiAlN-films and their utilization in hot embossing processes for optical applications; *Proceedings of the International Congress on Advanced Materials and Processes, Materials Week, München, 2001.*
- [62] G. Paritosh, D.J. Srolovitz, C.C. Battaile, X. Li, J.E. Butler: Simulation of faceted film growth in two-dimensions: Microstructure, morphology and texture; *Acta mater.*, vol. 47, no. 7, p. 2269-2281, 1999.
- [63] *Comprehensive inorganic chemistry*, 1st Edition, Pergamon Press, 1973.
- [64] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Band 7b1 "Kristallstrukturen anorganische Verbindungen", Springer Verlag, Berlin, 1975.
- [65] *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 19, 4th Edition, John Wiley&Sons, 1996.
- [66] Persönliche Mitteilung, Dipl.-Ing. (FH) M. Bentke, ehemals Firma Dr. Osypka GmbH.

- [67] A. Rouzaud, E. Barbier, J. Ernoult, E. Quesnel: A method for elastic modulus measurements of magnetron sputtered thin films dedicated to mechanical applications; *Thin Solid Films*, vol. 270, p. 270-274, 1995.
- [68] H. Holleck: Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißmindernde Hartstoffschichten; in: H. Fischmeister, H. Jehn (ed.): *Hartstoffschichten zur Verschleißminderung*, DGM Informationsgesellschaft Verlag, p. 45-70, 1987.
- [69] E. Schäffer: Herstellung von Schichten aus dem (Ti,Al)N-System und Untersuchung von deren Verhalten unter den Bedingungen der Glasheizformgebung, Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau, Mai 1997.
- [70] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger: Datensammlung zu Hartstoffeigenschaften; *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.*, vol. 28, p. 59-76, 1997.
- [71] D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin, 1967.
- [72] R.G. Munro: Material properties of a sintered α -SiC; *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 26, no. 5, p. 1195-1203, 1997.
- [73] S. Hampshire: "Engineering properties of Nitrides" in *Engineered Materials Handbook*, vol. 4, p. 812-820, published by ASM International 1991.
- [74] D. Gerlich, S.L. Dole, G.A. Slack: Elastic properties of Aluminum Nitride; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 47, no. 5, p. 427-441, 1986.
- [75] *Materialien, Technische Daten*, Hrsgb: Firma Goodfellow GmbH, 2003.
- [76] Y.L. Su, S.H. Yao, C.S. Wei, C.T. Wu: Evaluation on the tension and fatigue behavior of various PVD coated materials; *Thin Solid Films*, vol. 322, p. 218-224, 1998.
- [77] Y.L. Su, S.H. Yao, C.S. Wei, W.H. Kao, C.T. Wu: Influence of single- and multilayer TiN films on the axial tension and fatigue performance of AISI 1045 steel; *Thin Solid Films*, vol. 338, p.177-184, 1999.
- [78] M.H. Shiao, F.S. Shieu: Interfacial mechanical properties and fracture morphology of TiN-coated steel wire upon tensile loading; *Thin Solid Films*, vol. 358, p. 159-165, 2000.
- [79] G. Jäger, I. Endler, M. Heilmeyer, K. Bartsch, A. Leonhardt: A new method determining strength and fracture toughness of thin hard coatings; *Thin Solid Films*, vol. 377-378, pp. 382-388, 2000.
- [80] Persönliche Mitteilung Dr. Ralf Westerheide, Fraunhofer-IWM.
- [81] DIN 53 455 "Prüfung von Kunststoffen im Zugversuch"
- [82] M. Roth: Experimentelle Untersuchungen zur Zugfestigkeit von polymeren Werkstoffen, Diplomarbeit, Fachhochschule Offenburg, 1992.
- [83] D. Müller, E. Fromm: Mechanical properties and adhesion strength of TiN and Al coatings on HSS, steel, aluminium and copper, characterized by four testing methods; *Thin Solid Films*, vol. 270, p. 411-416, 1995.
- [84] F.M. D'Heurle, J.M.E. Harper: Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering; *Thin Solid Films*, vol. 171, p. 81-92, 1989.
- [85] H. Windischmann: Intrinsic stress in sputtered thin films; *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 9, no. 4, p. 2431-2435, 1984.
- [86] J.A. Thornton, D.W. Hofmann: Internal stresses in amorphous silicon films deposited by cylindrical magnetron sputtering using Ne, Ar, Kr, Xe and Ar+H₂; *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2, p. 203-206, 1981.
- [87] J.A. Thornton, D.W. Hofmann: The influence of discharge current in the intrinsic stress in Mo films deposited using cylindrical and planar magnetron sputtering sources; *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 3, no. 3, p. 576-579, 1985.
- [88] D.W. Hofmann: Perspective on stresses in magnetron-sputtered thin films; *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 12, no. 4, p. 953-961, 1994.
- [89] E. Schäffer, G. Kleer: Effects of elevated temperatures and oxidation on residual stresses in (Ti,Al)N coatings; *Adv. Eng. Mat.*, vol. 2, no. 12, p. 807-811, 2000.

- [90] E. Schäffer, G. Kleer, Mechanical behaviour of (Ti,Al)N coatings exposed to elevated temperatures and an oxidative environment; *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, p. 215-219, 2000.
- [91] F. Vaz, L. Rebouta, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, E. Schäffer, G. Kleer, M. Bodmann: Residual stress states in sputtered $Ti_{1-x}Si_xN_y$ films; *Thin Solid Films*, vol. 402, p. 195-202, 2002.
- [92] G.G. Stoney: The tension of metallized films deposited by electrolysis; *Proc. Roy. Soc. A*, vol. 82, p. 172-175, 1909.
- [93] A. Klett, R. Freudenstein, M.F. Plass, W. Kulitsch: Stress of c-BN films: a parameter investigation; *Surface Coatings Technology*, vol. 116-119, p. 86-92, 1999.
- [94] H.-G. Boyen, N. Deyneka, P. Ziemann, F. Banhart: Ion beam assisted growth of c-BN films on top of c-BN substrates –a HRTEM study; *Diamond and related materials*, vol. 11, p. 38-42, 2002.
- [95] T.L. Anderson: *Fracture Mechanics, Fundamental and Applications*; CRC Press, 1991.
- [96] E. Sommer: *Mechanisches Verhalten von Mikrobautteilen und Systemen, Vorlesungsskript*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Sommersemester 1993.
- [97] K.Y. Lam, S.P. Phua, B. Cotterell: Multiple cracks interaction effects in brittle materials; *Mech. Res. Comm.*, vol. 18, no. 4, p.213-219, 1991.
- [98] H. Tada, G.R. Irwin, P.C. Paris: *The Stress analysis of Cracks Handbook*, 2. Auflage, Del Research Corporation, 1985.
- [99] L. Hodulak, G. Klein: *Spannungsanalyse von Mehrfachrissen*; Wissenschaftlicher Bericht W74/7, Fraunhofer-Institut für Festkörpermechanik Freiburg, 1974.
- [100] H. Kordisch, E. Sommer: *Experimentelle Untersuchungen zur sicherheitstechnischen Beurteilung von Mehrfachrissen, Abschlußbericht des Forschungsvorhabens So 104/8 (6) der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Schwerpunkt "Mechanik und Stoffverhalten bei Bruchvorgängen*, 1982.
- [101] A. Chudnovsky, M. Kachanov: Interaction of a crack with a field of microcracks; *Lett. Appl. Engng. Sci.*, vol. 21, no. 8, p. 1009-1018, 1983.
- [102] M. Kachanov: Elastic solids with many cracks, a simple method of analysis; *Int. J. Solids Structures*, vol. 23, no. 1, p. 23-43, 1987.
- [103] R. Jones, D. Peng, S. Pitt: Assessment of multiple flat elliptical cracks with interactions; *Theor. Appl. Fract. Mech.*, vol. 38, p. 281-291, 2002.
- [104] D.K.L. Tsang, S.O. Oyadiji, A.Y. Leung: Multiple penny-shaped cracks interaction in a finite body and their effect on stress intensity factor; *Eng. Frac. Mech.*, vol. 70, p. 2199-2214, 2003.
- [105] Y.P. Li, L.G. Tham, Y.H. Wang, Y. Tsui: A modified Kachanoc method for analysis of solids with multiple cracks; *Eng. Frac. Mech.*, vol. 70, p. 1115-1129, 2003.
- [106] O. Morgenstern, I.M. Sokolov, A. Blumen: Statistical model for surface fracture; *Europhysics Letters*, vol. 22, no. 7, p. 487-492, 1993
- [107] O. Morgenstern, I.M. Sokolov, A. Blumen: Analysis of a one-dimensional fracture model; *J. Phys. A, Math, Gen.*, vol 26, p. 4521-4537, 1993.
- [108] T. Hornig, I.M. Sokolov, A. Blumen: Patterns and scaling in surface fragmentation processes; *Physical Review E*, vol. 54, no. 4, p. 4293-4298, 1996.
- [109] U.A. Handge, Y. Leterrier, J.-A. Manson, I. M. Sokolov, A. Blumen: An analysis of disorder in thin silicon oxide coatings; *Europhys. Lett.*, vol. 48, no. 3, p. 280-285, 1999.
- [110] Ch. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel: *Physik*, 16. Auflage Springer-Berlag, Berlin, 1992
- [111] DIN 58 840
- [112] W. Geistert, A. Kitschmann: Value of measurement of more than one temperature per RF circuit in an ablation procedure, 3rd International Symposium on Pacing Leads, p. 687-695, 1997.
- [113] I. Wadsworth, I.J. Smith, L.A. Donohue, W.-D. Münz: Thermal Stability and oxidation resistance of TiAlN/CrN multilayer coatings; *Surface and Soatings Technol.*, vol. 94-95, p. 315-321, 1997.

- [114] M. Nordin, M. Herranen, S. Hogmark: Influence of the lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings; *Thin Solid Films*, vol. 348 , p.202-209, 1999.
- [115] M. Hock, E. Schäffer, W. Döll, G. Kleer: Composite coating materials for the moulding of diffractive and refractive optical components of inorganic glasses; *Surface and Coatings Technology*, vol. 163-164, p. 689-694, 2003.
- [116] V. Schibgilla, I. Kuhn, B. Diem, K. Bachmann: Klinische Erfahrungen mit Titanium-Nitrid beschichteten Elektroden; *Herzschrittmacher*, vol. 16, no. 4, p. 136-142, 1996.
- [117] Leybold Inficon XTM/2 Deposition Monitor Manual, Section 5 Calibration & Measurement, 1993.

10 Anhang

10.1 Schichtdickenbestimmung

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes von Schichten (vgl. Abschnitt 5.1) ist die Kenntnis der Schichtdicke notwendig. Im folgenden werden die Vorgehensweise und die Verfahren vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der Schichtdicke angewandt wurden.

Während der Schichtabscheidung wurde die Massenbelegungsrate in situ mit einem Schwingquarz (Leybold Inficon Sputtering Crystal Sensor) überwacht. Bei einem Schwingquarzmeßsystem wird ein Quarzkristall durch eine angelegte Wechselspannung in Schwingung versetzt. Die Resonanzfrequenz des Systems reagiert sehr sensibel auf Änderungen der Massenbelegung des Quarzes. Wird der Quarz während einer Beschichtung ebenfalls beschichtet läßt sich aus der Änderung der Resonanzfrequenz die Massenbelegung des Quarzes und unter "Benutzung" der Dichte, der elastischen Konstanten und des sogenannten Tooling-Faktor, durch den die räumliche Abweichung zwischen Substrat und Sensor berücksichtigt wird, die Dicke der abgeschiedenen Schichten bestimmen³⁴. Bei den modernen Meßsystemen, wie das verwendete System der Firma Leybold Inficon, können Dichte, elastische Konstanten (diese gehen als sog. "Z-Faktor" ein) und der Toolingfaktor für die verschiedenen Materialien ins Meßgerät einprogrammiert werden, die Abscheiderate und die momentane Schichtdicke werden dann während der Beschichtung direkt auf dem Display des Meßgerätes angezeigt.

Im allgemeinen sind weder die Dichte des Schichtmaterials, noch die elastischen Konstanten, also der "Z-Faktor" genau bekannt, da sie normalerweise von den Werten für das Bulkmaterial abweichen. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden, wie es vom Hersteller des Schwingquarzmeßsystems empfohlen wird [117], die Werte für das Bulkmaterial verwendet [117] und folgendermaßen vorgegangen:

Zu Beginn jeder Versuchsreihe, d.h. für jede Parametereinstellung, wurden dicke Schichten (Schichtdicke: 0,5 bis 1 μm) auf Siliciumsubstrate abgeschieden und die Schichtdicke mit Hilfe des Schwingquarzes bestimmt. Hierbei wurde jeweils ein Toolingfaktors von 100% vorgegeben, das heißt es wurde in erster Näherung angenommen, daß Substratort und Schwingquarزتort gleich

³⁴ Detaillierte Beschreibungen dieser Meßmethode finden sich in [30] und [117].

sind. Da dies nicht der Fall ist und, wie bereits erwähnt, Dichte und elastische Konstanten des Schichtmaterials von denen des Bulkmaterials abweichen können, weicht die vom Schwingquarzmeßgerät angegebene Schichtdicke von der tatsächlichen Dicke ebenfalls ab. Deshalb wurde an diesen Schichten die Schichtdicke zusätzlich mikrinterferometrisch bzw. mit Hilfe eines Tastschnittmeßgerätes ermittelt. Die beiden Verfahren sind nachfolgend beschrieben. Danach wurde der "tatsächliche" Toolingfaktor mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmt.

$$\text{Tooling}(\%) = \text{TF}_i \cdot \frac{T_M}{T_x}$$

mit T_M : gemessene Schichtdicke

T_x : vom Schwingquarzsteuerungsgerät angegebene Schichtdicke

TF_i : Toolingfaktor, mit dem T_x bestimmt wurde.

Dieses Verfahren wurde iterativ so lange durchgeführt, bis die vom Schwingquarzmeßsystem angegebene Schichtdicke mit der Schichtdicke übereinstimmte, die mit den anderen Verfahren bestimmt wurde. Für die weiteren Versuche konnte dann unter der Verwendung der Bulkwerte und des so bestimmten Toolingfaktors die tatsächliche Schichtdicke mit Hilfe des Schwingquarzes direkt ermittelt werden.

Für ausreichend stark reflektierende Schichten, wie Platin- oder TiN-Schichten, auf einem ebenen, ebenfalls reflektierenden Substrat läßt sich die Schichtdicke durch interferometrische Messungen ermitteln. Das Prinzip beruht auf der Höhenvermessung einer Stufe zwischen Schicht- und Substratoberfläche. Gemessen wird der Gangunterschied zwischen zwei kohärenten Lichtwellen, von denen die eine an der Schicht und die andere am Substrat reflektiert wird. Zur Erzeugung der Stufe wurden die polierten Siliciumsubstrate, die als Referenzsubstrate dienten, während der Beschichtung lokal abgedeckt, so daß Bereiche des Substrates nicht beschichtet wurden. Für die Messung der Höhen solcher Stufen wurde ein Interferenzmikroskop nach dem Linnik-Michelson-Prinzip (Fabrikat Carl Zeiss-Optron) eingesetzt, das durch einen rechnergesteuerten piezoelektrischen Phasenschieber zu einem Phaseninterferometer erweitert ist. Eine genaue Beschreibung der Funktionsweise dieses Phaseninterferometers findet sich in [21]. Die Stufenhöhe wurde bei jeder Probe an verschiedenen Stellen der Proben gemessen und aus den erhaltenen Werten der Mittelwert bestimmt

Ferner wurden die Höhen der präparierten Stufen zwischen Schicht und Substrat mit Hilfe eines "Hommeltester" vom Typ TK 8000 der Firma Hommelwerke durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein Tastschnittmeßgerät, das für Rauheitsmessungen eingesetzt wird. Bei dieser Messung wird eine Diamantspitze (Radius: 2 μm , Öffnungswinkel: 60°) in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht und mit definierter Geschwindigkeit über die Oberfläche der zu messenden Probe gefahren. Die Bewegungen des Indenters in z-Richtung, die durch "Höhen" und "Täler" verursacht werden, also auch die Höhe der präparierten Stufe, werden erfaßt und elektronisch ausgewertet. Dieses Verfahren eignet sich allerdings nur für Stufenhöhen $> 0,5\mu\text{m}$, weshalb, wie bereits oben erwähnt, Schichten mit Dicken im Bereich von 0,5-1 μm abgeschieden und zur Bestimmung des Toolingfaktors herangezogen wurden.

Zur Messung der Stufenhöhe wurden jeweils drei bis fünf Schnitte senkrecht zur Stufe abgetastet und die Höhe der Stufe, die der Schichtdicke entspricht, mit Hilfe der Auswertesoftware bestimmt. Aus den so erhaltenen Werten wurde dann der Mittelwert bestimmt.

Die Ergebnisse der Messungen mittels Interferometrie und mittels Tastschnittverfahrens stimmten normalerweise gut überein. Lediglich bei stark verwölbten Proben³⁵ gab es Abweichungen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Mikrointerferometer eine Lateralauflösung von ca. 1 μm liefert, was bei der Vermessung von stark verwölbten zu einer Verzerrung der Stufe führt, die Auswertung somit unmöglich ist. In diesem Falle wurden nur die Ergebnisse der Tastschnittmessungen für die Bestimmung des Toolingfaktors verwendet.

Zur genaueren Abschätzung des bei der Messung auftretenden Fehlers wurde für einige Proben die Stufenhöhe an 20 bis 30 Stellen sowohl mikrointerferometrisch als auch mit Hilfe des Tastschnittmeßgeräts gemessen und der Mittelwert und die Standardabweichung der erhaltenen Werte berechnet. Sowohl für die Platin-, als auch für die TiN-Schichten lagen die relativen Abweichungen bei ca. 10%.

³⁵ Gerade in Schichten, die im Ionenstrahlverfahren abgeschieden werden, sind häufig hohe Spannungen wirksam, die zu einer starken Verwölbung der verwendeten dünnen Substrate führen können.

10.2 Fehlerbetrachtung zur 4-Punkt-Meßmethode

In diesem Abschnitt sollen die Faktoren genauer betrachtet werden, die bei der Bestimmung des spezifischen Flächenwiderstandes von dünnen Schichten mit der angewandten 4-Punkt-Meßmethode (vgl. Abschnitt 5.1) die Meßwerte beeinflussen können. Zur Ermittlung dieser Einflußfaktoren und der Abschätzung ihrer Größe wurden umfangreiche Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse hier zusammengefaßt sind.

Wie in Abschnitt 5.1 dargestellt, werden bei der 4-Punkt-Meßmethode vier Metallstifte auf eine beschichtete Probe (leitende Schicht, nichtleitendes Substrat) aufgesetzt (vgl. Abbildung 10), durch zwei der Stifte wird ein kleiner Meßstrom geleitet und über die beiden anderen Stifte die Spannung abgegriffen. Aus der Gleichung

$$\rho_g = \frac{R_g \cdot d \cdot b}{L},$$

wobei d die Dicke der Schicht, b und L die Abstände der Metallstifte sind und

$$R_g = g \cdot \frac{U}{I}$$

gilt, läßt sich dann bei Kenntnis des Geometriefaktors g der spezifische Flächenwiderstand der Probe bestimmen.

Folgende Einflußfaktoren können bei der Ermittlung von ρ , bzw. im hier vorliegenden Fall von ρ^* zu Fehler führen:

- vom Stromgeber verursachte Schwankungen des vorgegebenen Meßstroms
- Fehler bei der Messung der Spannung durch die Ungenauigkeit des Meßgeräts
- zusätzliche Übergangswiderstände durch schlechten elektrischen Kontakt zwischen Meßspitzen und Probenoberfläche
- Schwankungen im Geometriefaktor, verursacht durch Schwankungen in der Probengeometrie
- Randeffekte durch Positionsänderungen beim Aufsetzen der Meßspitzen
- Temperaturänderungen, die sowohl die Genauigkeit der Meßgeräte beeinflussen, als auch den thermischen Anteil der Leitfähigkeit

- Schwankungen des Abstands der Meßspitzen
- Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicke.

Im folgenden werden diese Faktoren im einzelnen betrachtet und ihren Einfluß den Fehler bei der Ermittlung von ρ^* abgeschätzt.

Fehler aufgrund von Schwankungen des vorgegebenen Meßstroms, ΔI :

Der Meßstrom wurde mit Hilfe eines Präzisionsstromgebers (Digistant Typ 6426, Firma Burster Präzisionsmeßtechnik) vorgegeben, wobei der relative Fehler laut Herstellerangaben bei 0,02% liegt. (Diese Fehlergrenze wird nach einer Aufwärmzeit von 4 Stunden erreicht, weshalb das Gerät ungefähr 5-6 Stunden vor Beginn der Messungen eingeschaltet wurde).

Fehler bei der Messung der Spannung, ΔU :

Laut Herstellerangaben liegt die Genauigkeit des verwendeten Digital-Multimeters bei 0,02 mV. Für die sehr gut leitenden Platinschichten (Abscheidung bei Depositionsenergien von 700-800 eV), für die bei einem vorgegebenen Meßstrom von 10 mA nur geringe Spannungen im Bereich von 3 mV gemessen wurden, entspricht dies einem relativen Fehler von 0,6%. Für die etwas schlechter leitenden TiN-Schichten ist der relative Fehler entsprechend kleiner.

Fehler durch Übergangswiderstände durch schlechten Kontakt zwischen Meßspitzen und Probenoberfläche:

Ein schlechter Kontakt zwischen den Meßspitzen und der Oberfläche der zu untersuchenden Probe kann zum einen durch die Bildung einer Oxidschicht an der Oberfläche der Meßspitzen bzw. der Probe verursacht werden, zum anderen durch ungleichmäßiges Andrücken der Meßspitzen. Die Bildung von Oxidschichten an den Meßspitzen ist höchst unwahrscheinlich, da Platin als Material für die Spitzen verwendet wurde. Ebenfalls kann vorausgesetzt werden, daß die untersuchten Platinschichten keine Oxidschicht bilden. Auch TiN neigt nicht zur Ausbildung einer Passivierungsschicht, wie dies z.B. von Titan bekannt ist [1], so daß Änderungen des elektrischen Kontakts zwischen Meßspitzen und Probenoberfläche aufgrund der Ausbildung von Oxidschichten vernachlässigt werden können.

Um den Fehler, der durch unterschiedliches Andrücken der Meßspitzen von Messung zu Messung verursacht wird, abzuschätzen, wurden für einige Proben die Meßspitzen 10-20 mal in Folge immer neu aufgesetzt und bei einem vorgegebenen Meßstrom die Spannung gemessen. Es

zeigte sich, daß die Spannungswerte sehr gut reproduziert wurden, die Abweichungen lagen immer unter 1%. Die Schwankungen beim Andrücken der Meßspitzen von Messung zu Messung sind somit sehr klein. In Abbildung 59 sind die gemessenen Spannungswerte für 10 Messungen an einer Platinschicht mit einem vorgegebenen Meßstrom von 10 mA als Beispiel dargestellt. Die in der Grafik angegebenen Fehler entsprechen in diesem Fall den Fehlern, die durch die Ungenauigkeit des Meßgeräts bei der Messung der Spannung auftreten (s.o.).

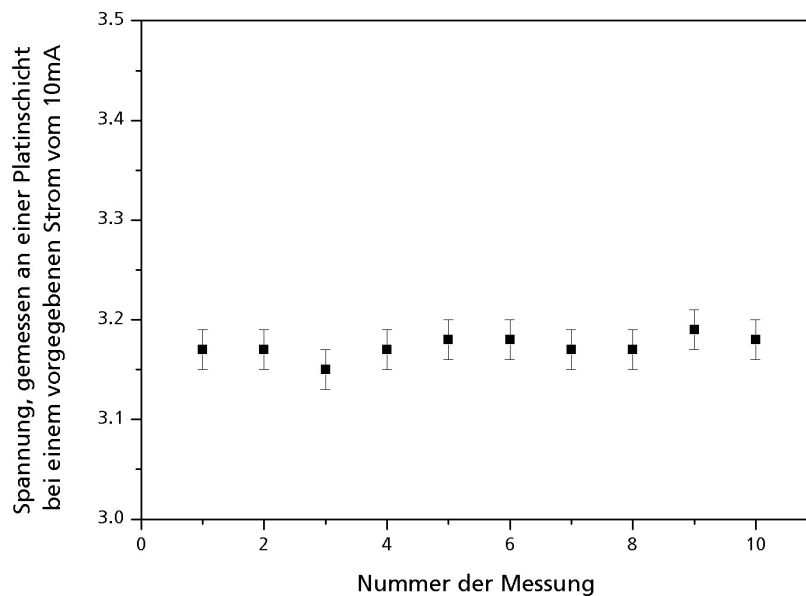


Abbildung 59 Spannungswerte, bestimmt an einer Platinschicht bei einem vorgegebenen Meßstrom von 10 mA. Die Meßspitzen wurden vor jeder Messung neu auf die Probenoberfläche aufgesetzt.

Schwankung des Geometriefaktors, Δg :

Wie in Abschnitt 5.1 dargestellt, ist der Faktor g von der Geometrie der zu untersuchenden Probe, genauer vom Verhältnis zwischen Abstand der Meßspitzen und Breite bzw. Länge der Probe, abhängig. Für die hier verwendeten Meß- und Substratgeometrien ist dieser Faktor nicht bekannt. Um abzuschätzen, wie groß der Einfluß von Schwankungen in der Substratgeometrie auf die Leitfähigkeit der untersuchten Schichten ist, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Für eine Probe der Länge L und der Breite b wurde R_g bestimmt. Dann wurden sukzessive Stücke der Probe abgeschnitten, also die Probenlänge verkürzt, und jeweils R_g bestimmt. In Abbildung 60 sind die Werte für R_g in Abhängigkeit von der Probenlänge für eine TiN beschichtete Probe dargestellt.

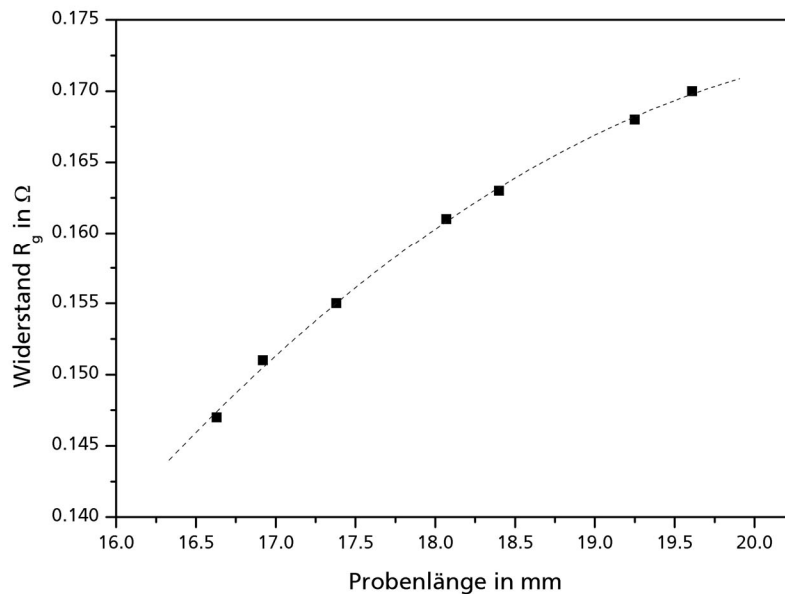


Abbildung 60 Widerstand R_g einer TiN-Schicht in Abhängigkeit von der Probenlänge

Ferner wurden jeweils Länge und Breite der für die Beschichtung verwendeten Probesubstrate, für die eine Fläche von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ vorgegeben war, mit Hilfe eines Meßmikroskops gemessen und Mittelwerte und Standardabweichungen bestimmt. Es wurden eine mittlere Breite $\bar{b} = (19,81 \pm 0,06) \text{ mm}$ und eine mittlere Länge $\bar{L} = (20,09 \pm 0,67) \text{ mm}$ ermittelt. Dies entspricht einer relativen Abweichung von 0,3% für die Breite und 3% für die Länge.³⁶

Für die Probenfläche ergibt sich damit nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ein relativer Fehler von 3%.

Der Einfluß der auftretenden 3%-igen Schwankungen der Probenlänge bzw. der Probenfläche auf die Leitfähigkeit läßt sich folgendermaßen abschätzen: Die in Abbildung 60 dargestellte Abhängigkeit von R_g von der Probenlänge läßt sich gut durch die folgende Funktion, die ebenfalls in Abbildung 60 dargestellt ist, beschreiben:

$$f(x) = A + B_1x + B_2x^2 \quad (x = \text{Probenlänge}), \text{ mit}$$

$$A = -0,36, B_1 = 0,05, B_2 = -0,001.$$

³⁶ Die Abweichung der Länge ist deutlich größer als die Abweichung für die Probenbreite. Dies ist dadurch verursacht, daß die Proben aus 110 mm langen und 20 mm breiten spritzgegossenen Proben geschnitten wurden, die Breite also bereits im Spritzgießprozeß festgelegt wurde, wohingegen die Probenlänge durch das Schneiden variierte.

Daraus lassen sich die folgenden, in Tabelle 8 aufgelisteten Werte für R_g berechnen:

Tabelle 8 Aus den in Abbildung 60 dargestellten Meßwerten rechnerisch bestimmte Werte für den Widerstand einer mit TiN-beschichteten Probe, deren Länge der mittleren Probenlänge entspricht.

Probenlänge in mm	R_g in Ω
20,09	0,173
20,09+0,67 (+3%)	0,175
20,09-0,67 (-3%)	0,171

Daraus ergibt sich eine relative Änderung von $\pm 1,2\%$ für den Geometriefaktor bei der vorliegenden relativen Änderung der Probenlänge, bzw. der Probenfläche um 3%.

Randeffekte:

Bei der Durchführung der Messung wurden die Meßspitzen zentral auf die Probe aufgesetzt. Zur Abschätzung des Fehlers, der durch "nicht-zentrales" Aufsetzen der Meßspitzen verursacht wird, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Meßspitzen gezielt an unterschiedlichen Positionen aufgesetzt wurden. Die Aufsetzpositionen sind in Abbildung 61 schematisch dargestellt.

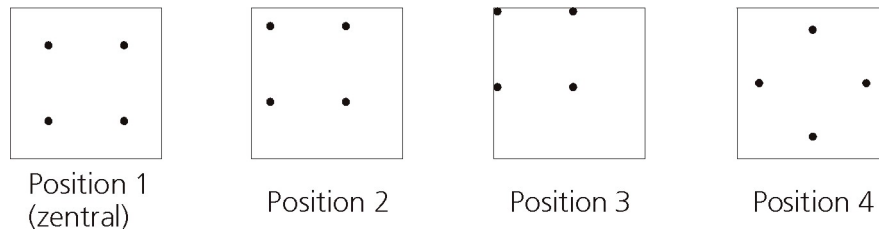


Abbildung 61 Schematische Darstellung der Aufsetzpositionen bei der 4-Punkt-Messung

Die Messung der Spannungen bei einem vorgegebenen Meßstrom von 10 mA zeigten, daß der Fehler, der durch Aufsetzpositionen, die nicht in der Mitte der Probe, sondern am Rand liegen, im Bereich der Genauigkeit des Meßgerätes ($\pm 0,02$ mV) liegt. Daraus läßt sich schließen, daß die kleinen Abweichungen von der Mittelposition, die bei der Meßprozedur evtl. auftreten können vernachlässigbar klein sind.

Fehler durch Temperaturänderungen

Schwankungen der Umgebungstemperatur während der Messung können zwei verschiedenen Einflüsse haben: Zum einen ist die Genauigkeit der Meßgeräte von der Temperatur abhängig, zum anderen ist die Leitfähigkeit von Metallen ebenfalls temperaturabhängig (vgl. Abschnitt 3.2). Um den Einfluß der Umgebungstemperatur zu minimieren, wurden die Versuche in einem Labor mit Normklima ($T = 23^{\circ}\text{C}$, 50% rel. Feuchte) durchgeführt. In diesem Labor ist nur mit geringen Temperaturschwankungen von maximal $1\text{-}2^{\circ}\text{C}$ zu rechnen.

Für die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands gilt:

$$\rho(T) = \rho_0 (1 + \gamma T) \quad , \text{ wobei } \gamma \text{ der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist.}$$

Daraus ergibt sich, daß eine Temperaturänderung um 2°C eine relative Veränderung des spezifischen Widerstands für Platin (Bulkmaterial) von 0,8% bewirkt ($\gamma(\text{Platin}) = 0,00396\text{K}^{-1}$ [71]). Auch wenn der Temperaturkoeffizient für das Bulkmaterial Platin nicht direkt auf die untersuchten Schichtmaterialien übertragen werden kann, so ist doch anzunehmen, daß die Temperaturschwankungen im Labor nur einen geringen Einfluß auf die Leitfähigkeit der Platin-schichten haben. Für TiN ist der Temperaturkoeffizient nicht bekannt. Es läßt sich lediglich vermuten, daß auch hier der Einfluß der geringen Temperaturänderungen, die maximal auftreten, vernachlässigbar ist. Ebenso kann angenommen werden, daß der Einfluß der Temperaturschwankungen auf die Genauigkeit der Meßgeräte gering ist, insbesondere, da die Temperaturen im Labor, wenn überhaupt, nicht plötzlich um $\pm 2^{\circ}\text{C}$ schwanken, sondern es sich hierbei um sehr langsame Temperaturänderungen handelt.

Einfluß des Meßspitzenabstands $\Delta(b/L)$:

Die relative Abweichung des Verhältnis der Meßspitzenabstände b/L von 1 beträgt ungefähr 1%. Dies wird dadurch verursacht, daß die Meßspitzen etwas Spiel haben.

Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicke, Δd :

Auf den bei der Bestimmung der Schichtdicke auftretenden Fehler wurde im vorangegangenen Abschnitt bereits eingegangen. Wie dort dargestellt, beträgt der relative Fehler ungefähr 10%.

Die in diesem Abschnitt dargestellten bei der Bestimmung des spezifischen Flächenwiderstand auftretenden Fehlereinflußgrößen sind zur besseren Übersicht in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9 Abschätzung der Fehler, die bei der Bestimmung des spezifischen Flächenwiderstandes von Schichten mit Hilfe der angewandten 4-Punkt-Meßmethode auftreten

$\Delta I / I$	0,02% (Herstellerangabe)
ΔU	0,02mV (\approx max. 1%)
$\Delta g/g$	1%
Fehler aufgrund von Temperaturänderungen	vernachlässigbar (< 1%)
Fehler aufgrund von schlechtem elektrischen Kontakt zwischen Meßspitzen und Probenoberfläche	vernachlässigbar (< 1%)
Randeffekte	vernachlässigbar
Abweichung b/L von 1 (Meßspitzen haben etwas Spiel)	ca. 1%
$\Delta d / d$	10%

Nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich damit:

$$\frac{\Delta R_g}{R_g} = \sqrt{\left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2} = 0,013$$

und

$$\frac{\Delta \rho_g}{\rho_g} = \sqrt{\left(\frac{\Delta R_g}{R_g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b/l}{b/l}\right)^2} = 0,10$$

Der bei der Ermittlung der Schichtdicke auftretende Fehler bestimmt somit den Fehler bei der Bestimmung von ρ_g .

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik (IWM) in Freiburg im Breisgau durchgeführt.

Bei allen Kollegen im IWM, die mich mit Rat und Tat unterstützt haben, möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich für die stete Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima bedanken.

Mein besonderer Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. E. Sommer, der mir die Promotion am IWM ermöglichte und für die Korrektur dieser Arbeit seinen Ruhestand unterbrach.
- Herrn Prof. Dr. P. Gumbsch für die (recht kurzfristige Übernahme) des Korreferats.
- Herrn Dr. W. Döll, der es mir ermöglichte, die Arbeit in seiner Abteilung durchzuführen, und großes Interesse an den Ergebnissen zeigte.

Mein großer Dank gilt Herrn Dr. G. Kleer für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Er hat sich trotz vielfältiger Verpflichtungen immer Zeit für mich genommen und mich durch zahlreiche Anregungen und Diskussionen unterstützt.

Bedanken möchte ich mich auch bei

- Herrn Dr. P. Osypka für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Arbeit,
- seinen Mitarbeitern für die Durchführung von Versuchen und die stete Diskussionsbereitschaft. Hier sei insbesondere Markus Bentke genannt, der immer bereit war, mit mir per E-Mail oder persönlich über Probleme und neue Ideen zu diskutieren.

Ganz besonders danken möchte ich auch

- Matthias Gremmelpacher, Rainer Kolloff und Gerd Spieß, die für alle technischen Probleme an den Beschichtungsanlagen und Meßapparaturen eine Lösung parat hatten.
- Cordula Kohn, die mit einer Engelsgeduld die Widerstands- und Impedanzmessungen für mich durchgeführt hat.
- Andreas Fogolin, der mir eine Vielzahl von Versuchen abgenommen hat.

Ein riesengroßes Dankeschön geht auch an meine Volleyballkollegen, die dafür gesorgt haben, daß ich wenigstens ein- bzw. zweimal pro Woche den Kopf frei bekam. Hier sei noch ein spezielles Danke an Dr. Thomas Frey für das Sichern meiner „Notkopien“ gesagt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. László Könczöl für die moralische Unterstützung. Er hat nie gezweifelt, daß ich diese Arbeit tatsächlich fertigstelle.

Nicht zuletzt möchte ich mich von Herzen bei meinen Eltern bedanken, die mich immer und in vielfältigster Weise unterstützt haben.