

1. Einführung

1.1. Allgemeines

Jede Materialoberfläche ist vielfältigen Einflüssen aus der Umgebung ausgesetzt. An der Oberfläche treten am Festkörper unter anderem Korrosion und Verschleiß auf. An seiner Oberfläche steht der Festkörper auch in Wechselwirkung mit Licht und anderen äußeren elektrischen und magnetischen Feldern. Mit der immer weiter fortschreitenden Miniaturisierung mechanischer, elektronischer und optoelektronischer Komponenten vergrößert sich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der beteiligten Materialien. In der modernen Materialforschung und der technischen Anwendung gewinnen daher spezielle Oberflächeneigenschaften immer mehr an Bedeutung.

Jedoch stehen die geforderten mechanischen, elektrischen, optischen oder chemischen Oberflächeneigenschaften oft im Gegensatz zu den gewünschten Volumeneigenschaften, wie etwa hohe Festigkeit, einfache Herstellbarkeit und geringe Materialkosten. Aus diesen Gründen sind eine Vielzahl der Bauteile von Hochtechnologie-Anwendungen Komposite, d.h. sie besitzen einen oberflächennahen Bereich mit Eigenschaften, die von denen des darunter liegenden Materials verschieden sind. Beispielsweise kann von einem Maschinenteil sowohl große Härte (und damit geringer Verschleiß bei tribologischer Beanspruchung) als auch große Zähigkeit, d.h. Widerstand gegen Bruchausbreitung, verlangt werden. Solche Anforderungen kann ein Material allein nicht ausreichend erfüllen. Die Problemlösung besteht im Aufbau eines Verbundmaterials, das eine Randzone (Beschichtung) hoher Oberflächenhärte und einen zähen Kern besitzt.

Von anderen Komponenten des Maschinenbaues und der Verfahrenstechnik, etwa den Schaufeln der Hochtemperaturstufe von Gasturbinen, werden sowohl hohe Korrosionsbeständigkeit als auch hohe Festigkeitswerte gefordert. Auch hier besteht die Lösung darin, eine Eigenschaft, die Korrosionsbeständigkeit, durch die Oberfläche (Beschichtung) und die andere, die Festigkeit, durch das darunter liegende Material zu gewährleisten.

Eine Vielzahl weiterer Beispiele stellen Dünnschichtsysteme dar, die in der optischen Industrie als Laser-Spiegel, Antireflexionsschichten etc. auf entsprechende, die mechanische Festigkeit und andere geforderte Eigenschaften sicherstellende Substrate, aufgebracht werden. Weiters sind auch dünne Schichten in optoelektronischen, magnetischen, mikroelektronischen und anderen Bauelementen der modernen Technik zu finden, welche erst aufgrund der vielfach einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der dünnen Schichten herstellbar sind. Ein wichtiges Beispiel dafür sind Felsplatten-Leseköpfe, deren Funktion auf dem Giant Magnetoresistance Effekt (GMR) basiert. Dieser kommt allein aufgrund der besonderen Eigenschaften dünner magnetischer und isolierender Schichten zustande.

1.2. Historische Entwicklung

Ein kurzer Abriss der historischen Entwicklung der Dünnschichttechnologie soll der Vollständigkeit halber nicht fehlen.

- ~1650: Beobachtung und Erklärung von Interferenzerscheinungen an dünnen Schichten (beispielsweise Ölfilm auf Wasser) durch R.Boyle, R.Hooke, I.Newton.
- ~1850: Beginn der Entwicklung der Beschichtungstechniken (M.Faraday; W.Grove; T.A.Edison) und der Schichtdickenmeßverfahren (Arago, Fizeau; Wernicke; Wiener)
Galvanotechnik: kommerzieller Einsatz für Vergoldung von Uniformteilen.
- ~1940: Industrielle Erzeugung von Dünnschichtsystemen für optische, elektronische, mechanische und dekorative Anwendungen (zumeist im Rüstungsbereich).
- ~1965: Dünnschichttechnologie ermöglicht den Beginn der Massenfertigung in der Halbleiterindustrie und in der optischen Fabrikation.
- ~1990: Dünne Schichten für High T_c -Supraleiter.
- ~1995: Einsatz von Beschichtungsverfahren für die gezielte Herstellung atomarer und mesoskopischer Strukturen („Quantum-Dots“ durch PVD, „Cu-Technologie“ durch Galvanotechnik in der μ P-Technik).
- ~2000: Herstellung nanokristalliner Materialien definierter Zusammensetzung und Struktur für den Einsatz als tribologische und protektive Schichten. Abscheidung geordneter Systeme von Objekten mit Größen im Nanometerbereich.
- ~2004: Abscheidung organischer Halbleiter, herstellung von Prototypen grossflächiger flexibler Displays. Massenfertigung magnetischer Speichermedien mit Speicherkapazitäten von mehreren GByte mittels PVD-Techniken.
- ~2006: Untersuchung organischer filme eröffnet die Möglichkeit zur Herstellung organischer elektronischer Komponenten (OLED, druckbare Schaltkreise).
- ~2010: Herstellung und Charakterisierung des Prototyps zweidimensionaler Materialien, Graphen. Markteinführung von Touch Screens für Kommunikationsmedien (Smartphones).
- ~2015: Gezielte Herstellung von Heterostrukturen aus 2d-Materialien. Ansätze zur Realisierung Flexibler Elektronik mittels ultradünner Materialien.

1.3. Begriffsdefinition

Zu Beginn erscheint es sinnvoll, einige grundlegende Begriffe zu definieren:

Substrat:

Träger für die Beschichtung; (jedoch auch freitragende Schichten möglich!)

Schicht, Beschichtung:

Fester (oder flüssiger) Körper, der in einer seiner geometrischen Dimensionen wesentlich geringere lineare Abmessungen aufweist als in den beiden anderen und dessen Eigenschaften sich von denen des kompakten Materials unterscheiden.

Zur Unterscheidung: Dünne Schicht - Dicke Schicht:

Die Grenze zwischen dünner und dicker Schicht läßt sich nicht allein durch eine bestimmte Schichtdicke definieren - wenn auch gelegentlich in der Literatur hierfür der Wert $1\mu\text{m}$ genannt wird. Dünne Schichten sind vielmehr dadurch gekennzeichnet, dass Abweichungen von den Eigenschaften des kompakten Materials auftreten. Und zwar als Folge:

1. des zunehmenden Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bei abnehmender Schichtdicke,

und

2. der von den Herstellungsbedingungen abhängigen mikroskopischen Struktur der Schicht

ad 1.: Als Folge einer geringen Schichtdicke werden beispielsweise beobachtet: optische Interferenzen, Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstandes und Abnahme seines Temperaturkoeffizienten, Zunahme der kritischen magnetischen Induktion und der kritischen Temperatur der Supraleitung, Tunneleffekt von Elektronenpaaren (Josephson-Effekt). Die Schichtdicken, bei denen diese Dünnschicht-Phänomene auftreten, sind sehr unterschiedlich: eine Indiumoxid-Schicht (In_2O_3), die aufgrund optischer Interferenzen als im sichtbaren Bereich transparente und im Infrarotbereich reflektierende Schicht zur Wärmedämmung eingesetzt wird, muss etwa 300nm dick sein. Eine solche für optische Anwendungen dünne Schicht wäre, würde man sie als Isolator in ein Josephson-Element einbauen, eine (viel zu) dicke Schicht. Ein solches Tunnelelement mit In-Elektroden erfordert nämlich eine In_2O_3 -Schicht von nur etwa 2nm Dicke. Mit anderen Worten: Eine gegebene Schicht kann für einen bestimmten Anwendungsfall "dünn" und für einen anderen "dick" sein.

ad 2.: Als Folge einer gegenüber dem kompakten Material veränderten Mikrostruktur (beispielsweise Korn- oder Kristallitgröße) können unter anderem auftreten: Erhöhung des Korrosionswiderstandes, der Härte, der magnetischen Sättigungsinduktion, der kritischen Temperatur der Supraleitung und der optischen Absorption gewisser Materialien. Diese vielfach auf metastabilen, ungeordneten Strukturen beruhenden Erscheinungen lassen sich nicht nur durch gewisse Beschichtungsverfahren, sondern auch durch Verfahren der Oberflächenmodifikationen (Elektronenstrahl oder Laserumschmelzen; Ionenimplantieren) realisieren. In diesen Fällen besteht die "dünne Schicht" in einer veränderten Randzone, deren Eigenschaften sich wiederum von denen des unmittelbar darunterliegenden Kompaktmaterials unterscheiden. Auch hier reichen die Schichtdicken von wenigen nm bis zu vielen μm , ohne dass eine Abgrenzung zwischen dünner und dicker Schicht gerechtfertigt erscheint.

Oberfläche und Grenzfläche (Interface):

Generell wird jede Grenzlinie zwischen zwei wohlunterscheidbaren Phasen als Grenzfläche (engl.: "Interface") bezeichnet. Dabei kann es sich z. B. um die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht, zwischen Schicht und Umgebung, aber z. B. auch um eine Korngrenze zwischen zwei einkristallinen Körnern im Inneren eines Materiales handeln. Der Begriff "Oberfläche" ist eine Untermenge des Begriffes "Grenzfläche" und bezeichnet die Grenzfläche eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit mit einem Gas oder dem Vakuum.

Schichterzeugung - Schichtbildung

Die Erzeugung einer Dünnen Schicht kann in drei Phasen unterteilt werden:

1. Erzeugung der Beschichtungsspezies (Atome; Moleküle; Cluster)
2. Transport dieser Teilchen von der Quelle zum Substrat
3. Adsorption der Teilchen am Substrat und Schichtwachstum

Diese Phasen können - abhängig vom Beschichtungsverfahren und/oder der Wahl der Prozessparameter - getrennt betrachtet werden oder aber sich gegenseitig beeinflussen. Ersteres ist anzustreben, da damit jeder der oben genannten Schritte individuell kontrolliert werden kann, was eine große Flexibilität in der Schichtherstellung mit sich bringt.

1.4. Anwendungsgebiete der Dünnschichttechnologie

Maschinenbau/Verfahrenstechnik

- ... Tribologische Anwendungen: Schutzschichten gegen Verschleiß, Erosion, Korrosion; Reibungsarme Schichten
- ... Hartstoffschichten für Schneid- und Stanzwerkzeuge
- ... Oberflächenpassivierung
- ... Schutz gegen Hochtemperaturkorrosion
- ... Freitragende Schichten aus refraktären Metallen für Raketendüsen, Tiegel, Rohre
- ... Dekorative Schichten
- ... Katalysatorschichten

Optik

- ... Antireflexionsschichten ("Multicoated Optics")
- ... Hochreflektierende Schichten (Laserspiegel)
- ... Interferenzfilter
- ... Strahlenteiler und Dünnschicht-Polarisatoren
- ... Integrierte- und Laser-Optik

Optoelektronik

- ... Photodetektoren
- ... Bildübertragung
- ... Optische Speicher
- ... LCD/TFT/PDP (Plasma Display Panel)

Elektronik

- ... Passive Dünnschichtelemente (Widerstände, Kondensatoren, Kontakte)
- ... Aktive Dünnschichtelemente (Transistoren, Dioden)
- ... Integrierte Schaltkreise (VLSI, Very Large Scale Integrated Circuit)
- ... CCD (Charge Coupled Device)

Kryotechnik

- ... Supraleitende Dünne Schichten, Schalter und Speicher
- ... SQUIDS (Superconducting Quantum Interference Device)

Neue Werkstoffe

- ... Extrem harter Kohlenstoff ("Diamant")
- ... Amorphes Silizium
- ... Metastabile Phasen: Metallische Gläser
- ... Ultrafeine Pulver (Durchmesser < 10nm)
- ... Sphäroidisierung hochschmelzender Werkstoffe (Durchmesser 1-500µm)
- ... Hochreine Halbleiter (GaAs)

(Alternative) Energietechnik

... Solarkollektoren und Solarzellen

... Wärmedämmung durch Beschichtung von Architekturglas und Folien

... Thermische Isolation (metallbeschichtete Folien)

Magnetische Anwendungen

... Audio-, Video- und Computerspeichermedien

... Magnetköpfe

Sensorik

... Datenerfassung in aggressiven Umgebungen und Medien

... Telemetrie

... Biologische Sensoren

Biomedizin

... Biologisch kompatible Implantatbeschichtungen

... Neurologische Mikrosonden

... Hüllen für Depotpharmaka

1.5. Beschichtungsverfahren - Ein Überblick

PVD (Physical Vapour Deposition)

Aufdampfen

Sputtern

Dioden-System
Trioden-System
Magnetron-System („balanced/unbalanced“)
Ionenstrahl-System

Ionenplattieren

DC-Glimm-Entladung
HF-Glimm-Entladung
Magnetron-Entladung
Bogen (Arc)-Entladung
Ionen-Cluster-Strahl

Reaktive Varianten der obigen Verfahren

CVD (Chemical Vapour Deposition) Thermische CVD
Plasma-aktivierte CVD
Photonen-aktivierte CVD
Laser-induzierte CVD

Plasmapolymerisation

Elektrochemische Abscheidung Kathodische Abscheidung
Anodische Oxidation
Elektrophorese

Chemische Abscheidung

Thermische Spritzverfahren Flamme
Explosion
Lichtbogen
Plasma

Auftragsschweißen Flamme
Lichtbogen
Plasma
Laser

Plattieren Gieß
Walz
Explosion
Reib

Abscheidung aus der Schmelze

Abscheidung von Emulsionen, Pasten mechanisch
thermisch
Spritzverfahren

1.6. Schichtdicken - Beschichtungsraten

Mit den hier beschriebenen Beschichtungsverfahren wird ein Schichtdickenbereich überdeckt, der von weniger als 1nm bis zu einigen 10mm reicht, das sind 6 bis 7 Größenordnungen! Die in Abb.1.1. und Abb.1.2. angegebenen Bereiche sind Richtwerte für Schichten guter Qualität, die in einer vertretbaren Prozeßdauer hergestellt werden können.

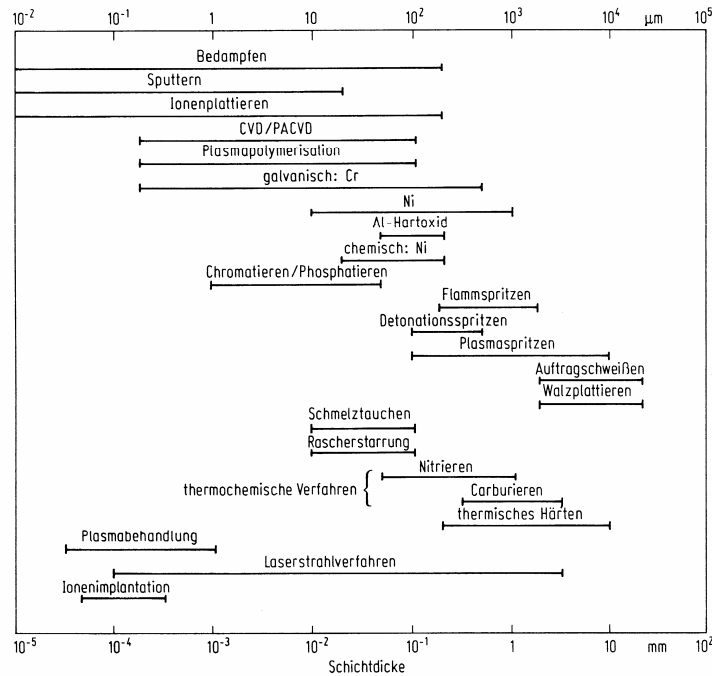


Abb. 1.1.: Mit verschiedenen Beschichtungsmethoden erzeugbare Schichtdicken [1, p. 10]

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass die Spritz-, Plattier und Schweißverfahren gegenüber den PVD-, CVD-, elektrochemischen und chemischen Methoden wesentlich höhere Beschichtungsraten und erzielbare Schichtdicken aufweisen.

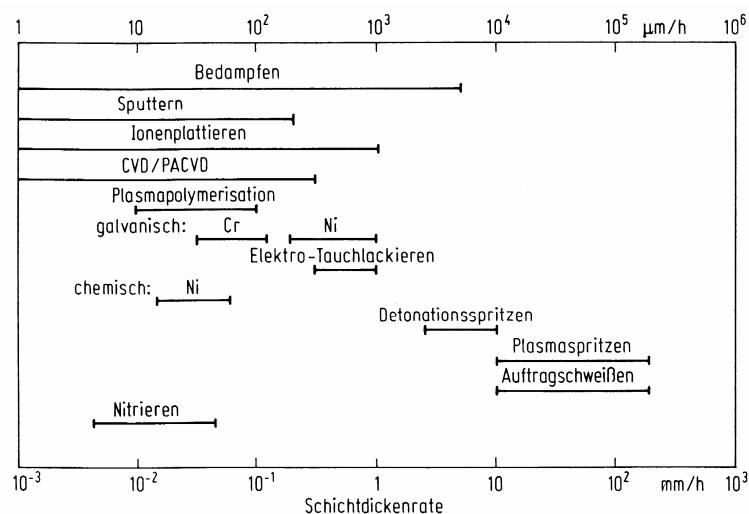


Abb. 1.2.: Erzielbare Beschichtungsraten [1, p. 11]