

## **2. Beschichtungsverfahren**

### **2.1. PVD (Physical Vapour Deposition)**

Die Prozesse der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase (physical vapour deposition) umfassen folgende Verfahren: Aufdampfen, Kathodenzerstäubung (Sputtern) und Ionenplattieren sowie die reaktiven Varianten der oben genannten Prozesse.

Die PVD-Verfahren zeichnen sich unter anderem aus durch:

- ... die Vielfalt der beschichtbaren Substratmaterialien: Metalle, Legierungen, Keramik, Glas, Kunststoffe etc, und
- ... eine nahezu uneingeschränkte Auswahl an Beschichtungsmaterialien: Metalle, Legierungen, Halbleiter, Metalloxide, Carbide, Nitride, Cermets, Sulfide, Selenide, Telluride etc.
- ... freie Wahl der Substrattemperatur
- ... hervorragende Schichthaftung
- ... einfache Beeinflussbarkeit der Mikrostruktur durch die Wahl der Prozessparameter

Die Nachteile der PVD-Verfahren sind:

- ... vergleichsweise geringe Beschichtungsraten und Schichtdicken
- ... technisch anspruchsvolle Prozesse (Vakuumtechnik)
- ... Beschichtung geometrisch komplexer Bauteile ist schwierig

Die Hauptanwendungsgebiete der PVD-Prozesse liegen in dünnen Schichten für optische, optoelektronische, magnetische und mikroelektronische Bauelemente. Weitere Anwendungen liegen auf den Gebieten der Tribologie, des Korrosionsschutzes, der Wärmeisolation, der dekorativen Schichten u.v.a.m.

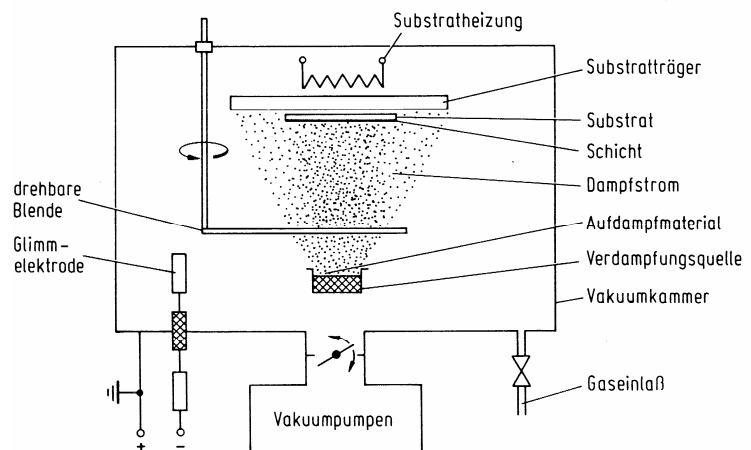
Ein ausgewähltes Beispiel soll die wirtschaftliche Bedeutung der Dünnschichttechnologie verdeutlichen: Schneidwerkzeuge, wie Spiralbohrer, Wendeschneidplatten und Fräser werden durch reaktives Ionenplattieren bei  $T < 500^\circ\text{C}$  mit TiN oder TiC beschichtet. Damit kann eine Erhöhung der Standzeiten auf das 10fache und darüber, eine Reduzierung der Schnittkräfte und eine bessere Produktivität erreicht werden. Zudem verleiht der goldene Farbton den Werkzeugen ein "edleres, wertvolleres" Aussehen. Der jährliche Umsatz von solchen Werkzeugen liegt weltweit derzeit bei mehreren Milliarden US-Dollar.

## 2.1.1. Bedampfungstechniken

### 2.1.1.1. Einleitung

Beim Bedampfungsprozess wird die zu verdampfende Substanz im Vakuum in einem geeigneten Behälter (Keramiktiegel; Ta-Schiffchen, W-Drahtspirale etc.) durch Energiezufuhr (Stromwärme, Elektronenstrahl, Laser, Bogenentladung u.a.) auf eine hinreichend hohe Temperatur erwärmt. Die thermisch freigesetzten Atome oder Moleküle verlassen die Oberfläche des Verdampfungsgutes und kondensieren als Schicht auf den Substraten und den umgebenden Wänden. Da der Prozess üblicherweise im Hochvakuum ( $p < 10^{-5} \text{ mbar} = 10^{-3} \text{ Pa}$ ) stattfindet, bewegen sich die Beschichtungsteilchen praktisch geradlinig - d.h. ohne Kollisionen mit Gasatomen - von der Quelle zum Substrat.

Um genau definierte Schichteigenschaften erzielen zu können, muss die Substrattemperatur während der Beschichtung oft bis zu einigen  $100^\circ\text{C}$  betragen. Dies wird durch Heizstäbe oder Quarzlampen erreicht. Mittels Glimmelektroden kann das Substrat vor der Beschichtung durch Ionen und/oder Elektronenbeschuss gereinigt werden, was für gute Hafteigenschaften sehr wichtig ist. Ein geeignetes Vakuumsystem, Gaseinlässe und verschiedene mechanische Einrichtungen (Blenden, Shutter, motorische Substratbewegung) sind für die Grundausstattung einer Bedampfungsanlage ebenfalls notwendig (Abb. 2.1.)



**Abb. 2.1.:** Schematische Darstellung einer Bedampfungsanlage [1, p. 73]

### 2.1.1.2. Grundlagen des Bedampfungsprozesses

#### Forderungen an den Restgasdruck:

Beim Bedampfen im Hochvakuum hat der Druck  $p$  des Restgases zwei Bedingungen zu erfüllen:

1. Die geradlinige Ausbreitung der Beschichtungsteilchen muss gewährleistet sein, damit beispielsweise beim Bedampfen von Masken scharfe Kanten entstehen.
2. Am Substrat muß das Verhältnis der Stoßraten von Restgas- und Beschichtungsteilchen in Hinblick auf die Reinheit der Schicht hinreichend klein sein.

ad 1: Der Anteil  $N$  eines Stromes von  $N_0$  Teilchen, der eine Strecke  $x$  im Gas ohne Stöße durchläuft, beträgt

$$N = N_0 e^{-x/\lambda} \quad (2.1)$$

mit

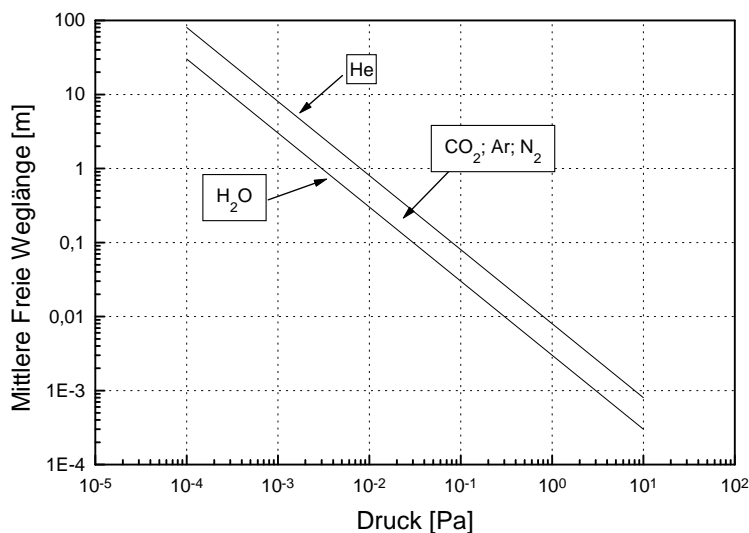
$$\lambda = (n\sigma)^{-1} \quad (2.2)$$

Wobei  $\lambda$  = mittlere freie Weglänge [m],  $n$  = Teilchendichte [ $\text{m}^{-3}$ ], und  $\sigma$  = Wirkungsquerschnitt [ $\text{m}^2$ ].

Für die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der häufig in der Vakuumtechnik vorkommenden Gase (z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf) gilt angenähert

$$\lambda p = 5 \text{ mmPa} \quad (2.3)$$

Größenordnungsmäßig gilt dies auch für die Dampfteilchen im Restgas beim Druck  $p$ :



**Abb. 2.2.:** Mittlere freie Weglänge als Funktion des Druckes und der Gasart

Bei  $p = 10^{-4}$  mbar ( $10^{-2}$  Pa) ist dann  $\lambda = 500$  mm, so dass z.B. bei einer Distanz von  $x=150$  mm zwischen der Dampfquelle und dem Substrat ca. 74% aller Beschichtungsteilchen ohne Stoß das Substrat erreichen; bei  $p = 10^{-5}$  mbar ( $10^{-3}$  Pa) sind es bereits 97%. Daraus leitet sich die Forderung an den Enddruck von  $p < 10^{-3}$  mbar ( $10^{-1}$  Pa) ab.

ad 2: Aus der kinetischen Gastheorie folgt für die Flächenstoßrate  $v_g$  der Restgasteilchen:

$$v_g = \frac{p}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad [m^{-2}s^{-1}] \quad (2.4)$$

Die Flächenstoßrate  $v_d$  der Dampfteilchen am Substrat beträgt

$$v_d = \frac{\rho \cdot a_w}{m_d} \quad [m^{-2}s^{-1}] \quad (2.5)$$

mit

$$a_w = \frac{dm}{A\rho dt} \quad (2.6)$$

Das Verhältnis der beiden Stoßraten ist

$$\frac{v_g}{v_d} = \frac{m_d p}{a_w \rho \sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (2.7)$$

Dabei ist:

- $p$  = Druck [Pa]
- $m$  = Molekül- oder Atommasse des Gases [kg]
- $m_d$  = Molekül- oder Atommasse des Dampfes (Beschichtungsmaterial) [kg]
- $k_B$  = Boltzmannkonstante ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ )
- $T$  = Temperatur [K]
- $a_w$  = Beschichtungs-(Aufwachs)rate [ $\text{ms}^{-1}$ ]
- $\rho$  = Dichte des Beschichtungsmaterials [ $\text{kgm}^{-3}$ ]
- $m$  = Masse der Beschichtung [kg]
- $A$  = beschichtete Fläche [ $\text{m}^2$ ]

Für Luft als Restgas bei  $T = 293\text{K}$  und Aluminium als Beschichtungsmaterial mit  $\rho = 2700\text{kgm}^{-3}$  und der molaren Masse  $M_d = 27\text{kgkmol}^{-1}$  als Aufdampfmaterial ergibt sich für das Verhältnis der Stoßraten:  $v_g/v_d \sim 5 \cdot 10^{-7} p/a_w$ . Nachdem die Beschichtungsrate in der Praxis zwischen  $1$  und  $100\text{nms}^{-1}$  liegen, nimmt  $v_g/v_d$  bei einem Druck  $p$  von  $10^{-3}\text{Pa}$  Werte zwischen  $0,5$  und  $0,005$  an.

Für den Fremdgasgehalt der Schicht ist außer  $v_g/v_d$  noch die Art von Fremdgas und Dampf sowie die Substrattemperatur maßgebend. Für chemisch nicht aktive Fremdgasatome ( $\text{N}_2$ , Ar) ist der Haftkoeffizient sehr klein, so dass  $v_g/v_d \sim 1$  im allgemeinen akzeptiert werden kann. Der Haftkoeffizient von  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Öldämpfen auf aufwachsenden Schichten liegt nahe bei  $1$ . Für solche Restgaskomponenten ist dann  $v_g/v_d \ll 1$  zu fordern. Dies kann durch entsprechende vakuumtechnische Maßnahmen (Konstruktion der Anlage, Wahl des Pumpsystems, Entgasen des Materials und der Anlagenteile) erreicht werden.

### Verdampfungsrate und Dampfdruck:

In einem homogen System - bestehend aus dem Dampf beim Druck  $p$  und dessen kondensierter Phase - ist im thermischen Gleichgewicht die Anzahl der verdampfenden und kondensierenden Teilchen gleich. Aus der kinetischen Gastheorie folgt für die Verdampfung fester oder flüssiger Stoffe ins Vakuum die Beziehung von Hertz und Knudsen:

$$\frac{dN}{Adt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad [m^{-2}s^{-1}] \quad (2.8)$$

Auch für Nicht-Gleichgewichtsbedingungen kann obige Beziehung als gültig angenommen werden:

$$\frac{dN_e}{Adt} = a_v \frac{(p^* - p)}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad [m^{-2}s^{-1}] \quad (2.9)$$

$N_e$  = Anzahl der "verdampfenden" Atome [dimensionslos]

$A$  = Fläche der Verdampfungsquelle [ $m^2$ ]

$a_v$  = Verdampfungskoeffizient [dimensionslos]

$p^*$  = Sättigungsdampfdruck des Verdampfungsgutes [Pa]

$p$  = Dampfdruck des Verdampfungsgutes im Vakuumbehälter [Pa]

$m$  = Molekül- oder Atommasse [kg]

$k_B$  = Boltzmannkonstante ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ )

$T$  = Temperatur [K]

Der Verdampfungskoeffizient  $a_v$  hängt sehr stark von der Reinheit der Oberfläche des Verdampfungsmaterials ab, wobei für reine Oberflächen durchaus der Wert 1 erreicht wird. (Bei der Verdampfung von leichten Metallen mit Elektronenkanonen sind jedoch auch Werte bis zu 3 beobachtet worden. Der Grund dafür liegt in einer vermehrten Bewegung und Durchmischung der Schmelze durch die hohe Energiedichte des Elektronenstrahls. Dadurch resultiert eine effektiv größere Oberfläche)

Dem Anhang sind Dampfdruckkurven für die wichtigsten Aufdampfmaterialien zu entnehmen. Man beachte die sehr großen Unterschiede in den Werten für den Dampfdruck für verschiedene Materialien bei gleicher Temperatur:

Beispiel:  $T = 2000\text{K}$ ;  $p^*(\text{W}) = 10^{-11}\text{mbar}$

$p^*(\text{In}) = 10^3\text{mbar}$

Wolfram und Indium unterschieden sich also im Dampfdruck bei gleicher Temperatur um 14(!) Größenordnungen. Selen, Kalium und Zink weisen jedoch noch höhere Dampfdrücke als Indium auf, sodass mehr als 17 Größenordnungen überstrichen werden.

### Verdampfungsmechanismus:

Im einfachsten Modell für den Verdampfungsvorgang werden die Atome des Verdampfungsgutes als System gekoppelter Oszillatoren angenommen, wobei die Atome an der Phasengrenzfläche mit der Verdampfungsenergie  $E_v$  gebunden sind. Ein Übergang in die Gasphase ist für ein Oberflächenatom dann möglich, wenn dessen Schwingungsenergie  $E$  die

Energie  $E_v$  übersteigt. Weiters wird angenommen, dass alle Oberflächenatome die gleiche Bindungsenergie besitzen und mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die Dampfphase übergehen.

Betrachtet man den Verdampfungsprozess als thermisch aktivierten Vorgang, so gilt für den Dampfdruck  $p^*$  folgender Ausdruck:

$$p^* = p_0 e^{-(E_v/kT)} \quad (2.10)$$

Aus Gleichung (2.10) ist zu sehen, dass die Anzahl der Teilchen im Dampfstrahl beim Bedampfen exponentiell von der Quelltemperatur und der Verdampfungs- (Sublimations)energie abhängt. Wie später gezeigt wird, liegt bei der Kathodenzerstäubung (Sputtern) eine einfache reziproke Abhängigkeit von der Sublimationsenergie vor .

### Räumliche Verteilung der Dampfstromdichte:

Wird von einer ebenen, kleinflächigen Quelle die Masse  $m_1$  verdampft, so wird davon nach dem Kosinusetz (äquivalent zu Lamberts Gesetz aus der Optik) der Bruchteil

$$dm = \frac{m_1}{\pi} \cos \alpha \, d\omega \quad (2.11)$$

in den Raumwinkel  $d\omega = dA / r^2$  unter dem Winkel  $\alpha$  gegen die Flächennormale emittiert (siehe Abb. 2.7.).

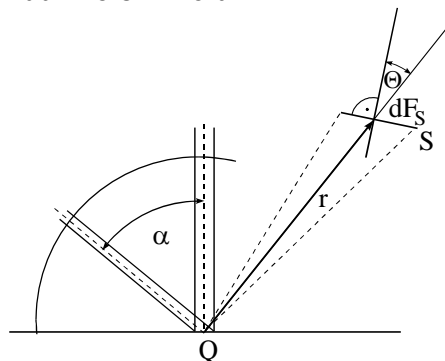
Die räumliche Verteilung der Dampfstromdichte  $\Phi(\alpha)$  (=Massenstrom pro Raumwinkeleinheit) ergibt sich damit zu

$$\Phi(\alpha) = \frac{m_1}{\pi} \cos \alpha = \Phi_0 \cos \alpha \quad (2.12)$$

mit

$$\Phi_0 = \frac{m_1}{\pi} \quad (2.13)$$

□  $\Phi(\alpha)$  repräsentiert zunächst nur den in das Raumwinkelement emittierten Materialstrom. Um die Schichtdickenverteilung auf einem in einem beliebigen Winkel zur Quelle geneigten Substrat zu erhalten, müssen noch zwei Faktoren berücksichtigt werden: Die Entfernung des Substrates von der Quelle sowie die Neigung des Substrates relativ zur Quelle. Diese Situation ist in Abb. 2.3 skizziert.



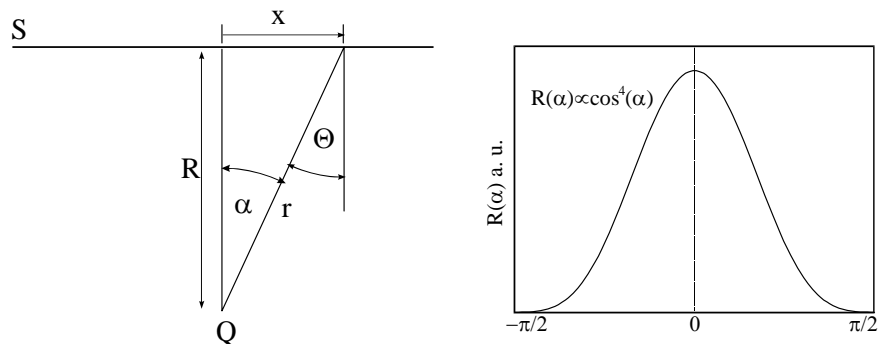
**Abb. 2.3.:** Geometrische Verhältnisse zur Bestimmung der Schichtdickenverteilung beim Aufdampfen; **Q:** Quelle, **S:** Substrat, **r:** Abstand Quelle/Substrat; **dF<sub>S</sub>:** Infinitesimales Flächenelement des Substrates  
**Θ:** Neigungswinkel Substrat/Quelle

Unter Berücksichtigung der Geometrischen Verhältnisse in Abb. 2.3. ergibt sich für die Auftreffrate in einem beliebigen Punkt des Substrates:

$$R = \Phi(\alpha) \frac{\cos \Theta}{r^2} = \frac{m_1}{\pi} \frac{\cos \alpha \cdot \cos \Theta}{r^2} \quad (2.14)$$

Gl. 2.14 wird auch als "Hertz-Knudsen-Gesetz" bezeichnet und erlaubt die Bestimmung von Ratenverteilungen (und, bei konstanter Verdampfungsrate, Schichtdickenverteilungen) für beliebige Aufdampfgeometrien, wie im folgenden anhand von drei einfachen Beispielen demonstriert werden soll.

**Fall 1:** Unendlich ausgedehntes, planes Substrat (Abb. 2.4.)

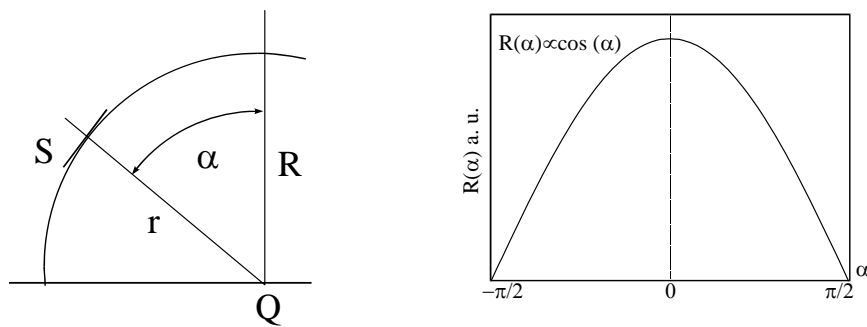


**Abb. 2.4.:** Geometrische Verhältnisse zur Bestimmung der Schichtdickenverteilung für ein unendlich ausgedehntes, planes Substrat;  
**Q:** Quelle, **S:** Substrat, **R:** Normalabstand Quelle/Substrat;  
**r:** Abstand Quelle/Substrat;

Unter Berücksichtigung der Beziehungen  $\alpha = \Theta$ ,  $r^2 = x^2 + R^2$  und  $\cos^2 \alpha = 1 / [(x/R)^2 + 1]$  ergibt sich die Ratenverteilung zu

$$R(\alpha) = \frac{m_1}{R^2 \pi} \cos^4 \alpha. \quad (2.15)$$

**Fall 2:** Halbkugelförmiges Substrat mit Quelle im Mittelpunkt (Abb. 2.5.)

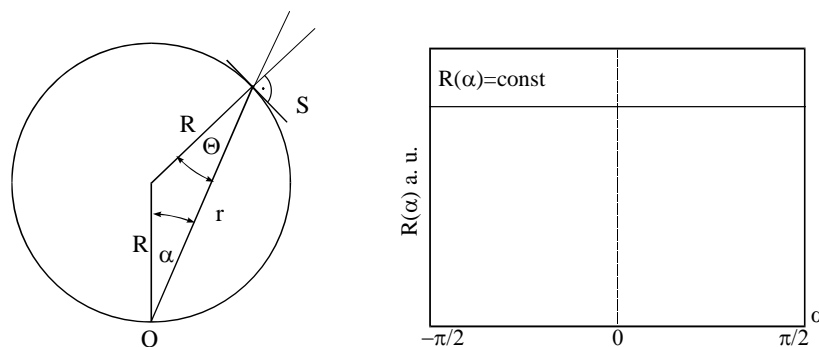


**Abb. 2.5.:** Geometrische Verhältnisse zur Bestimmung der Schichtdickenverteilung für ein halbkugelförmiges Substrat;  
**Q:** Quelle, **S:** Substrat, **R:** Halbkugelradius;  
**r:** Abstand Quelle/Substrat;

Unter Berücksichtigung der Beziehungen  $\Theta=0$  und  $R=r$  ergibt sich die Ratenverteilung zu

$$R(\alpha) = \frac{m_1}{R^2 \pi} \cos \alpha. \quad (2.16)$$

**Fall 3:** Kugelförmiges Substrat mit Quelle im Pol ("Knudsen-Kugel", Abb. 2.6.)



**Abb. 2.6.:** Geometrische Verhältnisse zur Bestimmung der Schichtdickenverteilung für die "Knudsen-Kugel"  
**Q:** Quelle, **S:** Substrat, **R:** Kugelradius;  
**r:** Abstand Quelle/Substrat;

Unter Berücksichtigung der Beziehungen  $\alpha=\Theta$ , und  $r=2R\cos\alpha$  ergibt sich die Ratenverteilung zu

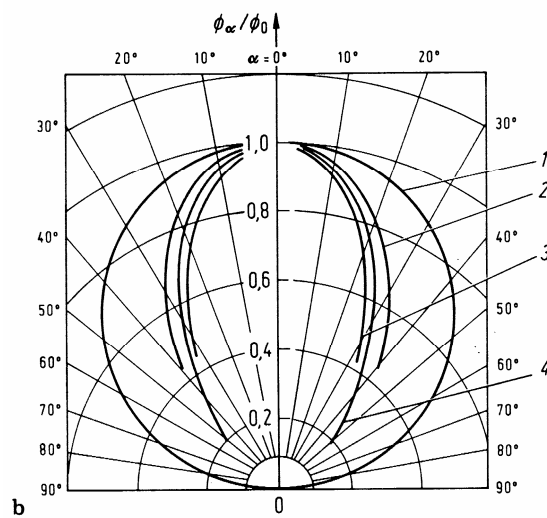
$$R(\alpha) = \frac{m_1}{4R^2 \pi} = const. \quad (2.17)$$

Es zeigt sich, dass sowohl auf dem ebenen Substrat als auch auf der Halbkugel mit zentrischer Quelle ungleichmäßige Schichtdickenverteilungen vorliegen. Bei der "Knudsen-Kugel" hingegen liegt über die gesamte Kugeloberfläche eine konstante Beschichtungsrate und damit eine gleichmäßige Schichtdicke vor. Diese Geometrie wird daher in kommerziellen Aufdampfanlagen, bei denen hohe Schichtdickengleichmäßigkeiten gefordert werden (wie z. B. in der optischen Industrie) bevorzugt verwendet. Allerdings wird nicht die gesamte



Kugelfläche mit Substraten bestückt, sondern nur die obere Polkalotte, um eine schleifende Inzidenz des Dampfstrahles, die sich negativ auf die Mikrostruktur der Schicht auswirkt, zu vermeiden.

Abweichungen vom Kosinusetz treten bei flächenhaften Verdampfungsquellen (Überlagerung der einzelnen Punktquellen) und bei Verdampfern auf, wenn deren dampfabgebendes Gebiet unterhalb des Tiegelrandes liegt (Emission unter großen Winkeln  $\alpha$  wird abgeschirmt). Besonders ausgeprägt sind die Abweichungen im Fall der Elektronenstrahlverdampfungsquelle ("Elektronenkanone"), da sich im Brennfleck ein Krater ausbildet, aus dem die Emission mit einer gewissen Richtstrahlcharakteristik erfolgt.



**Abb. 2.7.:** Dampfstromdichte-Verteilung über einer kleinflächigen Quelle mit der Dampfstrahlcharakteristik  $\Phi(\alpha) = \Phi_0 \cos^n \alpha$ , Kurve 1:  $n = 1$ ; Kurven 2-4:  $n > 1$  [1, p. 77]

Im Polardiagramm (Abb. 2.7) nimmt die Verdampfungscharakteristik  $\Phi(\alpha)$  dann ein - gegenüber der dem Kosinusetz entsprechenden Kugelform - abgeplattetes Profil an. Dieses läßt sich für  $\alpha \sim 30^\circ$  durch

$$\Phi(\alpha) = \Phi_0 \cos^n \alpha, \quad n > 1 \quad (2.18)$$

beschreiben. Die Dampfstrahl-Charakteristik einer 5kW-Elektronenkanone mit  $n$  ca. 3,5-4 ist in Abbildung 2.7. zu sehen (Kurve 4).

### Schichtdickengleichmäßigkeit und Substraträger

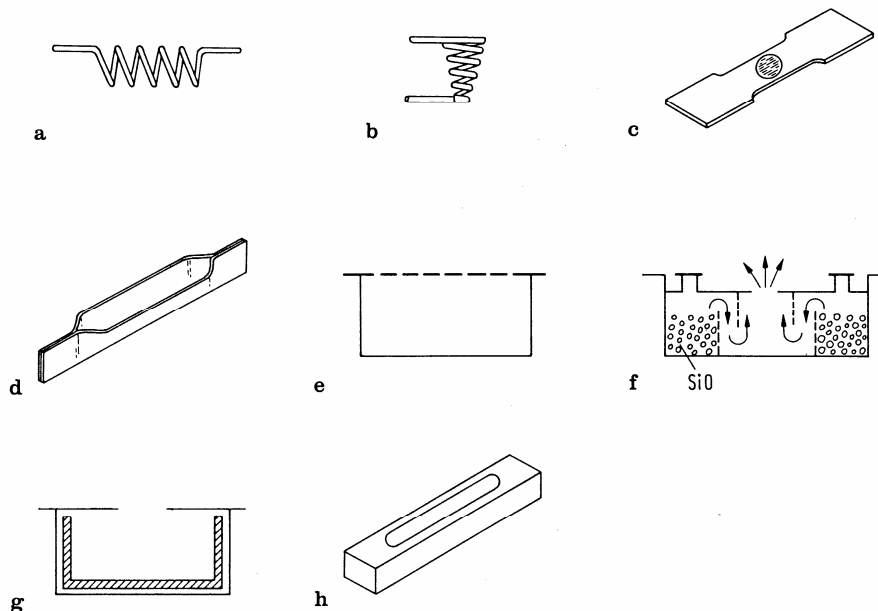
Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, hängt die am Substrat erzielte Schichtdicke von dessen Lage am Substraträger ab. Um eine Schichtdickengleichmäßigkeit am Substrat bzw. über mehrere Substrate auf einem Träger zu gewährleisten, wird oft mit rotierenden Substraträgern gearbeitet, bei denen die Substrate zwischen quellenfernen und quellenahen Positionen hin- und herbewegt werden. Weiters besteht die Möglichkeit, kleine - einzeln justierbare - Substraträger an die Verdampfungscharakteristik anzupassen.

### 2.1.1.3. Verdampfungsquellen

Die Einteilung der Verdampfungsquellen erfolgt nach dem Prinzip der verwendeten Energiezufuhr. Dabei ist jedoch zu beachten, dass nicht jedes Material mit jeder Quelle verdampft werden kann. Zum einen können chemische Reaktionen zwischen Aufdampf- und Tiegelmateriale auftreten, die zur Verunreinigung der Schichten und/oder zur Zerstörung der Verdampfungsquelle führen können. Zum anderen ist die Leistungsdichte der einzelnen Verdampfungsquellen stark unterschiedlich.

Direkte Widerstandsheizung: Einige (elektrisch leitende) Elemente, die bereits unterhalb ihres Schmelzpunktes einen Dampfdruck  $>10^{-2}$  mbar (1Pa) erreichen und in Form von Drähten oder Stäben vorliegen, können durch direkten Stromdurchgang verdampft (sublimiert) werden. Diese selten benutzte Methode ist auf wenige Materialien beschränkt (z.B.: C, Cr, Fe, Mo, Ni, Pd, Rh, Ti, Al).

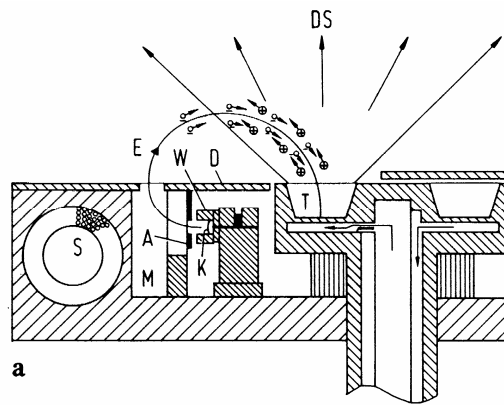
Indirekte Widerstandsheizung: Bei dieser sehr häufig angewendeten Methode wird das Verdampfungsgut auf ein durch Stromdurchgang geheiztes Schiffchen (oder Spirale, Band, Tiegel) aus W (oder Mo, Ta, C, Pt, BN, TiB<sub>2</sub>) gelegt und verdampft. (Abb. 2.4.)



**Abb. 2.8.:** Ausführungsformen widerstandsbeheizter Verdampfungsquellen [1, p. 86]

Induktive Heizung: Hier erfolgt die Heizung durch hoch- oder niederfrequente Induktion, wobei das Verdampfungsmaterial elektrisch leitend sein muß.

Elektronenstrahlverdampfer: Diese bieten neben der hohen Leistungsdichte unter anderem den Vorteil, dass praktisch keine Tiegelreaktionen auftreten, da sich das Verdampfungsgut in einem wassergekühlten Kupfertiegel befindet. Es lassen sich daher insbesondere reaktive (Ta, Ti, Zr) und hochschmelzende (W, Mo, Pt, Rh) Metalle und auch Dielektrika mit hohen Beschichtungsraten und hoher Reinheit verdampfen. Damit hat sich die Elektronenstrahlheizung in den letzten Jahren als universelle Methode zur großtechnischen Herstellung qualitativ hochwertiger Schichten etabliert. (Abb. 2.9.)



**Abb. 2.9.:** Elektronenstrahl-Verdampfungsquelle: **A** Anode, **K** Kathode, **W** Wehneltblende, **S** Spule, **M** Polschuhe, **D** Deckplatte, **E** Elektronenstrom, **DS** Dampfstrom, **T** Tiegel [1, p. 88]

Bogenentladungen: Die verschiedenen Methoden der Bogenentladungen (Hohlkathoden-, Niedervolt- und Thermischer-Bogen) haben eine besondere Bedeutung für das Ionenplattieren und werden daher dort näher behandelt.

Laserstrahlverdampfer oder Laser Ablation: Bei der Wechselwirkung von Materie mit Laserstrahlung kann es bei kontinuierlicher Einstrahlung zur Erhitzung des Materials und damit zum thermischen Verdampfen kommen. Gepulste Laserstrahlung führt allerdings bei hoher Energiedichte und geringer Pulsdauer zur Teilchenfreisetzung mittels alternativer Mechanismen. Dabei spielen lokale Plasmen und auch explosionsartige Verdampfung eine wichtige Rolle. Die Anwendung von gepulster Laserstrahlung im Rahmen von PVD-Verfahren hat seit den 90-er Jahren des vorigen Jahrhunderts unter dem Namen "Laser-Ablation" signifikant zugenommen.

#### **2.1.1.4. Aufdampfmateriale**

Als Beschichtungsmaterialien werden feste Stoffe in Form von chemischen Elementen, Verbindungen, Legierungen und feindispersiven Mischungen verwendet. Diese müssen in geeigneter Reinheit und Form - je nach Prozeßerfordernis - vorliegen. Eine Vielzahl von technisch wichtigen Materialien sind in verschiedenen Reinheitsgraden und Formen kommerziell erhältlich.

### 2.1.1.5. Spezielle Aufdampfverfahren

#### Mehrquellenverdampfung

Dabei werden die einzelnen Komponenten (Elemente, Verbindungen) aus getrennten Tiegeln verdampft, um gemeinsam auf dem Substrat zu kondensieren. Die Kontrolle der Verdampfungsraten (beispielsweise über die Tiegeltemperaturen) und damit der Schichtzusammensetzung stellt ein großes Problem dar. Einfacher ist die Methode der Verdampfung aus zwei Elektronenstrahlverdampfern, die über In-Situ-Schichtdickenmeßgeräte angesteuert werden.

#### Flash-Verdampfung

Hier wird das Verdampfungsgut als Element, Legierung, Verbindung oder Komponentengemisch in kleinen Portionen auf einen heißen Verdampferblock gebracht und schlagartig vollständig verdampft. Die Temperatur des Verdampfers liegt erheblich über den sonst üblichen Verdampfungstemperaturen, so dass die unterschiedlichen Dampfdrücke keine wesentliche Rolle spielen.

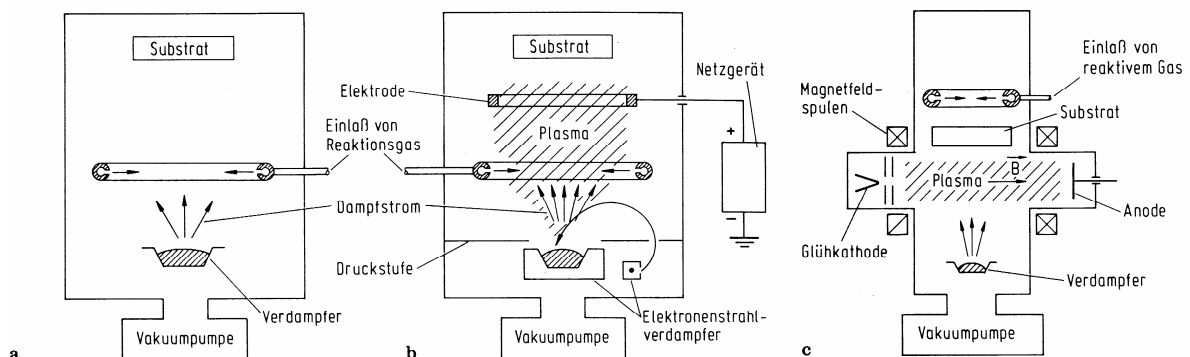
#### Reaktive Bedampfung

Bei diesem Prozess läßt man das verdampfte Material mit einem in den Rezipienten eingelassenen Gas ( $p = \text{ca. } 10^{-4} \dots 10^{-3} \text{ mbar}$ ) reagieren, damit auf dem Substrat die gewünschte Verbindung entsteht. Die erste Anwendung war die Herstellung von Oxiden ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) in der Optik. Mittlerweile werden aber auch Nitrid- und Karbidschichten ( $\text{TiC}$ ;  $\text{TiN}$ ) so erzeugt.

#### Aktivierete reaktive Bedampfung

Bereits 1960 wurde der Vorschlag gemacht, das Reaktionsgas durch eine Gasentladung zu "aktivieren" d.h. die Reaktionsausbeute gegenüber dem herkömmlichen reaktiven Bedampfungsprozeß zu vergrößern. Zur Aktivierung eignen sich alle Methoden, die der Anregung, Ionisation oder Dissoziation des Reaktionsgases und/oder des Dampfes dienen.

Verschiedene, technisch realisierte Systeme zur reaktiven Bedampfung sind der Abbildung 2.10. zu entnehmen.

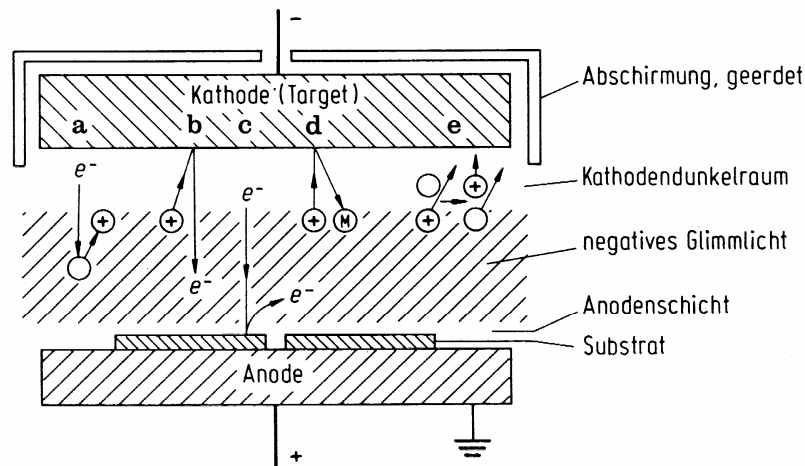


**Abb. 2.10.:** Systeme zur reaktiven Bedampfung [1, p. 84]

## 2.1.2. Kathodenerstäubung (Sputtern)

### 2.1.2.1. Einleitung

Treffen Ionen mit hinreichender Energie auf eine Festkörperoberfläche, so kommt es neben anderen Wechselwirkungen zur Emission von Atomen, Atomclustern oder Molekülen des beschossenen Materials. Dieses Zerstäuben ist die Grundlage des weitverbreiteten Sputterbeschichtungsverfahrens.



**Abb. 2.11.:** Schematische Darstellung des Sputter-Prozesses in Planargeometrie [1, p. 95]

- a** Ionisation,
- b** Elektronenemission vom Target,
- c** Elektronenemission von der Anode,
- d** Neutralteilchenemission vom Target,
- e** Umladung

Dabei wird ein Target (=Quelle des gewünschten Beschichtungsmaterials) zusammen mit den Substraten in eine geeignete Hochvakuumkammer gebracht. Die einfachste Methode, ein Ionenbombardement zu erzeugen, besteht darin, eine anomale Glimmladung zwischen dem Target als Kathode und dem Substrat als Anode aufrechtzuerhalten (siehe Abb. 2.11.).

Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Sputterprozesses ist seine universelle Anwendbarkeit. Da das Material durch Impulsübertrag und nicht thermisch in die Gasphase übergeführt wird, kann nahezu jede Substanz zerstäubt werden.

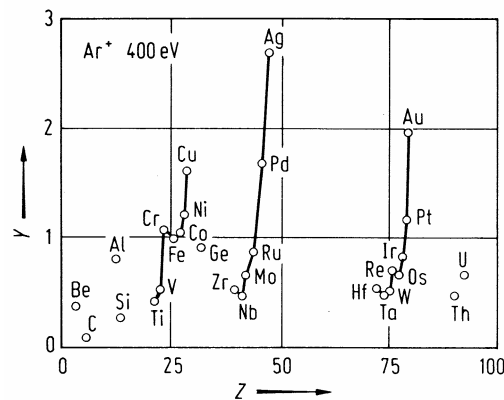
## 2.1.2.2. Grundlagen des Sputterprozesses

### Sputterausbeute

Unter der Sputterausbeute  $Y$  ("Sputtering yield") versteht man die mittlere Anzahl der Targetatome, die pro auftreffendem Ion emittiert werden.  $Y$  hängt vom Targetmaterial, von der Art und Energie der bombardierenden Ionen und deren Einfallswinkel ab.

#### Abhängigkeit vom Targetmaterial

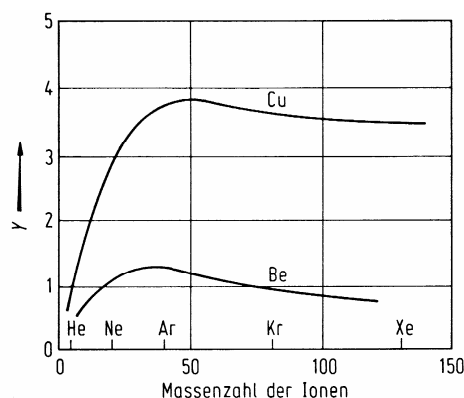
Trägt man die Ausbeute  $Y$  bei gegebener Art und Energie der Ionen als Funktion der Ordnungszahl der Targetelemente auf (Abb.: 2.12.), so erhält man einen periodischen Verlauf, der den Gruppen der Übergangsmetalle entspricht. Eine analoge Periodizität läßt sich finden, wenn man statt  $Y$  den Kehrwert der Sublimationsenthalpie  $E_0$  der Targetmaterialien aufträgt. Dies weist auf den Zusammenhang zwischen  $Y$  und  $E_0$  hin, der im Abschnitt 2.1.1.2 bereits angesprochen wurde und auf den in diesem Kapitel noch näher eingegangen wird .



**Abb. 2.12.:** Sputterausbeute  $Y$  in Abhängigkeit vom Targetmaterial (Ordnungszahl  $Z$ ) [1, p. 97]

#### Abhängigkeit von der Ionenmasse

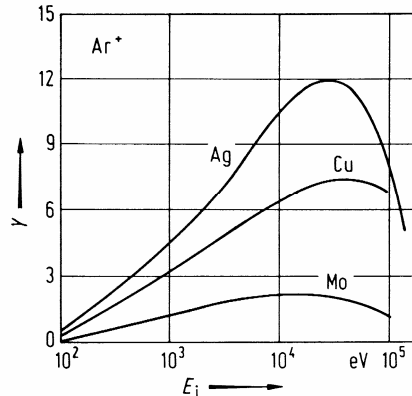
Die Ausbeute  $Y$  erreicht bei gegebener Ionenenergie von einigen 100 eV ein Maximum, wenn die Ionenmasse  $M_i$  annähernd mit der Masse der Targetatome  $M_t$  übereinstimmt. Dieses optimale Massenverhältnis  $M_i/M_t$  verschiebt sich aber bei höheren Beschußenergien zu Werten größer als 1 (Abb.: 2.13.).



**Abb. 2.13.:** Sputterausbeute  $Y$  in Abhängigkeit von der Ionenmasse [1, p. 97]

### Abhängigkeit von der Ionenenergie

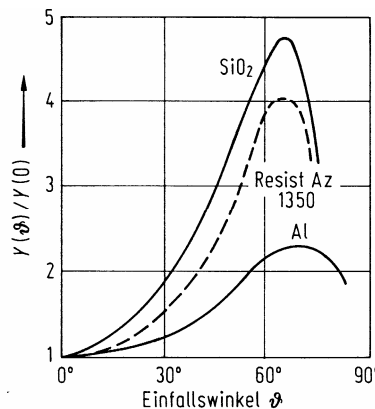
Der Sputterprozeß setzt erst bei einer Schwellenenergie  $E_{thres}$  ("Threshold") von etwa 10 bis 30 eV ein, die für die jeweilige Target-Ionen-Kombination charakteristisch ist. Die Ausbeute  $Y$  steigt bei senkrechtem Ioneneinfall zunächst annähernd linear mit der Ionenenergie  $E_i$  an, erreicht bei einigen  $10^4$  eV ein Maximum und fällt mit steigender  $E_i$  (aufgrund zunehmender Eindringtiefe und Ionenimplantation) wieder ab (Abb.: 2.14.).



**Abb. 2.14.:** Sputterausbeute  $Y$  in Abhängigkeit von der Ionenenergie  $E_i$  [1, p. 97]

### Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Ionen

Mit von Null aus wachsendem Einfallswinkel  $\Theta$ , gemessen vom Lot, steigt die Ausbeute  $Y$  zunächst an, weil dann die für die Ejektion eines Atoms erforderliche Richtungsänderung des Impulses geringer ist als bei senkrechtem Einfall.  $Y$  nimmt bei kleinen Winkeln  $\Theta$  mit  $\cos^{-1} \Theta$  zu. Bei großem  $\Theta$  wird die Ionenreflexion jedoch dominierend, sodass  $Y$  wieder abnimmt (Abb.: 2.15.)



**Abb. 2.15.:** Sputterausbeute  $Y$  in Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\Theta$  [1, p. 97]

### Art der zerstäubten Teilchen

Die Beschichtungsteilchen setzen sich beim Sputtern hauptsächlich aus neutralen Atomen zusammen. Ein geringer Anteil (<1%) an negativen und positiven Ionen sowie Atomclustern wurde jedoch ebenfalls beobachtet.

## Sputterrate

Bei senkrechtem Ioneneinfall wird ein Target mit der Rate  $x$  abgetragen.

$$x = \frac{Y(E_i) j_i M}{\rho e N_A} \quad [ms^{-1}] \quad (2.19)$$

Wobei gilt:

$Y$  = Sputterausbeute [dimensionslos]

$E_i$  = Ionenenergie [eV]

$M$  = Molare Masse des Targets [kgkmol<sup>-1</sup>]

$\rho$  = Targetdichte [kgm<sup>-3</sup>]

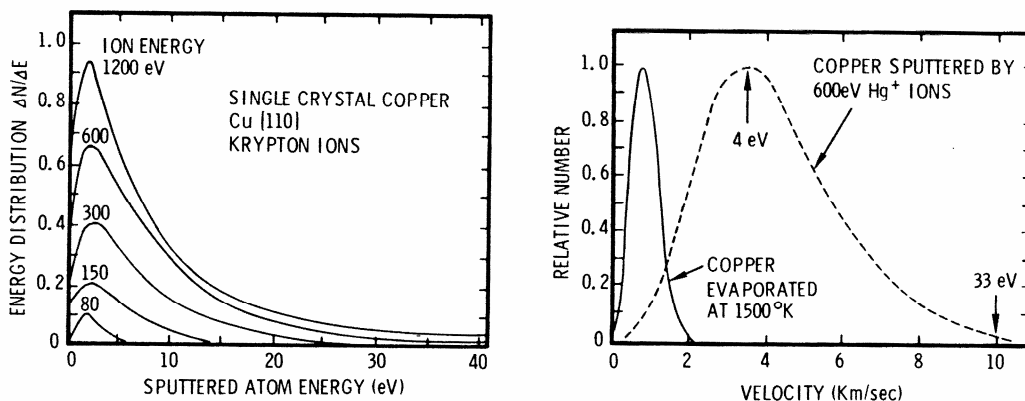
$j_i$  = Ionenstromdichte [Am<sup>-2</sup>]

$eN_A = 9,649 \cdot 10^7$  [Askmol<sup>-1</sup>]

Für die meisten Metalle liegt die Sputterausbeute im Bereich von nur einer Größenordnung um den Wert 1. Die Sputterraten stehen damit ganz im Gegensatz zu den Verdampfungsraten, die, in Abhängigkeit von der Quelltemperatur des Verdampfungsgutes, viele Größenordnungen überstreichen. Diese Tatsache bringt einen besonderen Vorteil des Sputterns in Hinblick auf die Herstellung von Legierungs- oder Mehrkomponentenschichten.

### Energieverteilung der zerstäubten Atome

Die zerstäubten Atome verlassen - durch die Impulsübertragung bedingt - den Festkörperverband mit relativ hoher Energie (5 bis 40eV), während beim Verdampfen die Atome nur Energien von 0,2 bis 0,3eV besitzen. Die Energie der Sputteratome kann durch die sogenannte Sigmund-Thompson Energieverteilung beschrieben werden, welche sich von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Aufdampfteilchen durch drei wesentliche Punkte unterscheidet: (i): die Sputterteilchen weisen eine Höchstenergie von einigen 100 eV auf, die durch die Auftreffenergie der Ionen bestimmt ist; (ii): gegen hohe Energien liegt ein quadratischer Abfall vor; (iii): bei geringen Teilchenenergien liegt ein linearer Anstieg vor. (Abb. 2.16.).



**Abb. 2.16.:** Energieverteilung von Sputterteilchen [2, p. 188]



### Mechanismus des Sputterprozesses

Dem Sputterprozess liegen stoßmechanische Wechselwirkungen zwischen den auftreffenden Ionen und den Gitteratomen des Targets zugrunde. Das einfallende Ion gibt seine Energie in Form von Stoßkaskaden ab. Die notwendige Impulsumkehr wird durch Stöße der Targetatome untereinander erreicht. Die Freisetzung von Atomen erfolgt aus einer Tiefe von etwa 1nm.

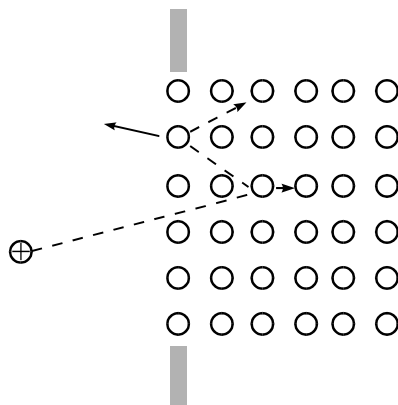
Um quantitative Aussagen zu erhalten, muß die Transporttheorie auf den Stoßkaskadenmechanismus angewendet werden. Weitere Annahmen über das Wechselwirkungspotential bei den binären Stößen: Bei Ionenenergien  $E_i < 1\text{keV}$  ist das Born-Mayer-Potential und bei  $E_i > 1\text{keV}$  das Thomas-Fermi-Potential maßgebend. Damit erhält man für die Sputterausbeute

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \frac{E_i}{E_0} \quad (2.20)$$

$M_i$  = Ionenmasse;  $M_t$  = Targetatommasse. Die Größe  $\alpha$  ist eine Funktion von  $M_t/M_i$ , die im Bereich der technisch relevanten Materialien nicht stark variiert. Die Materialabhängigkeit kommt im wesentlichen durch die Sublimationsenthalpie  $E_0$  des Targetmaterials zustande. Im Gegensatz zu thermischen oder chemischen Prozessen, die exponentiell von der Aktivierungsenergie abhängen, liegt beim Sputtern nur eine Abhängigkeit in der ersten Potenz vor.

Abhängig von der Ionenenergie und Ionenmasse werden drei Sputterregime unterschieden:

#### Single-Knock-on-Regime



Ionenenergie klein und/oder Ionenmasse klein

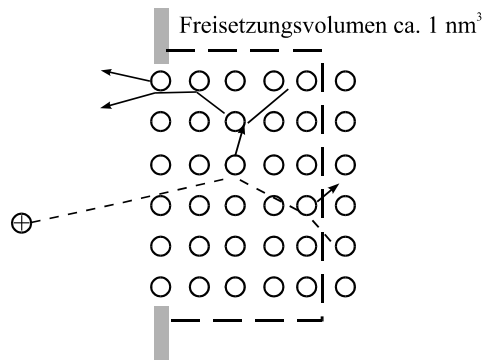
$$M_i < : Y \propto 10^{-1} \quad (2.21)$$

$$E_i < 10\text{eV} : Y \propto \frac{E_i}{U_0} \quad (2.22)$$

$U_0$  = Oberflächenbindungsenergie

Weiters können bei Ionen, deren Energien sehr knapp an der Schwellenergie  $E_{thres}$  (d.i. jene Ionenenergie, ab der Sputtererignisse stattfinden können,  $E_{thres} \propto U_0$ ) liegen, auch Verdampfungsprozesse ausgelöst werden. Die thermische Energie der auftreffenden Ionen liegt im Bereich der thermischen Energie der Targetteilchen.

### Lineare Stoßkaskade

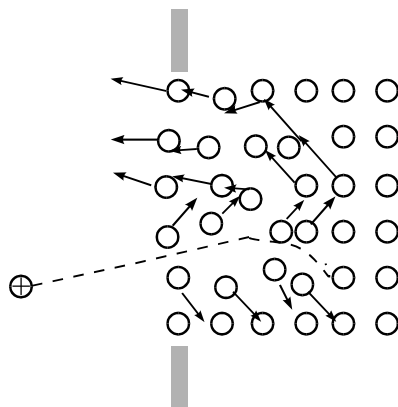


Ionenenergie 0.1 - 10 keV  
 Stoßpotentiale:  
 $E^+$  0.1 - 1 keV: Born-Mayer  
 $E^+$  1 - 10 keV: Thomas-Fermi

$$Y \propto \frac{4 M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \frac{E_i}{U_0} \quad (2.23)$$

$M_t$  = Masse der Targetatome

### Thermal Spike Regime



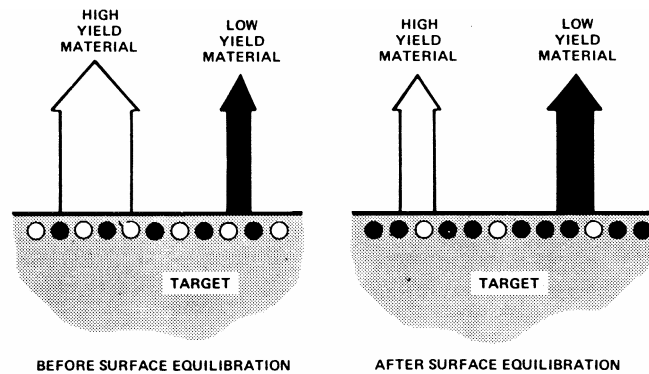
Ionenenergie > 10 keV

$$Y \propto e^{\left(\frac{U_0}{k_B T}\right)} \quad (2.24)$$

d. i. eine Verdampfungs-  
 charakteristik des  
 Emissionsvolumens

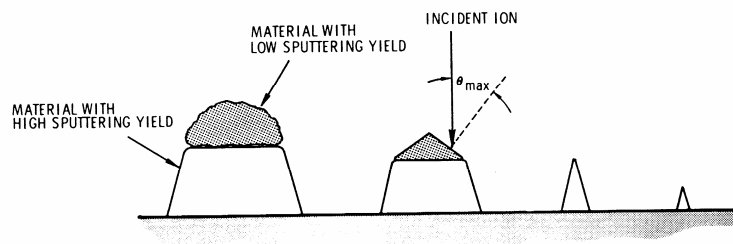
### Sputtern von Legierungen

Beim Sputtern von Legierungen aus Komponenten mit unterschiedlichen Ausbeuten tritt an der Targetoberfläche eine Anreicherung der Komponente mit der geringeren Sputterausbeute auf. Da Diffusionsprozesse im Target durch intensive Kühlung unterbunden werden, stellt sich aus Gründen der Massenerhaltung nach einer gewissen Einlaufzeit ("Konditionierphase") ein stationärer Zustand ein, in dem das Produkt aus Oberflächenkonzentration und Sputterausbeute für jede Komponente ihrer Konzentration im Target proportional ist. Somit hat der Strom der Beschichtungsteilchen die gleiche Zusammensetzung wie das Targetmaterial. Diese Vorgänge vollziehen sich in einer Dicke von 5 bis 10nm (siehe Abb. 2.17.).



**Abb. 2.17.:** Sputtern von Legierungen [2, p. 184]

Weiters ist von Bedeutung, dass die totale Sputterausbeute  $Y_{tot}$  einer Legierung (oder Materialkombination) im allgemeinen kleiner ist als die Summe  $\sum a_i Y_i$ , die sich aus den Ausbeuten  $Y_i$  der reinen Komponenten und ihrem Molenbruch  $a_i$  ergibt. Dies hat seinen Grund darin, dass die schwächer zerstäubende Komponente, die die höhere Bindungsenergie besitzt, in der Oberfläche angereichert wird. Dadurch erhöht sich der Mittelwert von  $E_0$ , was wiederum die Ausbeute  $Y$  herabsetzt.



**Abb. 2.18.:** Sputtern von Legierungen (Konusbildungen) [2, p. 184]

Die totale Ausbeute  $Y_{tot}$  kann sogar beträchtlich kleiner sein als der Summenwert. Dieser Effekt tritt auf, wenn sich die  $Y_i$ -Werte der Legierungskomponenten stark unterscheiden. Die Atome mit kleinem  $Y_i$  bilden auf der Oberfläche des stark zerstäubenden Materials Inseln, die das darunterliegende Material vor der Zerstäubung weitgehend abschirmen. Dies führt zur Ausbildung von Kegeln, deren Öffnungswinkel dem Einfallswinkel  $\theta_{max}$  für maximale Ausbeute (siehe Abb. 2.18.) entsprechen. Die Sputterausbeute an einer solchen mit Kegeln besetzten Oberfläche liegt nahe bei dem Wert  $Y_i$  der schwach zerstäubenden Komponente.

### Sputtern von Verbindungen

Verbindungen werden entweder als Moleküle oder in Form einzelner Bruchstücke abgesputtert. Letzteres wurde vor allem bei Oxiden beobachtet (z.B.:  $Ta_2O_5 \Rightarrow Ta, TaO$  und  $O$ ). Das Oxid wird im allgemeinen stärker zerstäubt als das entsprechende reine Metall, wobei allerdings  $Al_2O_3$  eine Ausnahme bildet.

### 2.1.2.3 Praktische Aspekte der Sputtertechnologie

#### Gleichspannungs-(DC)-Sputtern

In diesem Fall wird zwischen den Elektroden eine anomale Glimmentladung aufrechterhalten.

Typische Betriebsdaten: Druck  $p = 10\text{Pa}$  (Ar)  
Spannung  $U = 3000\text{V}$   
Stromdichte  $j = 1\text{mAcm}^{-2}$   
Beschichtungsrate  $r = 40\text{nmmin}^{-1}$

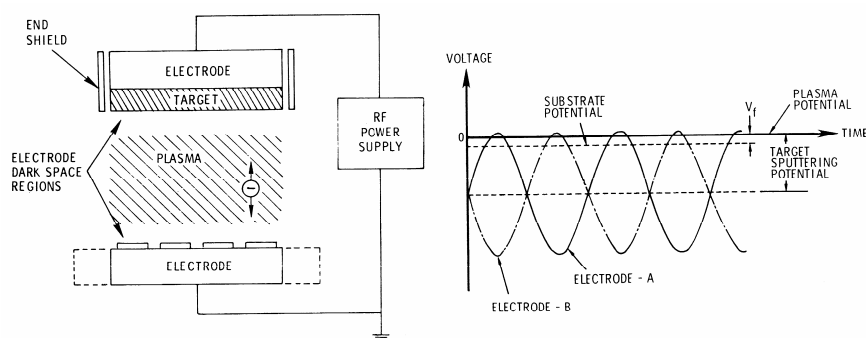
Diese "Urform" des Sputterverfahrens hat viele Nachteile:

- ... geringe Beschichtungsrate
- ... hohe Wärmebelastung der Substrate durch energiereiche Elektronen
- ... Sputtern von Isolatoren ist wegen Aufladung des Targets nicht möglich
- ... Streuung der Beschichtungsteilchen am Sputtergas (Teilchen verlieren ihre hohe Anfangsenergie, was zu qualitativ schlechteren Schichten führen kann)
- ... Inkorporation von Atomen des Sputtergases in die Schicht

Diese Nachteile wurden durch die Entwicklung verschiedener Verfahren weitgehend behoben, sodass die Sputtertechnologie heute zu den universellsten und am weitest verbreiteten Beschichtungsverfahren zu zählen ist.

#### Hochfrequenz-(RF)-Sputtern

Der Vorteil des RF-Sputterns liegt einerseits darin, dass mit einer Hochfrequenzspannung ( $f = 13,56\text{MHz}$ , erlaubte Industriefrequenz) eine Entladung bei wesentlich geringeren Druckwerten (0,5 bis 2 Pa) als mit einer Gleichspannung aufrechterhalten werden kann. Andererseits können Isolatoren und Halbleiter nur durch eine Hochfrequenzentladung zerstäubt werden.



**Abb. 2.19.:** Hochfrequenz-Sputtern [2, pp. 206 & 207]

Das Sputtern in einer HF-Gasentladung beruht darauf, dass sich jede kapazitiv an das Plasma gekoppelte Oberfläche diesem gegenüber negativ auflädt. Verbindet man beispielsweise das Target  $T$  einer planar Diodenanordnung (siehe Abb. 2.19.) über eine

Kapazität mit einem Pol einer HF-Quelle, deren anderer Pol über eine metallische Gegenelektrode (Substrathalter S) an das Plasma gekoppelt ist, so können zunächst während der positiven Halbwelle wegen ihrer höheren Beweglichkeit viel mehr Elektronen das Target erreichen als Ionen während der negativen Halbwelle. Da die Bedingung der Quasineutralität verlangt, dass auf eine gleichstrommäßig isolierte Elektrode im zeitlichen Mittel ebenso viele Elektronen wie Ionen einströmen, bildet sich am Target eine negative Gleichspannungsaufladung ("Self-Bias") relativ zum Plasma.

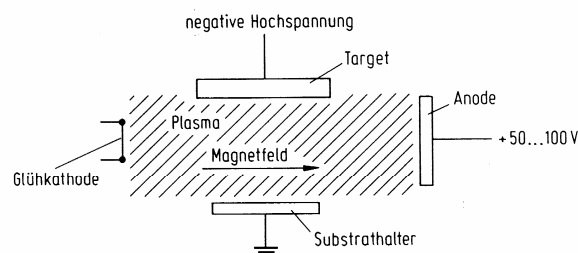
Im stationären Zustand kann der Betrag der DC-Biasspannung  $U_t$  - bei geeignetem Anpassungsnetzwerk - nur wenig kleiner sein als die Amplitude des HF-Spannungsabfalles zwischen Plasma und Target. Die Frequenz der HF-Spannung wird so hoch gewählt, dass die Ionen den zeitlichen Variationen der Spannung nicht folgen können, die Elektronen jedoch sehr wohl ( $f > 1\text{MHz}$ ; üblich  $13,56\text{MHz}$ ). Dann fließen während der ganzen HF-Periode Ionen zum Target. In einem kurzen Zeitabschnitt, in dem das Target positiv gegenüber dem Plasma ist, fließt ein relativ großer Elektronenstrom. Das Target wird also praktisch kontinuierlich mit Ionen bombardiert.

### Bias-Sputtern

Dabei wird der Substrathalter nicht auf Massepotential gehalten, sondern gegen Masse isoliert an eine Spannung gelegt. Zumeist wird negatives Potential (-50 bis -200V) verwendet, was ein Ionenbombardement des Substrats zu Folge hat. Dieser Ionenbeschuss entfernt lose gebundene Oberflächenverunreinigungen und hat in gewissen Anwendungsfällen positive Auswirkungen auf die Schichtstruktur.

### Triodensystem

Bei diesem System wird mit Hilfe einer Glühkathode, die thermisch emittierte Elektronen liefert, eine Entladung bei geringen Drücken (0,05 bis 0,1 Pa) aufrechterhalten (siehe Abb. 2.20.). Radiale Plasmaverluste werden durch ein axiales Magnetfeld reduziert. Den Vorteilen, wie hohe Beschichtungsrate bei geringen Drücken, steht der Nachteil gegenüber, dass die Glühkathode gegen reaktive Gase empfindlich ist (Verringerung der Lebensdauer).



**Abb. 2.20.:** Trioden-Sputtersystem [1, p. 105]

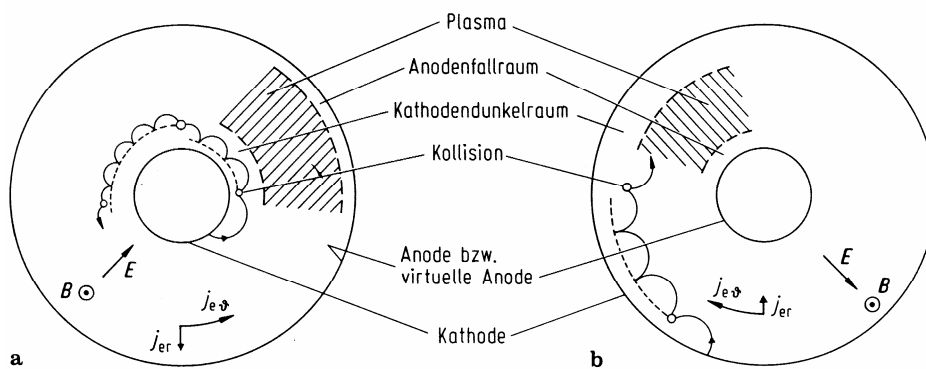
### Magnetron-Sputtersysteme

Der Bereich der Anwendungen - insbesondere in der High-Tech-Industrie - konnte durch die Entwicklung und den Einsatz der Magnetron-Sputterquellen beträchtlich erweitert werden. Die Magnetron-Sputtersysteme ermöglichen hohe Beschichtungsraten im niedrigen Druckbereich (bis unter 0,1 Pa) bei geringer Substraterwärmung.

Zum Prinzip des Magnetrons: Über der Kathode (Target) wird mit Hilfe eines zum elektrischen Feld  $E$  transversalen Magnetfeldes  $B$  eine "Elektronenfalle" erzeugt. Das ist ein

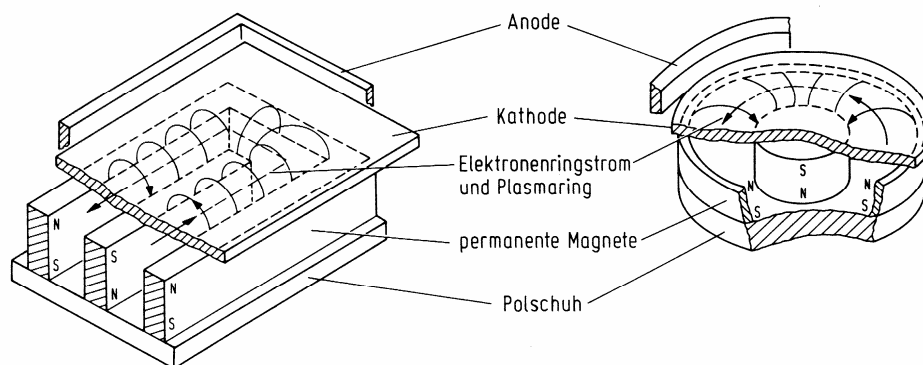
Gebiet, in dem die Elektronen infolge der  $E \times B$ -Drift einen in sich geschlossenen Ringstrom bilden. Das Magnetfeld  $B$  von einigen 10mT (=100G) beeinflusst die Ionen praktisch nicht, sondern nur die wesentlich leichteren Elektronen.

Magnetron-Entladungen gleichen in ihrem äußeren Erscheinungsbild einer herkömmlichen Glimmentladung: Kathodendunkelraum, Plasma und Anodenfallraum sind beobachtbar. Ein an der Kathode durch Ionenstoß befreites Elektron von einigen eV Anfangsenergie beschreibt einen Zykloidenbogen und bleibt nur frei, wenn es auf dem ersten Zykloidenbogen durch Wechselwirkung mit anderen Teilchen einen - die Anfangsenergie überschreitenden - Energieverlust erleidet (siehe Abb. 2.21.). Jedesmal, wenn das Elektron durch einen Stoß Energie verliert, beginnt es eine neue Zykloidenbahn und schreitet in radialer Richtung (zur Anode!) voran. Es entsteht also in der  $E \times B$ -Richtung ein Elektronenringstrom der Dichte  $j_{e\phi}$ .

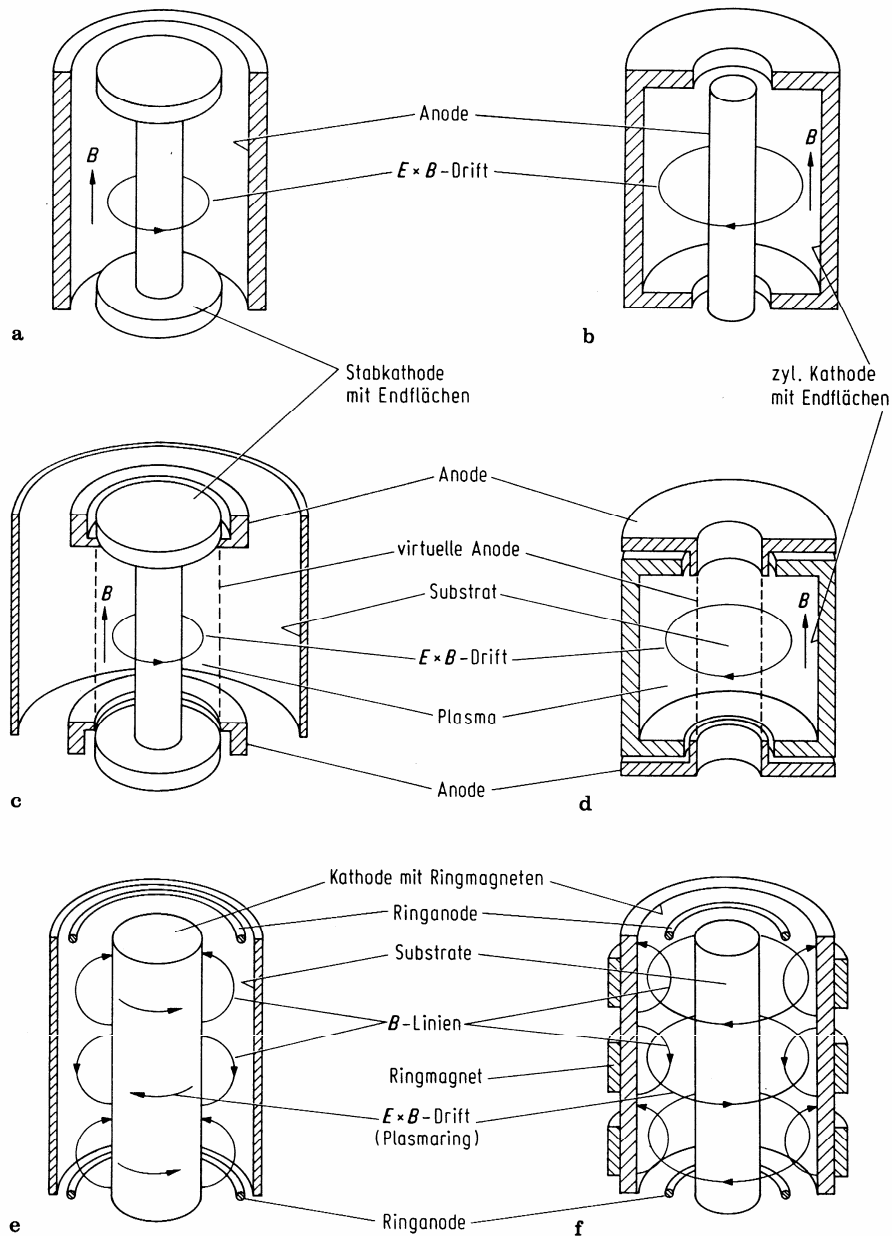


**Abb. 2.21.:** Schematische Darstellung der Elektronenbewegung im zylindrischen Magnetron  
**a:** Stabkathoden-System; **b:** Hohlkathoden-System [1, p. 107]

Technische Ausführungsformen für planare Magnetrons sind in Abb. 2.22., für zylindrische in Abb. 2.23. bzw. Sonderformen in Abb. 2.24. zu sehen.



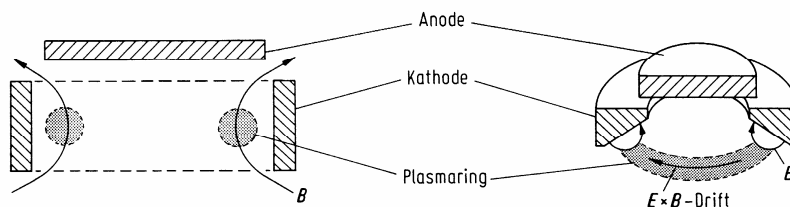
**Abb. 2.22.:** Magnetrons in Planar-Geometrie [1, p. 109]



**Abb. 2.23.:** Zylindrische Magnetron-Anordnungen [1, p.106]

Linke Seite: Stabkathoden ("Post-Magnetrons")

Rechte Seite: Inverses Magnetron ("Hohlkathode")



**Abb. 2.24.:** Sonderformen einer Magnetron-Anordnung ("Sputter-Gun"; "S-Gun") [1, p. 109]

Planare und Sputter-Gun-Magnetrons sind die zur Zeit am meisten verwendeten Sputterquellen, obgleich in zunehmendem Maße auch zylindrische Formen zur Anwendung kommen (Beispiel: Beschichtungen für Gleitlagerschalen der Fa. **MIBA**, OÖ; "rotatable

Magnetrons" zur Beschichtung grosser Glaspanele für elektronische oder architektonische Anwendungen).

Planare Magnetrons in Rechteckform werden in Abmessungen bis zu 5m Länge hergestellt. Sie dienen zur Beschichtung großer ebener Flächen (z.B.: Architekturglas). Es können Beschichtungsraten  $> 1\mu\text{m}/\text{min}$  mit einer Gleichmäßigkeit besser  $\pm 5\%$  erreicht werden. Es sei noch erwähnt, dass oben genannte Verfahren teilweise miteinander kombinierbar sind. So ist Bias-Sputtern mit Magnetrons, oder HF-Sputtern mit Magnetrons, sowohl in Planar- als auch Zylindergeometrie möglich und auch technisch realisiert.

Typische Prozeßparameter einer Magnetronentladung:

Druck  $p = 10^{-1}\text{Pa}$   
Magnetfeld  $B = \text{einige } 10^{-2}\text{T}$   
Spannung  $U = 800\text{V}$   
Stromdichte  $j = 20\text{mAcm}^{-2}$   
Beschichtungsrate  $r = 1\mu\text{mmin}^{-1}$

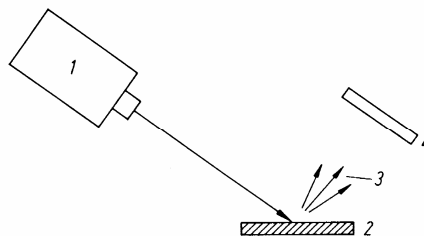
Der Vergleich mit den Daten für eine herkömmliche Diodenanordnung (siehe S 25!) zeigt den Vorteil des Magnetron-Sputterns

### Ionenstrahl-Sputtern

Das Ionenstrahl-Sputtern (siehe Abb. 2.25.) hat gegenüber den bisher genannten Techniken folgende Vorteile:

1. geringer Druck ( $<10^{-3}\text{Pa}$ ) im Bereich des Target und der Substrate
2. keine Wechselwirkung zwischen Substrat und Plasma
3. die Energie  $E_i$  und die Stromdichte  $j_i$  der bombardierenden Ionen können unabhängig voneinander in weiten Grenzen variiert werden

Die oben genannten Punkte und die Tatsache, dass die Ionenstrahlsysteme nur geringe Sputterraten aufweisen, beschränken deren Anwendung auf Forschung und Entwicklung.

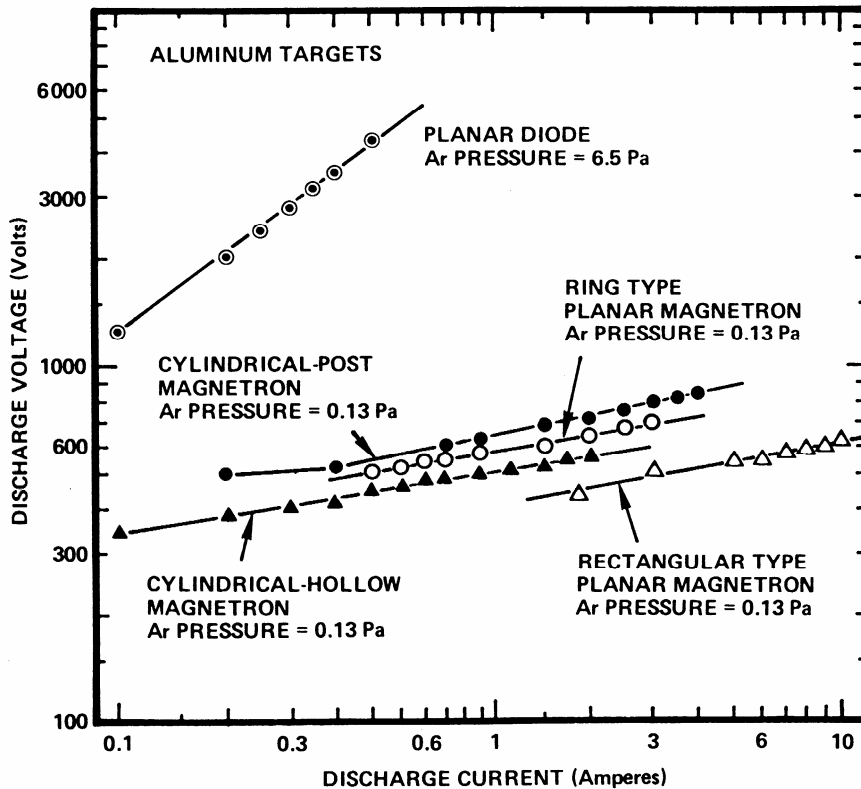


**Abb. 2.25.:** Ionenstrahl-Sputtersystem: **1** Ionenstrahlquelle, **2** Target, **3** zerstäubte Teilchen, **4** Substrate [1, p. 111]



## Strom-Spannungs-Charakteristik

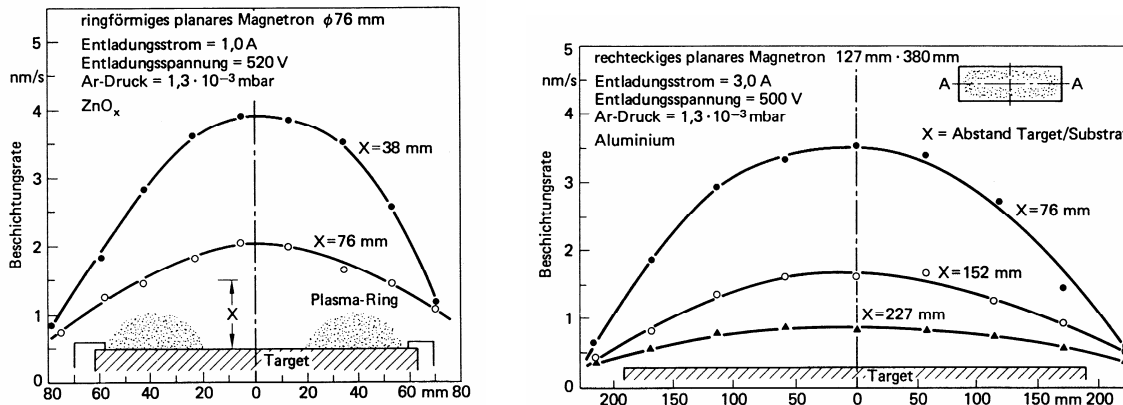
Aus den Strom-Spannungs-Kennlinien einer Entladung (siehe Abb. 2.26.) können Aussagen über den Grad der Ionisation, der Effizienz des Elektroneneinschlusses und weitere Plasmakenndaten gewonnen werden. Zur Bestimmung der Erosionsrate am Target und damit der Beschichtungsrate am Substrat bei verschiedenen Prozeßparametern ist es ebenfalls erforderlich, die Strom-Spannungs-Charakteristika der jeweiligen Anordnung zu kennen.



**Abb. 2.26.:** Strom-Spannungs-Kennlinien verschiedener Sputtersysteme [2, p. 201]

## Schichtdickengleichmäßigkeit

Für viele Anwendungen der Dünnschichttechnologie ist naturgemäß eine möglichst gleichmäßige Schichtdicke über die gesamte Substratoberfläche erforderlich. Durch die endliche Größe der Targets bedingt, treten jedoch bei großflächigen oder komplex geformten Substraten Schichtdickengradienten auf (siehe Abb. 2.27.). Wie bereits bei den Bedampfungstechniken erläutert, kann durch konstruktive Maßnahmen (Bewegliche Substrathalter, bestimmte Abstandsverhältnisse zwischen Target und Substraten u.a.) eine Schichtdickengleichmäßigkeit besser als  $\pm 2\%$  erreicht werden.



**Abb. 2.27.:** Schichtdickenverteilung für Planar-Magnetrons [3, p. 125]

### Sputtertargets

Für nahezu alle Formen von Sputteranordnungen steht serienmäßig eine große Auswahl an Materialien (Reinelemente, Legierungen und Verbindungen) für Sputtertargets in verschiedenen Reinheitskategorien zur Verfügung.

Die Herstellung von Targets kann durch:

- ... herkömmliche Schmelz- und Gießverfahren
- ... Vakuumschmelzverfahren
- ... Pulvermetallurgische Verfahren
- ... Beschichtung (z. B. mittels thermischem Spritzen)

erfolgen.

### 2.1.3. Ionenplattieren

#### 2.1.3.1. Einleitung

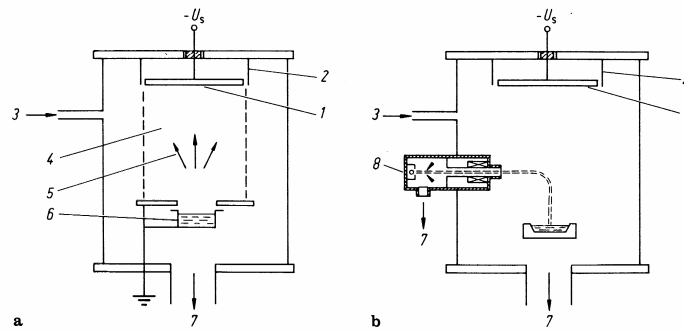
Das Ionenplattieren ist ein Vakuumbeschichtungsverfahren, bei dem die Substratoberfläche und/oder die sich abscheidende Schicht einem Teilchenstrom hinreichend hoher Energie ausgesetzt wird, um in der Übergangszone Substrat/Schicht ("Interface") sowie in der Schicht selbst Veränderungen (gegenüber einer Beschichtung ohne Teilchenbeschuss) zu verursachen.

Der Ionenplattierprozess besteht aus zwei grundlegenden Phasen:

1. Sputterreinigung der Substratoberfläche
2. Beschichtung unter der Einwirkung von Ionenbeschuss

Nachdem die Beschichtungsanlage auf einen Druck unter  $10^{-3}$  Pa ( $10^{-5}$  mbar) evakuiert wurde, wird bei gedrosseltem Pumpsystem ein Inertgas (zumeist Argon) eingelassen. Bei ca. 5 Pa wird mit Hilfe einer negativen Hochspannung (0,3 bis 5 kV) am Substrat eine Glimmentladung gezündet (siehe Abb. 2.28.). Dadurch wird das Substrat durch Ionenbeschuss gereinigt. Dann erfolgt bei weiterbestehender Entladung das Bedampfen des

Substrats. Dabei werden die Prozeßparameter so eingestellt, dass die Rate (am Substrat) der kondensierten Teilchen höher als die der wiederzerstäubten ist.



**Abb. 2.28.:** Anordnungen zum Ionenplattieren: 1 Substrathalter; 2 Abschirmung (Masse); 3 Gaseinlaß; 4 Plasma; 5 Dampfstrom; 6 Verdampfer; 7 Vakuumsystem; 8 Elektronenkanone [1, p. 122]

Seit ca. 1980 werden HSS-Werkzeuge zum Zerspanen, Umformen und Schneiden mit Hartstoffschichten (TiN, TiC) veredelt. Dabei kommt hauptsächlich das Ionenplattieren zur Anwendung. Neben den funktionellen Schichten gewinnen auch die dekorativen Schichten immer mehr an Bedeutung: Goldfarbene, extrem harte, abriebfeste und korrosionsbeständige TiN-Schichten sind ein attraktiver Überzug für Gebrauchsgegenstände, wie beispielsweise Uhregehäuse, Brillenrahmen, Schmuck u.v.a.m..

### **2.1.3.2. Wirkungen des Teilchenbeschusses auf Interface- und Schichteigenschaften**

Zerstäubung: Der Teilchenbeschuß bewirkt zunächst die Desorption schwach gebundener ( $<1\text{eV}$ ) Adsorptionsschichten, dann die Zerstäubung von Fremd- und Reaktionsschichten (beispielsweise Oxide mit Dicken von 1 bis 10nm) und schließlich die des Substratmaterials selbst. Weiters kommt es auch während des Schichtaufbaues zu einem teilweisen Wiederzerstäuben der kondensierten Teilchen.

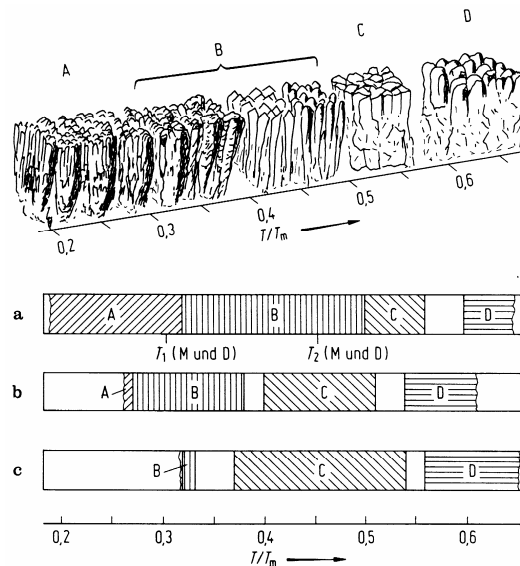
Temperaturerhöhung: Wird weniger als 25eV auf ein Gitteratom übertragen, so geht diese Energie in Phononenenergie über und bewirkt eine Temperaturerhöhung. Dieser Prozeß gilt für den überwiegenden Teil der auftreffenden Teilchen.

Störungen der Kristallstruktur: Die im Substrat und der Schicht ausgelösten Stoßkaskaden erzeugen hier eine hohe Defektkonzentration, die im Extremfall bis zur Amorphisierung führen kann. So entsteht ein Punktdefekt, wenn mehr als 25eV auf ein Gitteratom übertragen wird.

Änderungen der Oberflächentopographie: Aufgrund unterschiedlicher Sputterraten treten beim Vorhandensein von mehreren Komponenten Oberflächenveränderungen auf (Beispiel: Konusbildung; siehe auch Abschnitt 2.1.2.)

Änderung der chemischen Zusammensetzung: Verursacht durch unterschiedliche Sputterraten und Diffusion durch erhöhte Temperatur, treten Änderungen in der Stöchiometrie auf.

Implantation von Gasatomen: Nach Abgabe seiner Energie und Ladung kann das neutralisierte Ion unter Bildung einer Störstelle in die Schicht eingebaut werden.



**Abb. 2.29.:** Einfluß der Substrattemperatur  $T$  und der Biasspannung  $U_b$  am Substrat auf die Schichtstruktur von Titan. **a:**  $U_b = 0$ ; **b:**  $U_b = -5\text{kV}$ ; **c:**  $U_b = -10\text{kV}$ ; Argon-Druck:  $2,7\text{Pa}$ ; [1, p. 24]

Ausbildung des Interfaces: Wenn die Dampfquelle in Betrieb genommen wird, treffen außer den Gasteilchen auch neutrale, angeregte und ionisierte Dampfteilchen auf das Substrat. Durch Prozesse wie Implantation von energiereichen Dampfteilchen, Rückstoßimplantation von Oberflächenatomen und Rückstreuung abgestäubter Substrat- und Dampfteilchen kommt es zu einer teilweisen Durchmischung von Substrat- und Schichtmaterial. Die so entstehende Diffusionsschicht ist für die außergewöhnlich guten Haftungseigenschaften von ionenplattierten Schichten verantwortlich.

Keimbildung: Eine mit energiereichen Teilchen bombardierte Oberfläche besitzt wegen ihrer gestörten Kristallstruktur mehr Stellen erhöhter Bindungsenergie (=Keimstellen) als eine nicht bombardierte Oberfläche. Gegenüber dem Aufdampfen beobachtet man daher eine höhere Keimdichte und ferner den Beginn der Koaleszenz (Zusammenwachsen) zu einem zusammenhängenden Film bei geringer Massenbelegung. Diese erhöhte Keimdichte ist auch mitverantwortlich für die gute Haftung.

Einflüsse auf die Schichtstruktur: Wie bereits angesprochen, erzeugt ein Ionenbombardement auf dem Substrat zum einen Punktdefekte und erhöht damit die Keimdichte; zum anderen wird durch Energieübertragung auf die Adatome deren transiente (d. h. kurzzeitige) Beweglichkeit erhöht. Diese Erhöhung der Beweglichkeit kann nicht alleine auf die Erhöhung der Substrattemperatur durch den Beschuss mit energiereichen Teilchen zurückgeführt werden. Gegenüber dem Fall ohne Ionenbeschuss entsteht eine Schichtstruktur mit dicht gepackten kleinen Kristalliten. In Abb. 2.29. ist eine schematische Darstellung der Schichtstrukturen unter Einfluß von verschiedenen Biasspannungen zu sehen.

Das dichte Gefüge von Aufdampfschichten bei hoher Substrattemperatur unterscheidet sich folgendermaßen von dem der Ionenplattierschichten: Die durch Bedampfen bei entsprechend hoher Temperatur entstandene Struktur ist das Ergebnis von Rekristallisation und Kornwachstum durch Volumendiffusion. Beim Ionenplattieren spielt die Volumendiffusion wegen der vergleichsweise tieferen Substrattemperatur eine wesentlich geringere Rolle. Durch das intensive Ionenbombardement werden aber kontinuierlich neue Keime gebildet, so dass ein feinkörniges, dichtes Gefüge entsteht.

Einbau von Fremdatomen: Bei allen Beschichtungsprozessen werden Fremdatome in die Schicht eingebaut - sei es als nicht erwünschte Verunreinigung oder als gezieltes Mittel, um besondere Schichteigenschaften zu erreichen. Beim Ionenplattieren hat vor allem die Herstellung von Nitriden und Carbiden für Hartstoffschichten durch reaktive Verfahren eine breite Anwendung gefunden.

### 2.1.3.3. Praktische Aspekte des Ionenplattierens

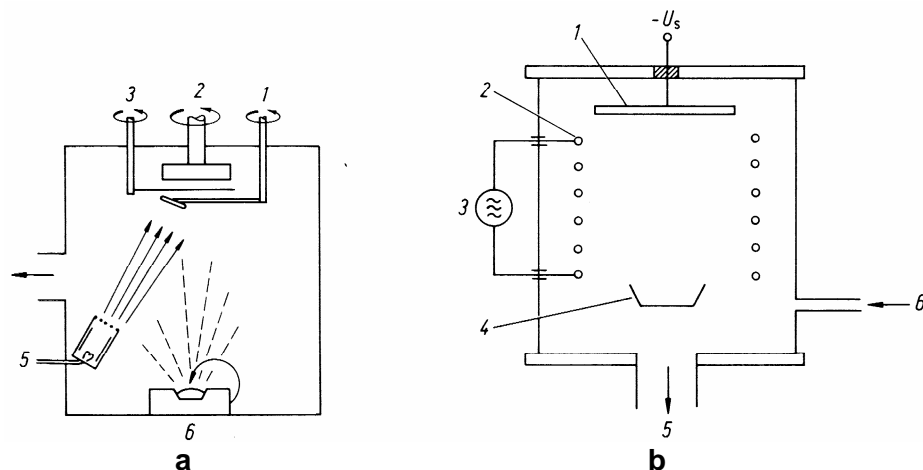
Wie bei der Sputtertechnologie ist es auch beim Ionenplattieren bei nahezu allen Teilverfahren möglich, diese im reaktiven Modus zu betreiben. Von den zahlreichen Ausführungsformen von Ionenplattieranlagen seien nur einige wenige als Beispiel angeführt:

Ionenplattieren mit DC-Glimmentladung: Eine schematische Darstellung dieser einfachsten Einrichtung zum Ionenplattieren ist in Abbildung 2.28. zu sehen.

Ionenplattieren mit getrennter Ionenquelle: Dabei werden die Dampf- und Ionenstrahlen in getrennten Bereichen erzeugt (siehe Abb 2.30.).

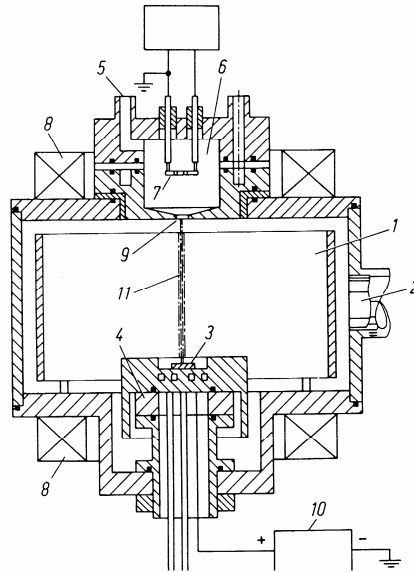
Ionenplattierung mit HF-Entladung: (siehe Abb 2.30.)

Ionenplattieren mit Niedervolt-Bogenentladung: Dieses Verfahren wird zur großtechnischen Beschichtung von Werkzeugen mit hochqualitativen Hartstoffschichten eingesetzt. Aus einer Niedervolt-Bogenentladung (6) wird ein Elektronenstrahl (11) ( $U=70V$ ;  $I=140A$ ) extrahiert, der mit einer Leistungsdichte von etwa  $10kWcm^{-2}$  auf das Verdampfungsgut (3,4) trifft. Der entstehende Dampf wird zu etwa 50% ionisiert, und es fließen zum Substrat (1) (-200V Bias) Ionenströme mit 15 bis 30A (siehe Abb 2.31.).

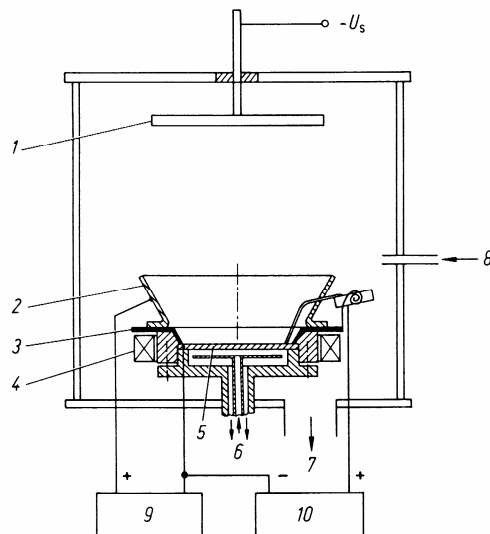


**Abb. 2.30.:** a: Ionenplattieren mit getrennter Ionenquelle: 1 Ionensonde, 2 Substrathalter, 3 Blende, 4 Pumpsystem, 5 Ionenquelle, 6 Verdampfer

b: Ionenplattieren mit HF-Entladung: 1 Substrathalter, 2 HF-Spule, 3 HF-Generator, 4 Verdampfer, 5 Pumpsystem, 6 Gaseinlaß [1, p. 127]



**Abb. 2.31.:** Ionenplattieren mit Niedervolt-Bogenentladung: **1** Substrathalter, **2** Pumpsystem, **3** Anode (Verdampfungsgut), **4** wassergekühlter Tiegel, **5** Gaseinlaß, **6** Niedervoltentladung, **7** Glühkathode, **8** Magnetspule, **9** Elektronenaustrittsblende, **10** Stromversorgung, **11** Elektronenstrahl [1, p. 135]



**Abb. 2.32.:** Ionenplattieren mit thermischer Bogenentladung (Arc-Technik)  
**1** Substrathalter, **2** Anode, **3** Isolator, **4** Magnetspule, **5** Kathode, **6** Kühlwasser, **7** Pumpsystem, **8** Gaseinlaß, **9** Stromversorgung, **10** Funkengenerator [1, p. 136]

Ionenplattieren mit thermischem Bogen: Ein Lichtbogen brennt zwischen dem zu verdampfenden Material (Kathode) und der Anode in Form von ständig sich bewegenden Brennflecken. Aufgrund der hohen Energiedichte ( $10^7 \text{Wcm}^{-2}$ ) wird im Bereich dieser Brennflecken Material verdampft. Der Ionisationsgrad des verdampften Materiales kann bis zu 100% betragen. Trotz einiger Probleme ("Tröpfchenbildung") hat dieses Verfahren ebenfalls breite Anwendung gefunden (siehe Abb. 2.32)

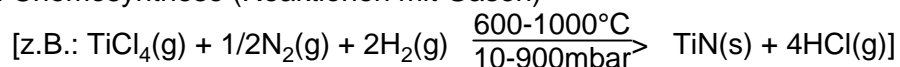
## 2.2. CVD (Chemical Vapour Deposition)

Die CVD (Chemical Vapour Deposition)-Verfahren verwenden Prozesse, bei denen chemische Reaktionen in der Gasphase bei Drücken von 0,01 bis 1bar und Temperaturen von etwa 200 bis 2000°C unter Zufuhr von Wärme- und/oder Strahlungsenergie ablaufen und dabei Festkörperprodukte und flüchtige Nebenprodukte bilden.

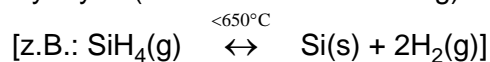
Die einzelnen Gaskomponenten werden zusammen mit einem inerten Trägergas (meist Argon) durch eine Reaktorkammer geleitet, in der der Festkörper durch eine heterogene Reaktion als Schicht oder durch eine homogene Reaktion als Pulver abgeschieden wird.

Vier grundsätzliche Reaktionstypen werden unterschieden:

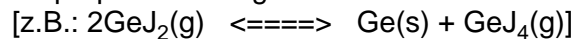
1. Chemosynthese (Reaktionen mit Gasen)



2. Pyrolyse (Thermische Zersetzung)



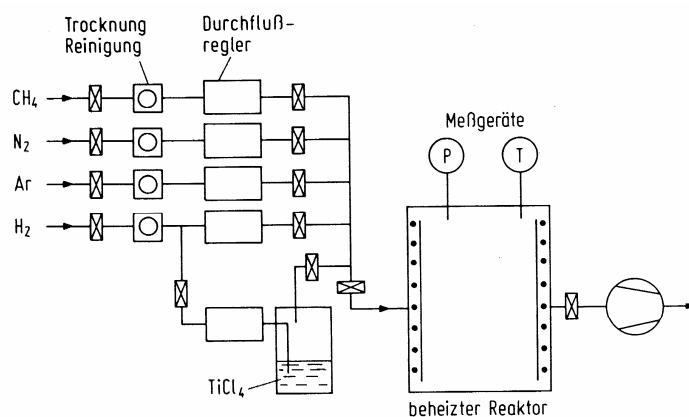
3. Disproportionierung



4. Photopolymerisation

Die CVD-Verfahren werden zur Herstellung von Schichten aus refraktären und anderen Metallen, Halbleitern, Boriden, Carbiden, Nitriden und Oxiden verwendet. Dem Vorteil, dass viele Materialien nahezu theoretischer Dichte, guter Haftfestigkeit, gleichförmig und mit großer Reinheit aufgebracht werden können, steht der Nachteil gegenüber, dass nicht für jedes gewünschte Schichtmaterial passende Reaktionen existieren, das Substrat der (meist hohen) Reaktionstemperatur standhalten und den Reaktanden gegenüber chemisch stabil sein muß.

In Abbildung 2.33. ist ein typischer Reaktor für die Aufbringung von TiN- und TiC-Hartstoffschichten auf Werkzeugen zu sehen.



**Abb. 2.33.:** CVD-Anlage (Reaktor) für die TiN- bzw. TiC-Beschichtung [1, p. 147]

Vor dem Beschichtungsvorgang wird die Reaktorkammer durch Evakuieren und Spülen mit Inertgas gereinigt. Um die Haftfestigkeit der Schichten zu erhöhen, wird vielfach Wasserstoff über die heißen Substrate geleitet.

Das Reaktionsgas läßt man laminar durch die Kammer strömen. Eine turbulente Strömung brächte zwar höhere Beschichtungsraten, hätte aber den Nachteil der schlechten Ausnutzung bei hohen Durchflußraten und könnte zu Ungleichmäßigkeiten in der Beschichtung führen. Die Gleichmäßigkeit wird weiters durch Bewegung der Substrate und/oder durch strömungstechnische Maßnahmen erreicht.

Die Heizung der Substrate kann durch Strahlungsheizung, direktes resistives oder induktives Heizen der Substrate oder des Substrathalters erfolgen.

## **2.2.1. PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition)**

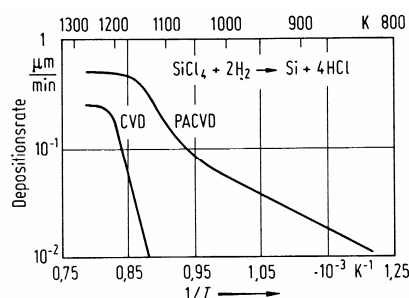
### **2.2.1.1. Einleitung**

PACVD ist ein Verfahren zur Bildung fester Niederschläge durch chemische Reaktionen in einem Gas, dem durch ein Plasma Energie zugeführt wird. Die zur Reaktion bestimmten Gasmoleküle werden im Plasma dissoziiert, in Radikale gespalten und/oder in angeregte Zustände übergeführt und reagieren daher bereits bei tieferen als den thermodynamisch erwarteten Temperaturen. Daher können durch PACVD thermisch sensiblere Substrate beschichtet werden als mit der herkömmlichen CVD. Weiters bilden sich nach Abkühlung auf Raumtemperatur geringere mechanische Spannungen aus. Vor und/oder während der Beschichtung können die Substrate durch Ionenbeschuß gereinigt werden.

Gegenüber den beim Sputtern und Ionenplattieren üblichen Plasmen bestehen folgende Unterschiede:

1. Die beim PACVD verwendeten mehratomigen Moleküle haben im Vergleich zum Argon niedrige Ionisierungspotentiale.
2. Viele reaktive Gase, vor allem Halogene, lagern Elektronen an.
3. Die Drücke sind im allgemeinen höher (10 bis 100Pa gegenüber <1Pa beim Sputtern), so dass die freie Weglänge der Teilchen entsprechend geringer ist.

In Abbildung 2.34. ist ein Vergleich der Beschichtungsraten von Si auf (111)Si für CVD und PACVD in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T$  bei einem Druck  $p = 533\text{Pa}$  zu sehen.



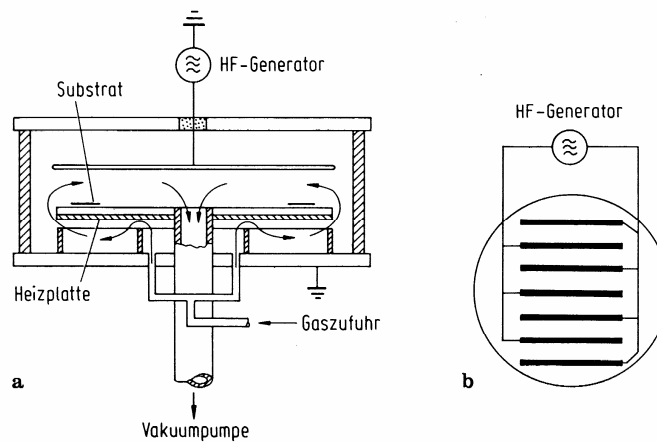
**Abb. 2.34.:** Vergleich CVD-PACVD [1, p.163]



Das Plasma für die PACVD-Prozesse kann sowohl mit Gleichspannung (DC) als auch mit Hochfrequenzspannung (RF) erzeugt werden. DC-Plasmen werden zumeist in einer Art Hohlkathoden-Magnetron erzeugt. RF-Plasmen erlauben die Abscheidung auf elektrisch isolierenden Substraten bzw. von isolierenden Schichten und haben daher eine weite Verbreitung in der industriellen Fertigung gefunden. Die Einkopplung der RF-Energie kann kapazitiv von außen oder innen (in Bezug auf die Vakuumkammer) erfolgen.

### 2.2.1.2. Praktische Aspekte des PACVD

Die Abbildung 2.35. zeigt einen Reaktor in Form einer planaren Diodenanordnung für die Produktion von Schichten in der Halbleitertechnik. Der Gasstrom wird von der Peripherie der Elektroden aus über die Substrate hinweggeleitet und über das Zentrum wieder herausgeführt. Die Verarmung an Reaktanden auf dem Wege des Gases über die Substrate wird durch die gleichzeitige Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit und der Stromdichte weitgehend kompensiert. Damit wird eine gute Gleichförmigkeit der Beschichtungsrate erreicht.



**Abb. 2.35.:** Reaktor für den PACVD-Prozeß [1, p. 169]

Die Drücke während der Beschichtung liegen im Bereich von 10 bis einige 100Pa. Das Saugvermögen der Vakuumpumpen beträgt ca. 100 bis 500m<sup>3</sup>/h. Magnetronanordnungen erlauben das Beschichten bei  $p < 1\text{Pa}$ . Wie beim CVD-Verfahren sind Gasversorgungs-, Pumpen- und Abgassysteme erforderlich, die dem Umstand Rechnung tragen, dass die verwendeten Gase vielfach toxisch, brennbar und an Luft selbstentzündbar sein können. Die Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor beträgt üblicherweise ca. 1s. Der Massentransport zum Substrat beruht bei hohen Drücken (100Pa) auf Diffusion und bei niedrigen Drücken (1Pa) auf Molekularströmung).

## 2.3. Weitere Beschichtungsverfahren:

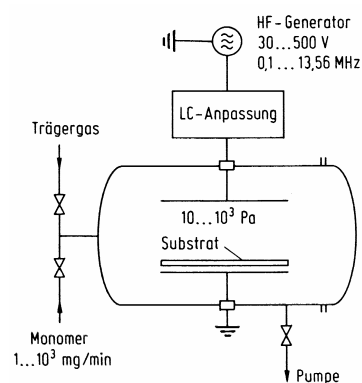
### 2.3.1. Plasmapolymersation:

Die Plasmapolymersation ist ein Prozeß, bei dem organische oder anorganische Polymerisate aus einem Monomerdampf unter der Einwirkung von Ionen, Elektronen und Photonen einer Gasentladung niedergeschlagen werden. Plasmapolymersation ist keine Polymerisation im konventionellen Sinne, bei der durch Vernetzung von Monomermolekülen ein Polymer entsteht, z.B. Polyäthylen aus Äthylen. Es entsteht vielmehr eine Polymerstruktur, bei der das Ausgangsmaterial nicht erhalten bleibt, sondern als Quelle für die Fragmente dient, aus denen größere Moleküle aufgebaut werden.

Der Polymerisationsvorgang läuft in folgenden Schritten ab:

1. Reaktionen in der Gasphase: Es bilden sich reaktive Spezies in Form von angeregten und ionisierten Molekülen und Molekülfragmenten, die sich zu Ketten, Clustern und freien Radikalen zusammenlagern
2. Die in Phase 1 gebildeten Spezies sowie die Monomermoleküle werden an der Substratoberfläche adsorbiert
3. Polymerisation der Teilchen und Fragmente auf der Substratoberfläche

Eine quantitative Beschreibung dieser Mechanismen bringt nur in wenigen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. Dennoch können Polymerschichten reproduzierbar mit genau definierten Eigenschaften, sehr dicht, pinholefrei und mit guter Haftung hergestellt werden. Da zumeist isolierende Schichten aufzubringen sind, verwendet man im allgemeinen RF-Entladungen in Reaktoren, die bei Drücken zwischen 10 und  $10^3$  Pa betrieben werden und vom Monomergas, das gegebenenfalls mit einem Trägergas (z.B.: Ar) vermischt ist, laminar durchströmt wird (siehe Abb. 2.36.). Die erreichbaren Beschichtungsraten liegen etwa zwischen  $0,3$  und  $100 \mu\text{m h}^{-1}$ .



**Abb. 2.36.:** Plasmapolymersations-Anlage [1, p. 179]

Anwendungen der Polymerschichten: Membranen für die inverse Osmose (Meerwasserentsalzung); Optische Schichten (Schutz- und Antireflexschichten auf Kunststoffen); Elektronik (Schutzschichten für Bauelemente); Kunststofftechnik (Haftvermittler); Biomedizin (Implantatbeschichtung); Dielektrika für mikroelektronische Anwendungen.

## 2.3.2. Elektrochemische und Chemische Abscheidung

### 2.3.2.1. Einleitung

Die elektrochemischen und chemischen Verfahren zur Herstellung von Schichten lassen sich in die galvanotechnische Abscheidung, die anodische Oxidation und die chemisch-reduktive (oder stromlose) Abscheidung unterteilen:

#### Galvanotechnik

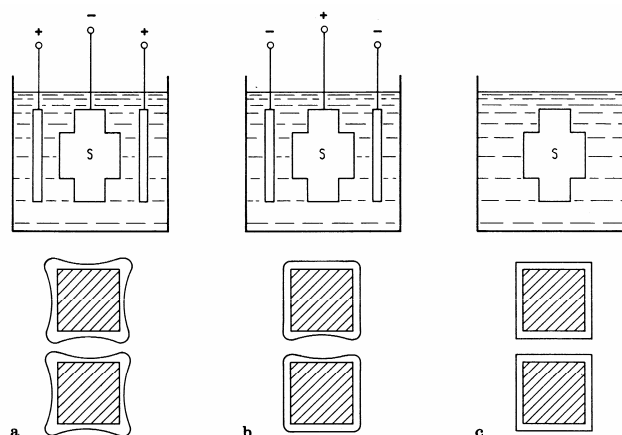
Die Galvanotechnik umfaßt die Abscheidung von Metallen und Legierungen in einem geeigneten Elektrolyten durch Stromdurchgang, wobei das metallische Substrat als Kathode geschaltet ist. Dabei werden exponierte Stellen und Kanten wegen der hier höheren Stromdichte stärker belegt als Bohrungen (siehe Abb. 2.37a.). Eine gleichmäßige Schichtdicke wird durch geeignet geformte Anoden und Blenden erreicht.

#### Anodische Oxidation

Die elektrochemische Bildung von Schichten in einem geeigneten Elektrolyten durch Stromdurchgang, wobei das Substrat als Anode geschaltet ist, wird als anodische Oxidation ("Anodisierung") bezeichnet. Die Schichtdickengleichmäßigkeit ist besser als bei den galvanisch hergestellten Schichten, doch treten sowohl in Bohrungen als auch an Kanten verminderte Dicken auf (siehe Abb. 2.37b.).

#### Chemisch-Reduktive Abscheidung

Hier geschieht die Abscheidung ohne äußere Stromquelle ("stromlos"). Die zum Abscheiden der Metalle aus dem Elektrolyten erforderlichen Elektronen werden dabei durch geeignete Reduktionsmittel geliefert. Wegen des Fehlens einer äußeren Stromquelle - und damit der ungleichmäßigen Stromdichte - ist die Schichtdicke auch an Kanten und in Bohrungen außergewöhnlich gleichmäßig (siehe Abb. 2.37c.). Es können somit Teile mit komplizierter Oberflächengeometrie konturengetreu beschichtet werden.



**Abb. 2.37.:** **a** Kathodische Abscheidung von Metallen; **b** anodische Oxidation; **c** chemische Abscheidung; **Oben:** experimentelle Anordnung; **Unten:** Schichtdickenverteilung an Kanten und Bohrungen, schematisch [1, p. 187]

### 2.3.2.2. Grundlagen der Galvanischen Abscheidung

#### Elektrochemische Reaktion/Faraday Gesetz

Bei der Zersetzung von Elektrolyten mit Hilfe des elektrischen Stromes handelt es sich um Redox-Vorgänge, die sich an den mit einer Gleichspannungsquelle verbundenen Elektroden der Elektrolytzelle abspielen. Dem im Elektrolyten gelösten positiven Metallion  $M^{n+}$  werden durch den elektrischen Strom an der Kathode  $n$  Elektronen zugeführt. Dabei entlädt sich das Metallion und schlägt sich an der Kathode nieder:  $M^{n+} + ne \rightarrow M$ .

Für den Zusammenhang zwischen umgesetzter Stoffmenge  $m$  und übergehender Elektrizitätsmenge  $q$  gilt das Faradaysche Gesetz:

$$m = \frac{\nu q M}{n F} \quad (2.25)$$

wobei

$m$  = abgeschiedene Stoffmenge [kg]

$M$  = molare Masse der abgeschiedenen Metallionen [kgkmol<sup>-1</sup>]

$n$  = Ladungszahl der Ionen

$F$  = Faradaykonstante =  $N_A \cdot e = 9,65 \cdot 10^7$  [Askmol<sup>-1</sup>]

$q$  = Elektrizitätsmenge [As]

$\nu$  = Ausbeutefaktor [ $<1$ ]

#### Elektrochemische Doppelschicht

Wenn ein Metall  $M$  in eine  $M^{n+}$ -Ionen enthaltende Lösung eingetaucht wird, treten geringe Mengen  $M^{n+}$ -Ionen aus dem Metall in die Lösung über, und es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht  $M \leftrightarrow M^{n+} + ne$  ein. Das Metall lädt sich dabei negativ gegenüber der Lösung auf, während diese zusätzliche positive Überschussladung erhält. Dadurch entsteht zwischen dem Metall und der Lösung eine Potentialdifferenz, das sog. Elektrodenpotential, das von der Art des Metalls, der Konzentration der Metallionen in der Lösung und der Temperatur abhängt und mit der Nernstsschen Gleichung zu berechnen ist.

Die auf beiden Seiten der Phasengrenze vorhandenen Überschussladungen entgegengesetzten Vorzeichens bilden aufgrund der elektrostatischen Anziehung eine elektrochemische Doppelschicht von ungefähr 1nm Dicke. Der Zwischenraum der Doppelschicht enthält orientierte H<sub>2</sub>O-Dipole und die lösungsseitige Fläche (sog. Helmholtz-Fläche) hydratisierte Ionen. Die Konzentration der Überschussionen nimmt mit wachsendem Abstand von der Helmholtz-Fläche exponentiell ab und nähert sich dem Wert Null im Inneren der Lösung (diffuser Bereich der Doppelschicht).

#### Elektrodenpolarisation

Jede Elektrode besitzt dem Elektrolyten gegenüber im Gleichgewichtszustand, wenn also kein Stoff- und Energieumsatz stattfindet, ein gewisses Elektrodenpotential. Wenn aber ein Strom fließt, ist die benötigte Spannung zwischen den Elektroden höher als der aus den beiden Elektrodenpotentialen folgende Wert. Die Überspannung gegenüber diesem Wert, die sog. Elektrodenpolarisation, hat ihre Ursache in Hemmungen der Teilvorgänge, aus denen sich die Elektrochemische Reaktion zusammensetzt.

So müssen bei der kathodischen Metallabscheidung die Metallionen

1. aus dem Inneren des Elektrolyten zur Doppelschicht gelangen, d.h. den diffusen Bereich der Doppelschicht passieren und in die äußere Helmholtz-Fläche eingereicht werden, und
2. den Ladungsdurchtritt zur Kathode vollziehen, anschließend entladen und in das Kristallgitter der wachsenden Schicht eingeordnet werden.

### **2.3.2.3. Praktische Aspekte**

#### Elektrolyte

In den meisten Fällen ist der Elektrolyt eine wässrige Lösung, die alkalisch-cyanidisch, alkalisch-cyanidfrei oder sauer sein kann und das abzuscheidende Metall als Salz enthält (z.B.: Cu als Cu-Sulfat). In letzter Zeit wächst das Interesse an der Abscheidung aus der Salzsäure. Die Zahl der verfügbaren Elektrolyte beläuft sich auf mehr als 1000, wovon ca. 300 zur Herstellung von Edelmetall- und Legierungsschichten dienen. Vielfach werden gewisse, vorwiegend organische oder kolloidale, Additive in Konzentrationen von einigen mg bis g pro dm<sup>3</sup> hinzugefügt, um bestimmte Wirkungen, beispielsweise Erhöhung des Glanzes, Verminderung der Korngröße oder Abnahme der inneren Spannungen in der Schicht zu erzielen.

#### Stromform

In der Mehrzahl der Fälle wird mit Gleichspannung (DC) gearbeitet, doch wächst der Einsatz von modifizierten Stromformen, wie z.B.: DC mit überlagertem Wechselstrom (AC), DC mit periodischer Umpolung oder DC mit gesteuerter Pulsation (Hz bis kHz). Die Stromform beeinflusst die Abscheidungsrate, die Mikrostruktur und andere Eigenschaften der Schichten. In den letzten Jahren konnten durch "Pulse Plating" sogar amorphe Schichten aus Ni-Legierungen in Dicken von 30 bis 200µm hergestellt werden. Diese Schichten haben interessante magnetische, mechanische und katalytische Eigenschaften bei guter Korrosionsbeständigkeit.

#### Mechanische Agitation

Der Stofftransport kann durch geeignete Agitation des Bades erhöht werden. Zur Anwendung kommt:

1. Ultraschall mit Frequenzen bis 30kHz und Leistungsdichten bis 0,5Wcm<sup>-2</sup>,
2. intensive Elektrolytströmungen durch Verwendung von auf die Kathode gerichteten Düsen,
3. rasche Bewegung des zu beschichtenden Materials

#### Vor/Nachbehandlung

Die Substrate müssen vor der Beschichtung mechanisch, chemisch und/oder elektrochemisch gereinigt werden. Nach der Beschichtung erfolgt ein Spülen und Neutralisieren, um schädigende Einflüsse auf das Schichtmaterial zu verhindern. In anderen Fällen wird ein Stabilisieren von Schichteigenschaften notwendig sein (z.B.: Erhaltung des Glanzes von Ag-Schichten oder des Korrosionswiderstandes von Zn- oder Cd-Schichten durch das sog. Chromatieren in einer Chromsäurelösung).

### **2.3.2.4. Anwendungen**

### Chrom-Schichten

Wichtige Anwendung der Cr-Schichten liegen auf den Gebieten: Verbrennungsmotore (Kolbenringe, Kolben, Zylinderlaufflächen), allgemeiner Maschinenbau, Luftfahrtindustrie, Druck- und Papierindustrie (Walzen). Diese Hartverchromung wird für dekorative Zwecke in Dicken von 0,2 bis 2µm und 20 bis 500µm für technische Zwecke angewendet. Die Herstellung dicker Schichten ist durch innere Spannungen begrenzt.

### Kupfer-Schichten

Elektrische Leitschichten in Dicken von 10 bis 100µm.

### Nickel-Schichten

Diese werden in Dicken von 10 bis 50µm für dekorative Zwecke und in Dicken von 0,2 bis 2 mm auf Bauteilen angewendet, die Verschleiß und/oder Korrosion ausgesetzt sind.

### Zink- und Cadmium-Schichten

Anwendung als Korrosionsschutz, wobei ca. 40% der Weltproduktion von Zn als Korrosionsschutz auf Stahl verwendet wird.

### Zinn- und Zinn-Blei-Schichten

Diese werden auf Stahl, Cu und Cu-Legierungen aufgebracht. In einer Dicke von 0,5 bis 1,5 µm mit Sn beschichtetes Stahlblech dient zur Fabrikation von Konservendosen. Stahlblech mit einer 5 bis 20µm dicken Sn-Schicht (Cu-Zwischenschicht als Diffusionsbarriere notwendig) besitzt eine lötbare Oberfläche und dient zum Bau korrosionsbeständiger Lebensmittelbehälter. Bleibronzeschichten (Sn10-Pb90 oder das ternäre System Sn15-Pb65-Cu20) werden wegen ihrer Verschleiß- und Ermüdungsbeständigkeit als Gleitlagerlaufschichten eingesetzt.

### Blei-Schichten

Diese können in Dicken von 10 bis 500µm abgeschieden werden und kommen wegen ihrer Beständigkeit gegen gewisse Chemikalien in der chemischen Verfahrenstechnik und beim Bau von Akkumulatoren zum Einsatz.

### Edelmetall und Edelmetall-Legierungsschichten

Die Metalle Au, Pt, Pd und Rh dienen als Schutz gegen Hochtemperaturoxidation in Geräten für die Raumfahrt und als Kontakte in der Elektronik. Auch die Schmuckindustrie macht von Edelmetallschichten Gebrauch (Au, Ag, Pt)

### **2.3.2.5. Grundlagen der Anodischen Oxidation**

Die anodische Oxidation ist ein elektrochemischer Konversionsprozeß, durch den die Oberfläche des als Anode in einem geeigneten Elektrolyten geschalteten Werkstückes in eine ihrer chemischen Verbindungen umgewandelt wird. In Säuren und Basen entstehen Oxide und in  $\text{NH}_3$  Nitride. Die industriellen Anwendungen sind vor allem auf das Eloxieren von Aluminium und seiner Legierungen ausgerichtet. Ferner wird Tantal beim Bau von Dünnschichtkondensatoren und Niob bei Anwendungen der Supraleitung anodisch oxidiert.

Zuvor gereinigtes und geätztes Aluminium reagiert als Anode in einem geeignetem Elektrolyten mit dem beim Stromdurchgang entstehenden Sauerstoff und bildet  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die entstehende Menge  $\text{Al}_2\text{O}_3$  folgt aus dem Faradayschen Gesetz entsprechend der Reaktionsgleichung  $2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 1700\text{kJ}$ . Da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit etwa 7eV Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband bei Raumtemperatur ein Isolator ist, kann nur eine geringe Elektronenleitung zustande kommen. Es wäre daher zu erwarten, dass das Oxidwachstum nach Bildung einer dünnen Schicht zum Stillstand kommt. Doch findet unter dem Einfluß der hohen elektrischen Feldstärke von ca.  $10^9\text{Vm}^{-1}$  in der Oxidschicht Ionenleitung statt, an der Al, O- und H-Ionen sowie Ionen von Verunreinigungen teilnehmen. Daher erfolgt ein Ladungs- und Massentransport durch die Oxidschicht hindurch und somit ein Schichtwachstum des Oxids auf Kosten der Dicke der Al-Unterlage (Substrat).

Die erreichbare Dicke ist dem angelegtem Anodenpotential  $U$  proportional: es ist  $d/U$  ca.  $1,3\text{nm/V}$ , d.h.  $d$  ca.  $0,13\ \mu\text{m}$  bei  $U = 100\text{V}$ , und zwar weitgehend unabhängig von der Konzentration und Temperatur des Elektrolyten.

### **2.3.2.6. Grundlagen der chemisch-reduktiven Abscheidung**

Bei diesen Verfahren handelt es sich um Immersionstechniken in dem Sinne, dass das Substrat in eine Lösung eingetaucht und durch eine chemische Reaktion beschichtet wird. Während bei der elektrochemischen Abscheidung Metallionen durch Aufnahme von Elektronen aus der äußeren Stromquelle zum Metallatom reduziert werden, werden bei diesem "außenstromlosen" Prozeß die Elektronen dem Elektrolytensystem durch ein reduzierendes Agens zur Verfügung gestellt. Diese Reduktion findet aber nicht homogen im Volumen der Lösung statt, sondern nur an katalytisch wirkenden Metalloberflächen. Die Abscheidung auf katalytisch nicht wirksamen Flächen (Isolatoren) erfordert eine entsprechende Aktivierung,. Dies geschieht durch eine Vorbehandlung mit  $\text{SnCl}_2$ - oder  $\text{PdCl}_2$ -Lösungen, wodurch auf der Oberfläche katalytisch wirkende Pd-Keime abgeschieden werden.

Die Vorteile der "stromlosen", autokatalytischen Abscheidung von Schichten gegenüber der galvanischen sind: konturengetreue Beschichtung, geringe Porosität und daher höherer Korrosionswiderstand; auch Nichtleiter können beschichtet werden. Nachteile: ca. 10 mal geringere Beschichtungsraten und höhere Betriebskosten (Reduktionsmittel!) als bei der Galvanotechnik.

## **2.3.3. Thermische Spritzverfahren**

### **2.3.3.1. Einleitung**

Die thermischen Spritzverfahren dienen zum Beschichten von Werkstücken mit Metallen, keramischen Stoffen, Cermets und Sonderwerkstoffen. Die als Pulver oder Draht vorliegenden Stoffe werden in einer energiereichen Wärmequelle geschmolzen und durch geeignete Mittel in Form feiner Tröpfchen auf das im allgemeinen kalte ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) und durch Sand- oder Glasstrahlen aufgeraute Werkstück aufgesprüht.

Beim Aufprall auf die Oberfläche werden die Tröpfchen abgeplattet und durch Wärmeübergang an das Substrat abgekühlt. Üblicherweise wird keine metallurgische Verbindung (Vermischung durch Diffusion) beobachtet - auch wenn die betrachtete Schicht/Grundmetall-Kombination die Fähigkeit zur Diffusion oder Verschweißung aufweist. Die Schicht haftet durch mechanische Verklammerung und lokal durch Van der Waals und/oder chemische Bindung. Die dennoch gute Haftfestigkeit kommt dadurch zustande, dass die Teilchen auf den Rauigkeitsspitzen der sandgestrahlten Oberfläche gewissermaßen aufschumpfen.

Die thermischen Spritzverfahren weisen folgende Vorteile auf:

1. Die Beschichtungsraten sind im Vergleich zu den PVD- und CVD-Verfahren um zwei Größenordnungen höher. Schichtdicken bis zu mehreren mm können problemlos erzeugt werden
2. Die Verfahren eignen sich für die Serienfertigung wie für die Beschichtung von Einzelstücken. Abgesehen vom Vakuum-Plasma-Spritzverfahren ist eine Beschichtung sowohl im Labor als auch z. B. auf der Baustelle möglich (beispielsweise Baggerschaufeln)
3. Da die Substrate thermisch wenig belastet werden, können auch Al-, Sn oder Zn-Legierungen bzw. einige Kunststoffe beschichtet werden und erleiden dabei keinen Verzug, Oxidation oder Gefügeänderung
4. Herstellung von Schichten aus Metallen, Keramik, Cermets, Hartstoffen und sogar gewissen Kunststoffen ist möglich

Als Nachteile - insbesondere beim Flamm-, Lichtbogen und Plasma-Spritzverfahren - sind zu nennen:

1. Die Schichten sind sehr porös und können erst durch Nachbehandlungen (z.B.: Aufschmelzen) verdichtet werden.
2. Die Festigkeit der Schichten ist geringer als die des Bulkmaterials
3. Geringe Haftfestigkeit

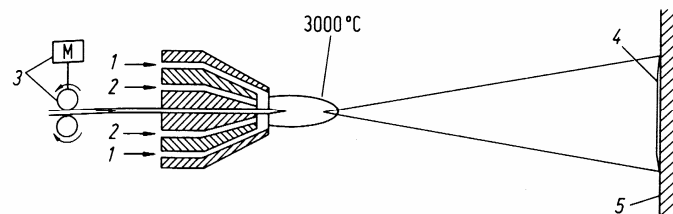
Auf das Detonations- und Vakuum-Plasma-Spritzverfahren treffen diese Nachteile jedoch nicht zu.



### 2.3.3.2. Praktische Aspekte der thermischen Spritzverfahren

#### Flammspritzverfahren

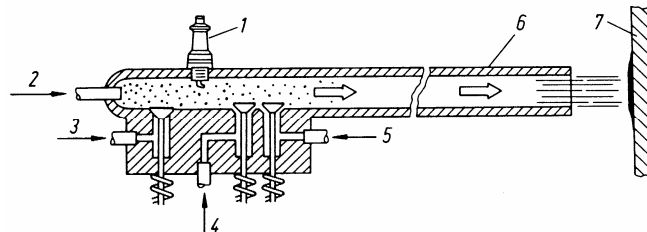
Hier dient eine Brenngas-Sauerstoff-Flamme als Wärmequelle, mit der Metalle (als Pulver oder Draht) und einige keramische Werkstoffe zum Schmelzen gebracht werden und durch einen Druckluftstrom zum Substrat befördert werden (siehe Abb. 2.38.).



**Abb. 2.38.:** Flammspritzverfahren: 1 Preßluft, 2 Acetylen-Sauerstoffgemisch, 3 Draht-Vorschubeinrichtung, 4 Schicht, 5 Werkstück ( $T < 250^\circ\text{C}$ ) [1, p. 217]

#### Detonationsspritzverfahren

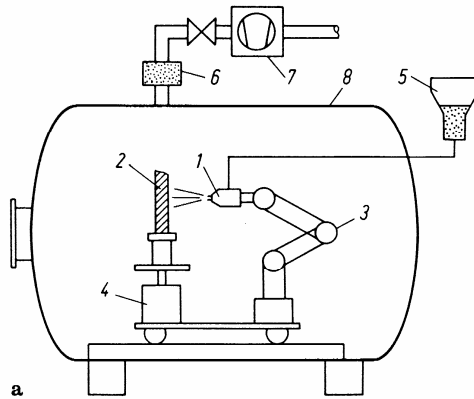
Dieses Verfahren arbeitet mit einer Detonationskanone, die aus einem wassergekühlten Rohr (ca. 1m Länge und 25mm Durchmesser) besteht, in das das Pulvermaterial und ein Ethin/Sauerstoff-Gemisch eingeleitet wird. Nach der Zündung entsteht eine Detonationswelle, die das Pulver auf ca.  $800\text{ms}^{-1}$  beschleunigt, wobei es sich bis zur Schmelztemperatur oder höher erwärmt, siehe Abb.: 2.39.).



**Abb. 2.39.:** Detonationsspritzverfahren: 1 Zündkerze, 2 Pulver, 3 Stickstoff, 4 Ethin (Acetylen), 5 Sauerstoff, 6 Rohr, 7 Werkstück [1, p. 218]

#### Vakuum-Plasmaspritzverfahren

Werkstoffe mit hoher Affinität zu  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  wie Ti, Ta, Nb etc. ergeben beim Plasmaspritzen an Luft Schichten geringer Qualität (Oxideinschlüsse, Porositäten und ungenügende Haftfestigkeit) Diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man den Plasmaspritzprozeß im Vakuum (ca. 80mbar) ausführt (siehe Abb. 2.40.).



**Abb. 2.40.:** Vakuum-Plasmaspritzverfahren: 1 Plasmabrenner, 2 Werkstücke, 3 Roboter, 4 Drehtisch, 5 Pulverzufuhr, 6 Filter, 7 Vakuumpumpe, 8 Vakuumkammer [1, p. 223]

### Werkstoffe für Spritzverfahren

Die Spritzwerkstoffe müssen schmelzbar und im geschmolzenen Zustand genügend aufheizbar sein, ohne sich zu zersetzen oder chemisch zu reagieren (oxidieren). Weiters muß das Material für das jeweilige Verfahren in geeigneter Form erhältlich sein (d.h. als flexibler Draht bzw. als rieselfähiges Pulver geeigneter Korngröße).

Die Pulver für das Plasma- und das Detonationsspritzen haben Korngrößen von 5 bis 50µm. Das Flamspritzen läßt gröbere Pulver zu. Zur Zeit sind mehr als 100 verschiedene Spritzwerkstoffe kommerziell erhältlich. Bei den Reinetallen kommen hauptsächlich refraktäre Metalle (z.B.: Ti, V, W) zur Anwendung. Bei den Legierungen sind die sog. "Superlegierungen" (z.B.: CoCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zu nennen. Hartstoffe werden in Form von Nitriden, Carbiden, Boriden und Siliciden aufgebracht. Neben Oxidkeramiken (z.B.: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) werden auch Pseudolegierungen (z.B.: Gemisch Cu-W) und Komposite (z.B.: WC/Ni) eingesetzt.

### Struktur der Schichten

Die Schichten haben, sofern sie keiner Wärmebehandlung ausgesetzt wurden, eine Lamellenstruktur. Die Lamellen sind aus dünnen linsenförmigen Gebilden (etwa 5µm dick und 10 bis 60µm Durchmesser) zusammengesetzt, die aus den Tröpfchen beim Aufprall entstehen. Die rasche Abkühlgeschwindigkeit dieser Partikel kann zur Amorphisierung des Materials führen

Reaktionen, die auf dem Flug des Schichtmaterials zum Substrat stattfinden, können die chemische Zusammensetzung der Schicht beeinflussen. Dabei kann es zum selektiven Verdampfen einer der Legierungskomponenten kommen. Die Bildung von Oxiden, Nitriden und Hydriden in fester oder flüchtiger Form ist ebenfalls zu berücksichtigen.

Die Packungsdichte der Schichten liegen beim Flamspritzen bei ca. 70 bis 90%, beim Plasmaspritzen an Luft bei 80 bis 95% und beim Detonations- und Vakuum-Plasmaspritzen bei über 99%. Bei manchen Anwendungen ist eine gewisse Porosität jedoch sogar erwünscht (z.B.: bei Lagern, wo Poren als Schmiermittelreservoir wirken können).

### Oberflächenbeschaffenheit

Alle durch thermisches Spritzen erzeugten Schichten besitzen eine hohe Oberflächenrauigkeit (5 bis 30µm), die durch Schleifen und Polieren auf Werte unter 0,2µm gesenkt werden kann, wenn es die Anwendung erfordert. Ohne Nachbearbeitung läßt man auf Stahlkonstruktionen die durch Flamm-spritzen aufgetragenen Al-Schichten, die als Schutz vor Korrosion dienen, da diese einen ausgezeichneten Untergrund für eine Lackimprägnierung ergeben.

### Hafffestigkeit

Als Mechanismus für die Hafffestigkeit von nicht wärmebehandelten Schichten wird im einfachsten Fall die mechanische Verzahnung (interlocking) der Schicht auf den durch Sandstrahlen entstandenen Rauigkeitsspitzen angenommen. Wenn hingegen refraktäre Metalle mit hoher Schmelztemperatur und hoher Wärmekapazität auf Stahl, Ni oder Cu niedergeschlagen werden, wird durch Diffusion eine metallurgische Bindung erzeugt. Das Vakuum-Plasmaspritzverfahren erzielt mit seiner Möglichkeit der Reinigung der Substratoberfläche durch Ionenbeschuß die höchsten Hafffestigkeitswerte.

### 2.3.3.3. Anwendungen

Die thermischen Spritzverfahren werden eingesetzt

zur Erzeugung von Schutzschichten gegen Verschleiß, Korrosion und Wärmeeinwirkung

zur Herstellung von Oberflächen mit speziellen Eigenschaften (z.B.: elektrische Isolation)

für Sonderanwendungen (z.B.: Herstellung von Hohlkörpern aus refraktären Metallen auf Lösbaren Kernen)

zur Reparatur abgenützter oder schadhafter Bauteile oder zur Erneuerung erodierter Schichten (z.B.: Baggerschaufeln)

## **2.3.4. Auftragschweißen und Plattieren**

### **2.3.4.1. Einleitung**

Unter Auftragschweißen versteht man das Beschichten metallischer Werkstücke mittels schweißtechnischer Verfahren. Eine Einteilung kann nach der Art der verwendeten Energiequelle - Flamme, Lichtbogen, Plasmastrahl oder Joulesche Wärme - geschehen. Mit diesen Energiequellen wird sowohl das aufzutragende Material als auch eine dünne Oberflächenschicht des Substrates geschmolzen, so dass durch Diffusion und Vermischung eine haftfeste, porenfreie Schicht entsteht.

Durch das Aufschmelzen der Substratoberfläche und das teilweise Durchmischen mit dem Schichtmaterial unterscheidet sich das Auftragschweißen von den thermischen Spritzverfahren.

Unter Plattieren versteht man das Verbinden zweier oder mehrerer relativ dicker (>50µm) Metallschichten unter der Einwirkung von Wärme und/oder Druck. In der Berührungszone verschweißen bzw. vermischen sich die Metalle. Gegenüber dem Auftragschweißen bestehen folgende Unterschiede:

1. Das Beschichtungsmaterial wird beim Plattieren als kompakte Schicht, beim Auftragschweißen hingegen in Form von Pulver oder Schmelztropfen zugeführt.
2. Die Energie wird beim Plattieren als thermische Energie, mechanische Energie (einer Walze, Presse oder Explosion) oder als Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion zur Verfügung gestellt. Beim Auftragschweißen hingegen durch die oben genannten Energieformen.

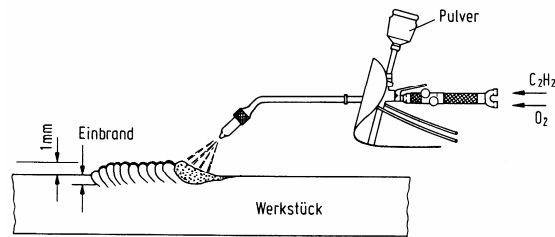
Das Gemeinsame beider Verfahrensgruppen ist die Erzeugung relativ dicker Schichten von bis zu 10mm, sowie deren Schweißverbindung mit dem Werkstück.

### **2.3.4.2. Praktische Aspekte**

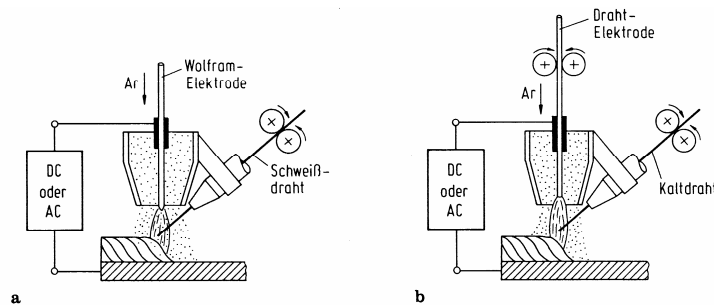
Um zu Schichtdicken von 1mm und mehr zu gelangen, wird die Energiequelle (Flamme, Lichtbogen oder Plasmabrenner) in Pendelbewegungen über die Werkstückoberfläche geführt, und die Schicht in einzelnen Lagen aufgebracht. Die aus Legierungen oder Verbundstoffen bestehenden Schichtmaterialien werden in Form von Stäben, Drähten, Bändern, Pulvern oder Pasten verarbeitet.

Die Anwendungen erstrecken sich hauptsächlich auf das Beschichten und die Reparatur von dem Verschleiß und der Korrosion unterworfenen Bauteilen sowie auf das Plattieren in der Halbzeugfertigung.

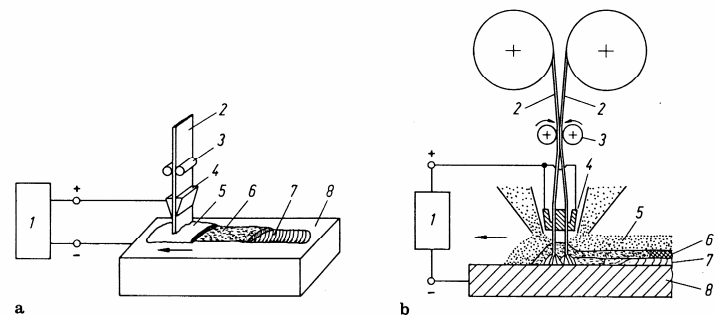
In den Abbildungen 2.41. bis 2.44. sind die wichtigsten Auftragschweißverfahren schematisch dargestellt.



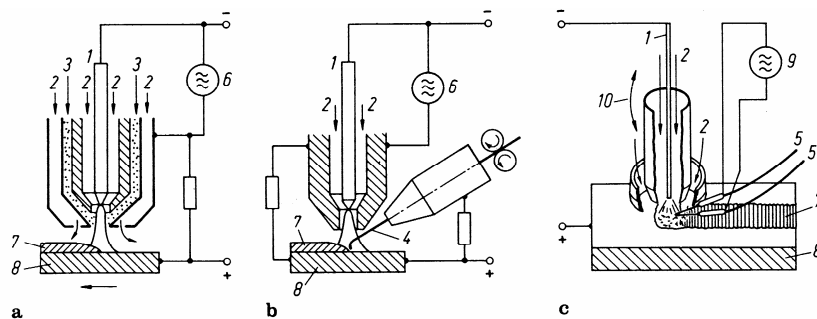
**Abb. 2.41.:** Flammen-Auftragschweißen: Gas-Pulver-Verfahren [1, p. 244]



**Abb. 2.42.:** Lichtbogen-Auftragschweißen: **a** Wolfram-Inertgas (WIG)-Verfahren  
**b** Metall-Inertgas (MIG)-Verfahren [1, p. 244]

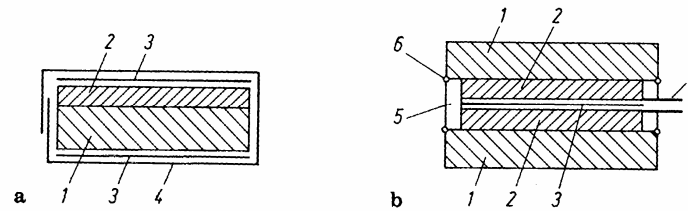


**Abb. 2.43.:** Unter Pulver (UP)-Auftragschweißen: **a** Mit Bandelektrode; **b** Mit Doppelband;  
**1** Stromquelle, **2** Bandelektrode, **3** Bandvorschub, **4** Kontaktbacken,  
**5** Pulverschüttung, **6** Schlacke, **7** aufgetragene Schicht, **8** Werkstück  
[1, p. 246]

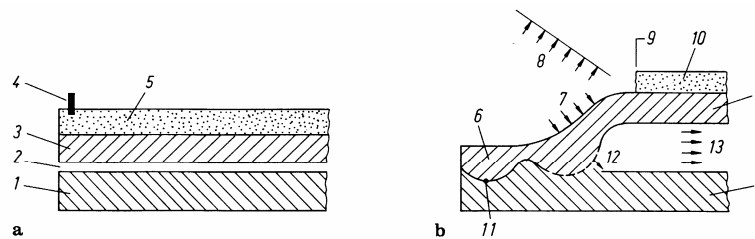


**Abb. 2.44.:** Plasma-Auftragschweißen: **a** Mit Schweißpulver; **b** Mit Schweißdraht, Plasma-MIG-Verfahren, **c** Plasma-Heißdraht-Verfahren; **1** Wolframkathode, **2** Argon, **3** Schweißpulver, **4** Schweißdraht, **5** Heißdraht, **6** HF-Generator, zum Zünden, **7** aufgetragene Schicht, **8** Werkstück, **9** Heißdraht-Stromquelle, **10** Pendelbewegung  
[1, p. 247]

In den Abbildungen 2.45. und 2.46. sind zwei wichtige Plattierverfahren schematisch dargestellt.



**Abb. 2.45.:** Vorbereitung zum Walzplattieren: **a** Einpacken in Knopfleche; **b** Verschweißen in Distanzrahmen; **1** Grundwerkstoff, **2** Aufлагewerkstoff, **3** Trennschicht (Glaswollgewebe, MgO- oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Überzüge, **4** Knopflech, durch Falzen oder Verschweißen verschlossen, **5** eingeschweißter Distanzrahmen, **6** Schweißnaht, **7** Evakuierungsstutzen [1, p. 252]

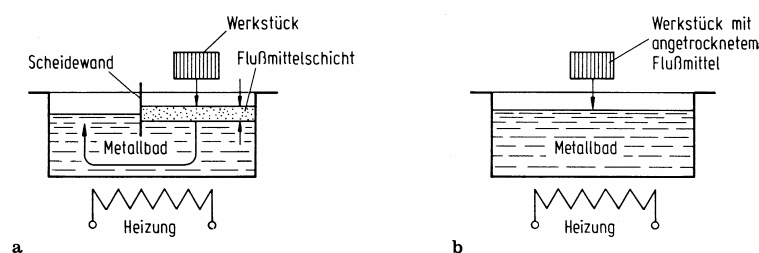


**Abb. 2.46.:** Sprengplattieren: **a** Vorbereitung; **b** Nach der Zündung (schematisch); **1** Grundwerkstoff, **2** Abstand, **3** Aufлагewerkstoff, **4** Zünder, **5** Sprengstoffschicht, **6** plattierter Aufлагewerkstoff, **7** beschleunigter Aufлагewerkstoff, **8** Detonationsprodukte, **9** Detonationsfront im Sprengstoff, **10** noch unverbrannter Sprengstoff, **11** wellenförmige Übergangszone, **12** Materieströmung hoher Geschwindigkeit, **13** Stoßfront in Luft [1, p. 253]

### 2.3.5. Schmelztauchen

Das Schmelztauchen von Werkstücken und Halbfabrikaten hat als Korrosionsschutz von Stahl eine große Bedeutung erlangt. Als Überzugsmetalle werden hauptsächlich Al, Pb, Sn und Zn verwendet. Im Schmelzbad bildet der Stahl an seiner Oberfläche mit diesen Metallen (Ausnahme: reines Pb) eine Legierungsschicht, die für die gute Haftfestigkeit verantwortlich ist.

Zur Vorbehandlung werden die zu beschichtenden Gegenstände gründlich gereinigt (Sandstrahlen, Entfetten und Beizen). Dann wird das Werkstück mit einem Flußmittel belegt, um ein gleichmäßiges Benetzen sicherzustellen (siehe Abb. 2.47.)



**Abb. 2.47.:** Schema des Schmelztauchverfahrens: **a** Eintauchen des Werkstückes durch eine Flußmittelschicht, **b** Eintauchen des zuvor mit Flußmittel belegten Werkstückes [1, p. 256]

Man unterscheidet diskontinuierliche (für Einzelteile wie Schrauben, Fittings, Rohre und Behälter bis hin zu Stahlkonstruktionen für Brücken etc.) und kontinuierliche (für Bleche, Bänder und Drähte) Schmelztauchverfahren

Beispiel: Die Erzeugung von "feuerverzinktem" Stahlblech, dessen Anwendung von der Dachrinne bis zu Autokarosserieteilen reicht, beträgt weltweit über 25 Millionen Tonnen pro Jahr. Der Korrosionsschutz, den Zn-Schichten auf Stahl bieten, wirkt auf zweierlei Weise: Einerseits bildet sich an der Atmosphäre eine Schicht aus Zn-Karbonat und Zn-Oxid, deren Wachstum mit der Zeit aufhört und die unlöslich in Wasser ist. Zum anderen wird der Stahl bei Anwesenheit eines Elektrolyten (Industrieluft mit SO<sub>2</sub>!) geschützt, weil in den Poren der Schicht aufgrund der Spannungsreihe Zink (und nicht Eisen) in Lösung geht. Im Mittel beträgt die dadurch bedingte jährliche Abtragungsrate auf dem Lande etwa 2µm/Jahr, in der Stadt 4µm/Jahr und in stark verschmutzten Industriegebieten bis zu 8µm/Jahr.

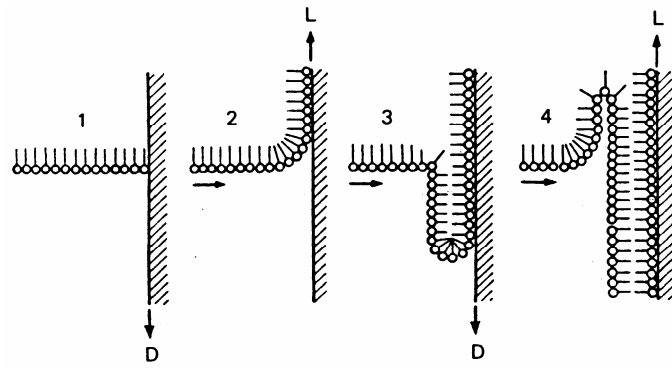
### **2.3.6. Emulsionen und Pasten**

Die Bandbreite dieser Beschichtungsverfahren reicht von der Erzeugung von Monoschichten (Langmuir-Blodgett-Methode) bis zum Auftragen von Farben und Lacken mit Pinsel und Rollern. Schichten aus organischen Polymeren werden aus Lacken hergestellt, die als flüssige, pulverförmige oder pastenförmige Substanzen auf Substrate aufgetragen und durch chemische Reaktion und/oder physikalische Veränderung in einen festhaftenden Film umgewandelt werden. Diese Lacke sind disperse Systeme, die außer dem organischen Bindemittel noch Lösungsmittel, Pigmente, Füllstoffe und Aktivierungsmittel enthalten können.

Füllstoffe werden zur Erzielung bestimmter Schichteigenschaften (Korrosionsschutz oder elektrische Leitfähigkeit) zum Lack hinzugefügt. Durch Zugabe von Pigmenten werden Lacke für deckende Farbanstriche erzielt. Als Bindemittel stehen Acryl-, Alkyl-, Epoxid-, Phenol-, Polyester- und Polyurethan-Harze zur Verfügung. Natürliche Harze (Schellack, Kolophonium) haben eine vergleichsweise geringe Bedeutung. Als Lösungsmittel dienen Alkohole, Xylol, Toluol, Trichloräthylen und andere chlorierte Kohlenwasserstoffe (Anmerkung: In Europa werden pro Jahr sechs Millionen Tonnen Lacke verarbeitet, wobei die Hälfte dieses Gewichtes als Lösungsmittel beim Trocknen in die Luft gelangt! Dies hat zur forcierten Entwicklung von wasserbasierten Lacken in den 90-er Jahren des vorigen Jahrhunderts geführt. Dabei ist allerdings festzustellen, dass die Widerstandsfähigkeit und Alterungsbeständigkeit dieser Systeme immer noch geringer ist als diejenige von Lacken auf konventioneller Lösungsmittelbasis).

Für die Schichtbildung ist es von Bedeutung, dass die Bindemittel der flüssigen Lacke beim Verdunsten des Lösungsmittels bestimmte Reaktionen durchlaufen, die sie vom niedermolekularen Zustand in den eines stark vernetzten Polymers überführen. Diese Vernetzung erfolgt durch Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen, die chemisch, katalytisch, thermisch oder durch UV-Strahlung eingeleitet werden können.

Langmuir-Blodgett Schichten: Bei diesem Verfahren werden organische Polymere in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und in genau dosierten Mengen auf eine hochreine Wasseroberfläche aufgebracht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird durch wiederholtes langsames Eintauchen eines Substrates Monolage für Monolage aufgebracht (siehe Abb. 2.48.). Die Anwendung dieses eher exotischen Verfahrens liegt hauptsächlich im wissenschaftlichen Bereich.



**Abb. 2.48.:** Herstellung von Langmuir-Blodgett Schichten: **D** = Eintauchen, **L** = Anheben  
 [4, p. 115]  
 ○ = polare Gruppe  
 | = nicht polarer Teil  
 eines organischen Moleküls