



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 015 231 A1** 2005.10.20

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 015 231.4**

(22) Anmeldetag: **29.03.2004**

(43) Offenlegungstag: **20.10.2005**

(51) Int Cl.7: **C23F 4/00**

C23C 14/02, C23C 16/02, H05H 1/46

(71) Anmelder:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

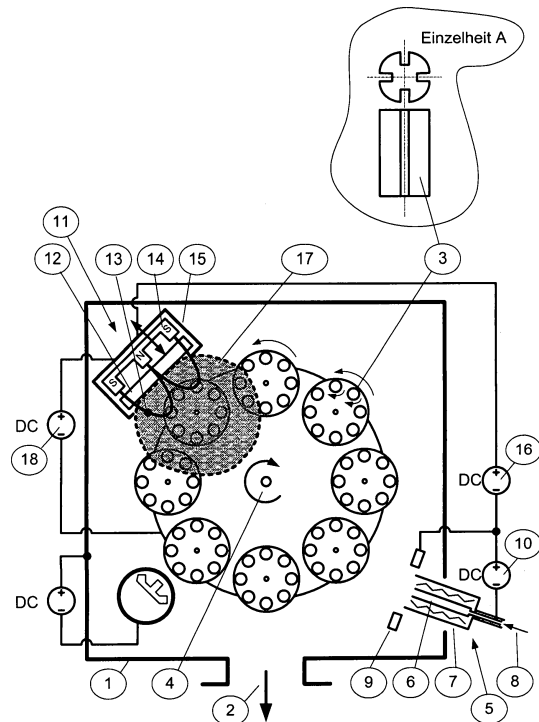
(72) Erfinder:

**Klostermann, Heidrun, Dr., 01326 Dresden, DE;
Fietzke, Fred, Dr., 01728 Hänichen, DE; Goedicke,
Klaus, 01307 Dresden, DE; Wünsche, Tilo, Dr.,
01127 Dresden, DE; Böcher, Bernd-Georg, 01445
Radebeul, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zum Behandeln von Substratoberflächen mittels Ladungsträgerbeschuss**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Beaufschlagen von mindestens einem Substrat (3) mit elektrischen Ladungsträgern in einer Vakuumkammer (1) zum Zwecke der Oberflächenbehandlung, wobei zwischen mindestens einer Elektronenemissionseinrichtung (5) und mindestens einer als Anode geschalteten Elektrode (11) eine stromstarke Gasentladung ausgebildet wird, wobei das Substrat (3) in Nähe der Elektrode (11) in einem Bereich (17) der Gasentladung angeordnet oder durch diesen Bereich (17) bewegt wird, wobei die Elektrode (11) von einem tunnelförmig in sich geschlossenen Magnetfeld (13) in der Art einer Magnetronkathode mit einer Feldstärke von mindestens 10 A/m durchdrungen wird und das Substrat (3) mit einer elektrischen Spannung gegenüber der Elektrode beaufschlagt wird, welche im Zeitverlauf überwiegend negative Werte aufweist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Beaufschlagen von Substraten, die sich in einer Vakuumkammer befinden, mit elektrischen Ladungsträgern. Das Beaufschlagen mit Ladungsträgern dient vorzugsweise der Substratoberflächenbehandlung zum Vorbereiten eines anschließenden Vakuumbeschichtungsprozesses. Dabei erfolgt durch das Beaufschlagen mit Ionen hinreichender Energie ein auch als „Ionenätzen“ oder „Sputterätzen“ bezeichneter Oberflächen-Abtragprozess. Durch Auftreffen von Elektronen hinreichender Energie kann außerdem das Heizen der Substratoberfläche erfolgen. Beim Vakuumbeschichten und Oberflächenbehandeln wird das Beaufschlagen der Substrate mit elektrischen Ladungsträgern durchgeführt, um die Haftfestigkeit aufgebrachtter Schichten und/oder deren Struktur und deren Schichteigenschaften zu verbessern oder überhaupt sicherzustellen.

[0002] Es ist seit langem bekannt, die Substrate gegenüber der Vakuumkammer oder einer gegenüber der Vakuumkammer isoliert angebrachten Elektrode auf ein elektrisches Potential zu bringen und durch Gaseinlass bei einem Gasdruck von 10^{-2} Pa bis 10 Pa eine selbstständige Glimmentladung zu betreiben. Je nach Polung treffen Ionen oder Elektronen mit einer durch das elektrische Feld der Gasentladung bestimmten Energie auf die Substrate und erzeugen dort eine gewünschte Wirkung [vgl. z.B. G. Janzen „Plasmatechnik“ S. 161 ff. Hüthig Buch Verlag Heidelberg 1992]. Solche Glimmentladungen lassen sich sehr einfach erzeugen, haben aber wegen der physikalisch bedingten Begrenzung der Kathodenstromdichte erhebliche Nachteile. Vor allem die begrenzte Ladungsträgerdichte, die vergleichsweise hohe Spannung und der erforderliche hohe Gasdruck führen zu oft ungenügenden Wirkungen oder störenden Nebeneffekten. Es ist deshalb versucht worden, durch spezielle Geometrien und separate Spannungsversorgungen für die Gegenelektroden (DE 41 25 365 C1) zu effektiveren Vorbehandlungsverfahren zu gelangen -jedoch mit eher bescheidenem Erfolg. Weiterhin wird durch Magnetfelder auf vielfältige Weise versucht, die Ladungsträgerdichte zu erhöhen bzw. den notwendigen Gasdruck zu reduzieren. Damit geht jedoch die Einfachheit des Verfahrens verloren, und die Homogenität der Ladungsträgerdichte ist nicht mehr gegeben, so dass im Allgemeinen eine Relativbewegung zwischen den Substraten und der inhomogenen Gasentladung erforderlich ist. Häufig werden deshalb Hochfrequenz- oder Mikrowellen-Plasmen erzeugt [vgl. z.B. G. Janzen ebd. S. 172 ff.], und mittels einer Vorspannung an den Substraten, eine sogenannte Bias-Spannung, werden Ladungsträger aus solchen Plasmen extrahiert und auf die Substrate hin beschleunigt. Der technische Aufwand für die Energieerzeugung und Einkoppelung in

ein Plasma und zum Teil auch die Inhomogenität der Ladungsträgerdichte beschränken auch solche Verfahren auf bestimmte Einsatzfelder. Schließlich ist eine große Fülle von Ionen- und Plasmastrahlquellen bekannt, mit denen bei niedrigem Druck eine hohe Ladungsträgerdichte bzw. Strahlstromdichte erreicht wird [zu Teilchenstrahlquellen und Plasmastrahlquellen siehe z.B. G. Kienel, K. Röhl (Hrsg.) Vakuumbeschichtung Band 2 S. 195 bis 211, VDI-Verlag Düsseldorf 1995]. Alle Strahlquellen erfordern jedoch vergleichsweise hohen Aufwand, selbst bei Strahlstromstärken von einem bis zu einigen Ampere, und sind ihrem Wesen nach immer stark inhomogen. Das Behandeln großer Substratflächen ist deshalb aufwändig und erfordert stets eine Relativbewegung zwischen Strahlquelle und Substraten. Allen den hier aufgeführten Plasma- bzw. Ionenquellen ist gemein, dass nahe an der Quelle eine hohe Ladungsträgerdichte herrscht, die aber mit wachsendem Substratabstand sehr schnell abnimmt. Bei ausgedehnten Substraten oder solchen, die auf dreidimensional bewegten Halterungen angeordnet sind, ist die Wirkung der Substratbehandlung deshalb gering.

[0003] Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, welche sich durch hohe Ladungsträgerdichte, eine den jeweiligen physikalisch-technologischen Zielen der Substratbeaufschlagung angepasste Energie der Ladungsträger und eine Eignung für beliebige, also auch ausgedehnte und räumlich angeordnete Substrate auszeichnen. Das Verfahren soll robust sein, sich für den technischen Einsatz deshalb gut eignen und bei Bedarf auch so gestaltbar sein, dass keine elektrischen Überschläge in Form von Vakuumlichtbögen („Arcing“) auftreten. Derartige Überschläge führen an ihrem kathodischen Fußpunkt zur irreversiblen Schädigung der Substrate. Das Verfahren soll weiterhin bei moderaten Kosten einen hohen Ladungsträgerfluss zu den Substraten sichern.

[0004] Die Lösung der Aufgabe ergibt sich durch die Gegenstände mit den Merkmalen der Ansprüche 1 und 7. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0005] Das Wesen der Erfindung soll wie folgt erläutert werden: Soll in einer Vakuumkammer die Oberfläche mindestens eines Substrats durch Beaufschlagen mit Ladungsträgerteilchen behandelt werden (z.B. physikalisches Ätzen oder Aktivieren der Substratoberfläche), so wird in der Vakuumkammer bzw. deren Kammerwand eine oder werden mehrere Elektronenemissionseinrichtungen, bevorzugt Kathoden einer stromstarken Gasentladungsanordnung, angeordnet und derart betrieben, dass der Entladungsstrom zu einem entscheidenden Anteil durch Elektronen getragen wird. Besonders gut eignen sich dafür Hohlkathodenbogenentladungen [vgl. G. Janzen ebd. S. 169 bis 170], deren Entladungsstrom bis zu

mehreren hundert Ampere betragen kann. Als Genelektrode, d.h. beispielsweise als Hohlkathodenbogenanode, wird in Nähe des zu behandelnden Substrates mindestens eine Elektrode angeordnet und so ausgestaltet, dass die wirksame Elektrodenfläche räumlich begrenzt und durch ein geeignetes magnetisches Feld abgeschirmt ist. Als besonders geeignet erweist sich ein inhomogenes, in sich geschlossenes Magnetfeld in der Art eines Magnetron-Magnetfeldes für eine Sputterkathode [vgl. z.B. G. Kienel, K. Röhl, ebd. S. 160 und Bild 5–22]. Es durchdringt die Hohlkathodenbogenanode in einem tunnelförmigen Bereich, der durch Linien begrenzt wird, in denen das Magnetfeld senkrecht durch die Elektrodenoberfläche tritt. Diese Verfahrensweise beim Betrieb der stromstarken Gasentladung führt dazu, dass sich ein Anodenfall mit einem Betrag ausbildet, welcher zu intensiver Ionisation, hoher Anregung und hoher Ladungsträgerdichte im Bereich der Elektrode und damit auch in großer Nähe zu dem Substrat führt. Begleitet wird diese Stoßionisation durch intensives Leuchten eines dichten Plasmas. Wird nun das Substrat gegen die Elektrode vorgespannt, d.h. erhält das Substrat ein Biaspotential, so wird ein dichter Strom von Ladungsträgern aus der Plasmarandschicht in Richtung Substratoberfläche beschleunigt. Die Energie der Ladungsträger und damit die Art und Größe ihrer Wirkung am Substrat wird durch die Biasspannung festgelegt. Der extrahierte Ladungsträgerstrom ist sehr homogen.

[0006] Im Falle elektrisch gut leitender Substrate oder gut leitfähiger und kontaktierbarer Substratoberflächen ist eine Gleichspannung als Biasspannung geeignet. Besonders einfach gestaltet sich das Verfahren, wenn als Biasspannung eine sich im Plasma selbsttätig ausbildende, oft als Selbstbiasspannung [vgl. G. Janzen ebd. S. 184] bezeichnete Gleichspannung verwendet wird. Dadurch kann auf eine Kontaktierung der Substrate verzichtet werden.

[0007] Sind Substrate partiell oder vollständig mit schlecht leitenden Schichten, etwa Oxiden, bedeckt, so ist eine gepulste Gleichspannung geeigneter Frequenz mit Kurzschließen der Biasspannung während der Pulspause zweckmäßig, um das Auftreten von Arcing wirksam zu vermeiden. Noch wirksamer für diesen Zweck ist eine bipolare Wechselfspannung als Biasspannung geeignet. Diese führt dazu, dass nach einer Phase des Auftreffens von Ionen eine Entladung durch auftreffende beschleunigte Elektronen erfolgt und entsprechend der Pulsfrequenz die Ladungsträgerbeaufschlagung jeweils wechselt. Durch Form, Höhe und Pulslänge der Biasspannung kann die Wirkung des Ladungsträgerbeschusses in weiten Grenzen gesteuert werden. Während durch Ionen bevorzugt Desorption von Adatomen, Fremdatomen, Zerstäuben der Substratoberfläche und Implantation, verbunden mit Erwärmung des Substrates erfolgt, führt der Elektronenbeschuss im Wesentlichen nur zu

Auf- oder Entladung der Substratoberfläche und zu deren Aufheizung. Deshalb ist es ein Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass eine Biasspannung im Zeitverlauf überwiegend negative Werte hat, also eine Beaufschlagung mit Ionen erfolgt.

[0008] Eine Vorrichtung, die geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen, umfasst mindestens die Baugruppen Elektronenemissionseinheit (vorzugsweise sind das eine oder mehrere Hohlkathoden mit Kathodenheizung und Gehäusekühlung, aber es sind auch direkt geheizte oder durch Elektronenstoß geheizte Massivkathoden möglich), ferner ein oder mehrere, von einem inhomogenen Magnetfeld durchdrungene Elektroden in Substratnähe, die als Anode gegenüber der Elektronenemissionseinheit geschaltet werden, eine Anodenstromversorgung für diese stromstarke Gasentladung sowie eine in Art und Parametern anpassbare Bias-Stromversorgungseinrichtung.

[0009] In Fällen, bei denen durch die Substratbeaufschlagung oder andere Einsatzbedingungen eine Gefahr zur Beschichtung einer Elektrode mit isolierenden Niederschlägen gegeben ist, würden Stabilität und Reproduzierbarkeit der Funktion dieser Einrichtung in Frage stehen. Für solche Einsatzfälle umfasst eine erfindungsgemäße Einrichtung mindestens zwei Elektroden in Substratnähe, die von Magnetfeldern der beschriebenen Art durchdrungen sind. Zwischen ihnen ist eine bipolare Wechselfspannung von mindestens 200 V wirksam, die zum Zerstäuben der Oberfläche der jeweils negativen Elektrode führt. Die positive, d.h. anodische Elektrode ist jeweils gleichzeitig Anode der stromstarken Gasentladung, d.h. beide Schaltvorgänge sind synchronisiert. Auf diese Weise wird trotz der Ablagerung von verunreinigendem Material der wirksame Bereich der Elektroden jeweils funktionstüchtig gehalten.

[0010] Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Die einzige Figur zeigt schematisch eine Einrichtung, die zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist. Aufgabe hierbei ist es, eine Anzahl stabförmiger Substrate mit nutenartigen Ausnehmungen in der Mantelfläche vor der Beschichtung mit einer durch Magnetron-Zerstäubung hergestellten Schicht mit einem intensiven Beschuss durch elektrische Ladungsträger zu beaufschlagen. Dadurch soll die Oberfläche der Substrate eine gleichmäßige Aufrauung im Submikrometer-Dimensionsbereich erhalten und von anhaftenden Resten organischer und oxidischer Oberflächenschichten restlos befreit werden. Es wird damit die Voraussetzung für eine hervorragend haffteste, dekorative Beschichtung mit besonders ästhetischem Aussehen geschaffen.

[0011] In [Fig. 1](#) ist schematisch ein Querschnitt

durch eine Vakuumkammer **1** mit einem Anschluss an ein Vakuumerzeugungssystem **2** dargestellt. Zu behandelnde Substrate **3** (in der Einzelheit A vergrößert dargestellt) mit einer Längsausdehnung von 400 mm werden mittels einer dreiachsigen Rotation um eine Mittelachse **4** planetenartig bewegt, wobei die stäbchenartigen Substrate **3** stets parallel zu dieser Mittelachse **4** ausgerichtet sind. Nach dem Evakuieren der Vakuumkammer **1** wird eine in die Wandung der Kammer eingebaute Elektronenemissionseinrichtung **5** in Betrieb gesetzt. Im Ausführungsbeispiel handelt es sich um eine Hohlkathode mit einem geheizten Wolframröhrchen **6**, einem gekühlten Gehäuse **7**, einer Einlassvorrichtung **8** für das erforderliche Trägergas Argon und einer Hilfselektrode **9** inklusive einer Spannungsversorgungseinrichtung **10** mit positiver Vorspannung, welche das Zünden und Stabilisieren einer Hohlkathodenbogenentladung unterstützt.

[0012] Räumlich in unmittelbarer Nähe zu den rotierenden Substraten **3** ist eine Elektrode **11** angeordnet. Die ebene plattenförmige Elektrodenfläche **12** ist gekühlt, hat in Richtung parallel zur Drehachse eine Ausdehnung von 450 mm und quer dazu von 150 mm. Ein dahinter angeordnetes System von Permanentmagneten erzeugt ein die Elektrodenfläche **12** durchdringendes Magnetfeld **13**. Im Zentrum der Elektrodenfläche **12** verlaufen Feldlinien des Magnetfeldes **13** senkrecht zur Elektrodenfläche und weist das Magnetfeld **13** eine Stärke von 25 kAm^{-1} auf. Durch eine mechanische Stelleinheit **14** kann bei Bedarf der Abstand zur Elektrodenfläche und damit die magnetische Feldstärke verändert werden. Die Art des Magnetfeldes **13** entspricht weitgehend der einer Magnetronkatode, wie sie auch zum Zerstäuben von Material zum Zwecke der Vakuumbeschichtung verwendet wird. Die Elektrode ist in ein Gehäuse **15** integriert. Eine Gleichstromquelle **16**, die bis zu 300 A bei maximal 50 V liefern kann, ist zwischen die Elektronenemissionseinrichtung **5** und die Elektrode **10** geschaltet. Bei einem mittleren Gasdruck von 0,1 Pa, der durch den Argon-Einlass **8** in die Hohlkathode ausgebildet wird, brennt zwischen der Hohlkathode und besagter Elektrode **11** eine stromstarke Gasentladung. Diese wird auf dem größten Teil des Weges durch die Vakuumkammer **1** von Elektronen getragen und zeigt nur sehr lichtschwaches Anregungsleuchten. Im Bereich der Elektrode **11** bildet sich unter der Wirkung des Magnetfeldes **13** eine Verteilung des elektrischen Feldes aus, die in einem Gebiet **17** zu intensiver Stoßionisation mit Ausbildung eines dichten Plasmas und sehr intensiver Emission von Strahlung führt. Unter der Wirkung einer einstellbaren Bias-Spannung, die mittels einer Stromversorgungseinrichtung **18** erzeugt wird, wird im Ausführungsbeispiel eine Halterung für die Substrate auf -400 Volt gegen das Plasmapotential vorgespannt. Die rotierenden Substrate erfahren im Gebiet **17** den intensiven Beschuss mit Ionen. Die geometrische

Ausdehnung des Gebietes hoher Plasmadichte **17** kann vorteilhafterweise durch Veränderung der Lage der Magneten gegenüber der Elektrodenfläche **12** verändert und damit der Art und Größe der Substrate angepasst werden. So ist z.B. die Homogenität des Plasmas beeinflussbar. Charakteristische Werte der Ionenstromdichte liegen im Bereich von $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Das Eindringvermögen des Plasmas ist auch im Bereich der engen Nuten in den Mantelflächen der Substrate hervorragend. Anders als bei der Verwendung von Ionen- oder Plasmastrahlquellen ist die Ladungsträgerdichte auf der dreidimensional geformten Oberfläche der Substrate bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens sehr homogen. Eine Wiederbedeckung der beaufschlagten Substratoberfläche mit abgestäubtem Material wird nicht beobachtet. Nach einer Expositionszeit von 8 Minuten ist die Behandlung der Substrate durch Ladungsträgerbeschuss abgeschlossen.

[0013] In einem anschließenden Bearbeitungsschritt, jedoch ohne Unterbrechung des Vakuums, erfolgt eine Vakuumbeschichtung der Substrate mittels der in [Fig. 1](#) schematisch dargestellten Magnetron-Zerstäubungsquelle zylindersymmetrischer Bauart. Die Qualität dieser Beschichtung wird maßgeblich durch die beschriebene vorangegangene Behandlung der Substrate durch Ladungsträgerbeschuss bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beaufschlagen von mindestens einem Substrat (**3**) mit elektrischen Ladungsträgern in einer Vakuumkammer (**1**) zum Zwecke der Oberflächenbehandlung, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen mindestens einer Elektronenemissionseinrichtung (**5**) und mindestens einer als Anode geschalteten Elektrode (**11**) eine stromstarke Gasentladung ausgebildet wird, wobei das Substrat (**3**) in Nähe der Elektrode (**11**) in einem Bereich (**17**) der Gasentladung angeordnet oder durch diesen Bereich (**17**) bewegt wird, wobei die Elektrode (**11**) von einem tunnelförmig in sich geschlossenen Magnetfeld (**13**) in der Art einer Magnetronkatode mit einer Feldstärke von mindestens 10 A/m durchdrungen wird und das Substrat (**3**) mit einer elektrischen Spannung beaufschlagt wird, welche im Zeitverlauf gegenüber der Elektrode (**11**) überwiegend negative Werte aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Spannung als Gleichspannung ausgebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung als sogenannte Selbstbias-Spannung ausgebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung als gepulste Gleich-

spannung mit einer Frequenz von 1...200 kHz, vorzugsweise von 10...50 kHz ausgebildet wird und in den Pulspausen diese Gleichspannung kurzgeschlossen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung als bipolar gepulste Spannung mit einer Frequenz von 1...200 kHz, vorzugsweise von 10...50 kHz ausgebildet wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronenemissionseinrichtung (5) als Hohlkatodenbogenentladungsquelle ausgebildet wird.

7. Vorrichtung zum Beaufschlagen von mindestens einem Substrat (3) mit elektrischen Ladungsträgern in einer Vakuumkammer (1) zum Zwecke der Oberflächenbehandlung, dadurch gekennzeichnet, dass mittels einer ersten Stromversorgungseinrichtung (16) zwischen mindestens einer Elektronenemissionseinrichtung (5) und mindestens einer als Anode geschalteten ersten Elektrode (11) eine stromstarke Gasentladung ausbildbar ist, wobei das Substrat (3) in Nähe der Elektrode (11) in einem Bereich (17) der Gasentladung positionierbar oder durch diesen Bereich (17) bewegbar ist, wobei die Elektrode (11) von einem tunnelförmig in sich geschlossenen Magnetfeld (13) in der Art einer Magnetronkatode mit einer Feldstärke von mindestens 10 A/m durchdrungen ist und das Substrat (3) mittels einer zweiten Stromversorgungseinrichtung (18) mit einer elektrischen Spannung beaufschlagbar ist, welche im Zeitverlauf gegenüber der Elektrode (11) überwiegend negative Werte aufweist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der Vakuumkammer (1) mindestens eine zweite, von einem tunnelförmig in sich geschlossenen Magnetfeld durchdrungene Elektrode angeordnet ist, wobei mittels einer dritten Stromversorgungseinrichtung eine bipolar gepulste Spannung zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode erzeugbar ist, so dass abwechselnd jeweils eine Elektrode anodisch und eine Elektrode katodisch ist, wobei die jeweils anodische Elektrode gleichzeitig Anode der Gasentladung ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektronenemissionseinrichtung (5) als Hohlkatode ausgebildet ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkatode eine Katodenheizung umfasst.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkatode eine Gehäusekühlung umfasst.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung der zweiten Stromversorgungseinrichtung (18) einstellbar ist.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Feldstärke des die Elektrode (11) durchdringenden Magnetfeldes (13) auf der Oberfläche der Elektrode in Richtung und Betrag veränderbar ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

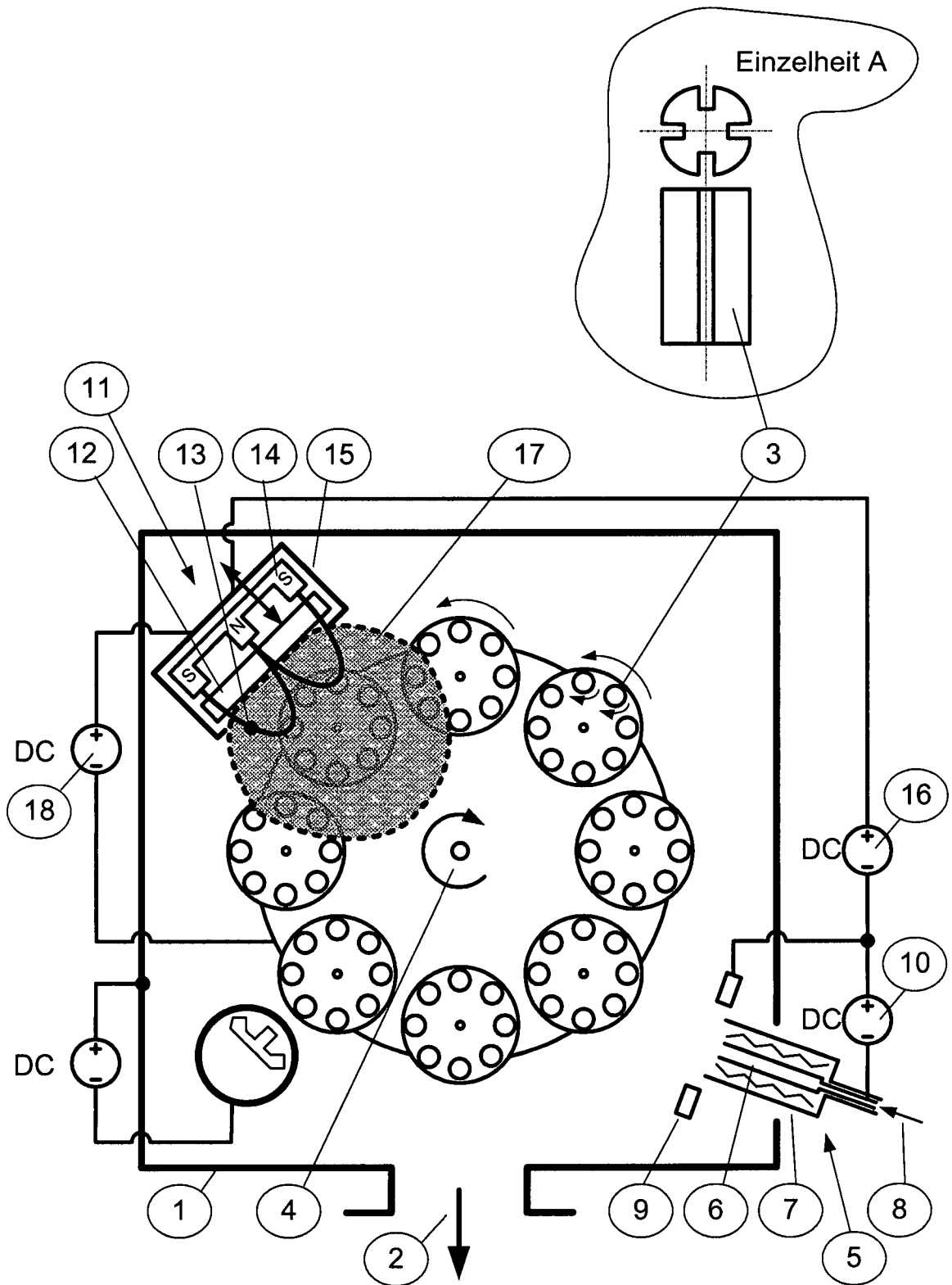


Fig. 1