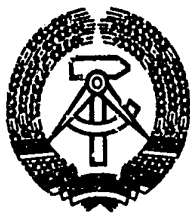


DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) DD (11) 263 423 A3

4(5i) C 23 C 14/32
C 23 C 14/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 23 C / 302 066 5

(22) 23.04.87

(45) 04.01.89

(71) VEB Hochvakuum Dresden, Niedersedlitzer Straße 63, Dresden, 8017, DD

(72) Schulze, Dietmar, Dipl.-Phys.; Wilberg, Rüdiger, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur plasmagestützten Abscheidung von Misch- oder Mehrfachschichten

(55) Bogenentladungsverdampfer, Misch- oder Mehrfachschichten, zusätzlicher Tiegel, äußeres Plasma, positives Potential, Elektronenextraktion

(57) Das Verfahren betrifft die Schichtherstellung mittels nur eines Bogenentladungsverdampfers, der gleichzeitig der Plasmaerzeugung dient. Die kombinierten Schichten dienen sowohl dekorativen wie funktionellen Zwecken. Erfindungsgemäß wird innerhalb des äußeren Plasmas, welches vom Elektronenstrom des Bogenentladungsverdampfers erzeugt wird, ein zusätzlicher anodischer Tiegel angeordnet, dessen Potential einstellbar ist. Durch Anlegen eines positiven Potentials an diesen als Plasmasonde wirkenden zusätzlichen Tiegel werden aus dem Plasma Elektronen extrahiert, die bei entsprechender Intensität zur Verdampfung des Verdampfungsmaterials führen.

ISSN 0433-6441

3 Seiten

Patentanspruch:

1. Verfahren zur plasmagestützten Abscheidung von Misch- oder Mehrfachsichten mittels eines Bogenentladungsverdampfers, der gleichzeitig als Plasmaerzeugungsquelle dient, **dadurch gekennzeichnet**, daß Elektronen aus dem äußeren Plasma mit einer solchen Energie und Stromdichte auf das Verdampfungsmaterial in mindestens einem zusätzlichen anodischen Tiegel extrahiert werden, daß dieses verdampft.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der zusätzliche anodische Tiegel auf ein höheres positives Potential gegenüber Masse gelegt wird als der anodische Tiegel des Bogenentladungsverdampfers.
3. Verfahren nach Punkt 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Potential des zusätzlichen äußeren Tiegels variiert wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektronenstromdichte zum zusätzlichen äußeren Tiegel durch Veränderung des Bogenweges mittels magnetischer Felder variiert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur plasmagestützten Abscheidung von Misch- oder Mehrfachsichten mittels Bogenentladungsverdampfern. Dabei bestehen die Misch- oder Mehrfachsichten aus einer Mischung bzw. der Aufeinanderfolge von Metall- und Metalloidverbindungskomponenten auf elektrisch leitfähigen Substraten. Derartige Schichten finden Anwendung bei verschiedenartigen dekorativen und funktionellen Beschichtungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Herstellung von Misch- oder Mehrfachsichten mittels plasmagestützter Abscheidung sind in verschiedener Art bekannt. Für den sehr vorteilhaften Einsatz von Bogenentladungsverdampfern zur Schichtabscheidung sind die meisten Verfahrensvarianten jedoch nicht einsetzbar. Der aufwendige Einsatz mehrerer separater Bogenentladungsverdampfer wird in der Regel nicht akzeptiert.

Zur Nutzung nur eines Bogenentladungsverdampfers für die Abscheidung von Misch- oder Mehrfachsichten wurde in der DD-WP 246571 vorgeschlagen, daß innerhalb des homogenen (äußeren) Plasmas ein Sputter-Target angeordnet ist und zum Zwecke der Zerstäubung auf ein Potential gelegt wird, welches variabel und regelmäßig höher negativ als das der Substrate ist. Diese Lösung hat den Vorteil der einfachen technischen Realisierbarkeit. Andererseits ist die Sputterrate bei dieser Variante sehr gering. Dadurch wird die Variationsbreite im Mischungsverhältnis der Schichtkomponenten stark eingeschränkt. Weiterhin muß die Targetform der Form der Substrate angepaßt werden. Diese Forderung ist insbesondere bei rotierenden Substraten schwer zu realisieren, da auch der Target-Substrat-Abstand gering und möglichst konstant sein sollte, um günstige Beschichtungsergebnisse zu erzielen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Abscheidung von Misch- oder Mehrfachsichten auf elektrisch leitfähige Substrate mit geringem Aufwand zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das mit geringem technischen Aufwand die Herstellung von Misch- oder Mehrfachsichten mittels einem Bogenentladungsverdampfer ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aus dem äußeren Plasma, welches durch einen Bogenentladungsverdampfer erzeugt wird, Elektronen auf ein zusätzliches Verdampfungsgut in einem Sondenverdampfer mit einer solchen Energie und Stromdichte extrahiert werden, daß es zur Verdampfung dieses zusätzlichen Verdampfungsgutes kommt. Der Bogenentladungsverdampfer wirkt dabei sowohl als Verdampfer, des im Anodentiegel enthaltenen Materials, als auch als zentrale Ionisierungseinrichtung. Die positive Säule der Bogenentladung, die sich zwischen Kathode und Anodentiegel ausbildet, ist umgeben von einem weiteren Plasma, welches eine geringere Ladungsträgerkonzentration als die positive Säule besitzt und durch die Bogenentladung hervorgerufen wird. Dieses Plasma geringerer Dichte wird als äußeres Plasma bezeichnet. Ein in das äußere Plasma eingebrachter und mit einer gesonderten Spannungsquelle verbundener elektrisch leitender Körper, wirkt als Sonde im Plasma. Speziell ist es möglich, mit einem gegenüber dem Plasmapotential positiven Potential an dieser Sonde, einen Elektronenstrom aus dem äußeren Plasma zu extrahieren. Ist diese Sonde hinreichend positiv gegenüber dem Plasma, dann handelt es sich um einen Elektronensättigungsstrom, dessen Dichte ausschließlich von der Ladungsträgerdichte des äußeren Plasmas abhängig ist. Durch weitere Erhöhung des positiven Sondenpotentials wird somit lediglich die Energie der extrahierten Elektronen und nicht mehr deren Dichte erhöht. Die Sonde wird als Tiegel aus einem schwerschmelzbaren Material, z. B. W, Mo, Ta, hergestellt und mit dem als zweite Metallkomponente zur Schichtbildung dienendem Material gefüllt. Bei einer Ladungsträgerdichte von $n^+ \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und einem Sondenpotential gegenüber dem Plasmapotential von $\phi_{so} \geq 30 \text{ V}$, reicht die am Sondenentiegel durch Elektroneneinstrom umgesetzte Energie von $P \geq 30 \text{ W cm}^{-2}$ aus, um Metalle, wie Ag, Cu, Au zu verdampfen. Entsprechend der Sondenwirkung dieses Verdampfers ist die erreichbare Temperatur und damit die erreichbare

Verdampfungsrate durch Veränderung des positiven Potentials der Sonde und/oder durch Veränderung der Ladungsträgerkonzentration in dem äußeren Plasma variierbar. Diese Ladungsträgerdichte-Änderung ist durch Variation des Entladungsstromes des Bogenentladungsverdampfers oder durch Veränderung des räumlichen Verlaufes des Gasentladungsbogens, z. B. durch magnetische Ablenkung, möglich.

Wesentlich für die Abscheidung qualitativ hochwertiger Schichten ist es, daß die Kondensation des Schichtmaterials unter einem ständigen Ionenbeschuß erfolgt. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das durch Elektronenstoß verdampfende Material durch diesen Elektronenstoß stark ionisiert wird und somit die Schichtbildung mit hoher kinetischer Energie der Metallpartikel erfolgen kann, die durch die Differenz zwischen Plasma- und Substratpotential bestimmt wird. Hervorgerufen wird diese Ionisierung dadurch, daß die Energie der aus dem Plasma extrahierten Elektronen mit $30\text{ eV} \leq U_0 \leq 100\text{ eV}$ im Maximum der Ionisierungswahrscheinlichkeit für die meisten Metalle liegt.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens können zahlreiche Varianten realisiert werden. In bekannter Weise werden die Substrate vor der Beschichtung einer Ionenreinigung unterzogen. Dazu wird der Bogenentladungsverdampfer gezündet und bei geringer Leistung eine Bogenentladung zwischen Katode und Verdampfertiegel aufrechterhalten, ohne daß eine Verdampfung erfolgt, aber ein Plasma ausgebildet wird. Durch entsprechend negatives Potential an den Substraten werden die Ionen auf diese in dem Maße extrahiert, daß es zu Zerstäubungseffekten kommt. Danach kann unmittelbar die erfindungsgemäße Verfahrensführung anschließen. Wahlweise kann das schichtbildende Verdampfungsmaterial im anodischen Verdampfertiegel des Bogenentladungsverdampfers und im Sondenverdampfer einzeln oder parallel in reaktiver oder nichtreaktiver Atmosphäre verdampft werden.

Wenn aus dem Sondenverdampfer kein Material verdampfen soll, wird der Sondentiegel während dieser Prozeßschritte auf Floatingpotential gelegt, bei welchem Elektronen- und Ioneneinstrom gleich sind und keine Materialverdampfung erfolgt. Wenn das Material aus dem Sondenverdampfer verdampft werden soll, wird die Leistung des Bogenentladungsverdampfers auf geringe Halteleistung eingestellt und evtl. abgeblendet, so daß keine Verdampfung erfolgt, aber das Plasma erhalten bleibt.

Durch Erhöhung des positiven Potentials des Sondentiegels erfolgt die Extraktion auf die Tiegeloberfläche in der beschriebenen Weise, das Verdampfungsmaterial wird erwärmt, verdampft und in äquivalenter Weise, wie aus dem Bogenentladungsverdampfer auf dem Substrat abgeschieden.

Bei der Herstellung von Mischschichten werden beide Verdampfer gleichzeitig betrieben, bei Mehrfachschichten im erforderlichen Wechsel.

Als Regelungsmittel bei Mischschichten erforderlicher Stöchiometrie dient in erster Linie die Variierung der verschiedenen Verdampfungsraten.

Bei Anordnung mehrerer Sondenverdampfer im Plasmaraum können auch Schichtsysteme aus mehr als zwei Verdampfungsmaterialien hergestellt werden. Durch Variation der positiven Potentiale der einzelnen Sondentiegel ist sehr einfach die Verdampfungsrate einstellbar, so daß in einfacher Weise die Möglichkeit besteht, mittels komplizierter Schichtsysteme ganz gezielte Schichteigenschaften zu erzeugen.

Der wesentliche Vorteil der Erfindung besteht darin, daß unter Nutzung nur eines bekannten Bogenentladungsverdampfers mit relativ geringem Aufwand mehrere Materialien verdampft werden können.

Ausführungsbeispiel

Nachfolgend soll die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

In einem Vakuumbehälter ist ein aus Hohlkatodensystem, Magnetsystem und Anodentiegel bestehender Hohlkatodenbogen-Entladungsverdampfer angeordnet. Außerhalb der positiven Säule der Bogenentladung befindet sich wie der Bogenentladungsverdampfer unter den Substraten eine als Verdampfertiegel ausgebildete Sonde, die isoliert aufgebaut ist und mit dem positiven Pol einer Gleichspannungsquelle verbunden werden kann.

Im Prozeßschritt 1 wird die Bogenentladung zwischen Hohlkatode und Anodentiegel in bekannter Weise unter Ar-Atmosphäre gezündet und über die Substrate die positiven Ionen aus dem äußeren Plasma extrahiert. Nach Ablauf dieses Ionenbeschußreinigungsprozesses wird im Prozeßschritt 2 die Leistung des Bogenverdampfers gesteigert und Titan aus dem Anodentiegel verdampft. Unter Anwesenheit von reaktivem Stickstoffgas erfolgt die Abscheidung einer Titannitrid-(TiN) Schicht auf die Substrate. Nach Erreichen einer TiN-Schichtdicke von 150 nm wird im Prozeßschritt 3 die Leistung des Bogenverdampfers auf eine Halteleistung von etwa 3 kW reduziert und der Bogen durch das Magnetsystem ausgelenkt. Infolge der dadurch verlängerten Entladungsstrecke steigt die Ladungsträgerkonzentration im äußeren Plasma auf $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ an. An den Sondentiegel wird über einen Begrenzungswiderstand eine positive Spannung von 90 V gegenüber Massepotential gelegt. Es fließt ein Elektronenstrom mit einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} zur Sonde und das als Verdampfungsmaterial eingesetzte Gold verdampft unter starker Lichtemission des sich bildenden Metaldampfplasmas.

Das verdampfte Gold scheidet sich auf dem Substrat mit der zuerst aufgebrauchten TiN-Schicht unter Plasmabedingungen ab. Eine Reaktion der reaktiven Stickstoffanteile in der Atmosphäre mit dem Edelmetall Gold tritt nicht ein. Beginn und Ende des Verdampfungsprozesses ist an der durch die Ionisierung des Au-Dampfes hervorgerufene Änderung des Entladungsstromes des Bogenentladungsverdampfers erkennbar. Eine derart hergestellte Schicht kann sehr gut für dekorativ goldene Beschichtungen mit höherer Abriebfestigkeit eingesetzt werden. Bereits dünne Au-Deckschichten, die auf harte TiN-Schicht mit nadelförmiger Struktur aufgebracht werden, sichern auch nach erheblicher abrasiver Belastung noch einen guten optischen goldenen Farbeindruck, obwohl das etwas grünliche, goldfarbene TiN durch die Au-Deckschicht hindurchtritt.