



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **263 084 A1**

4(51) C 23 C 14/00  
C 23 C 14/34

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) WP C 23 C / 305 368 1 (22) 27.07.87 (44) 21.12.88

---

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD  
(72) Schmidt, Klaus, Dipl.-Ing.; Eichhorn, Werner, DD

---

(54) **Verfahren zur Herstellung homogener und haftfester Metallschichten**

---

(55) Metallschichten, homogen, haftfest, Beschichtung, Katodenzerstäubung, Gasatmosphäre, Substrat, Chromsäure, Vakuum, Ausheizung, Reinigen

(57) Die Erfindung findet Anwendung bei allen Beschichtungsverfahren, insbesondere dem Katodenzerstäubungsverfahren, deren Funktion an die Anwesenheit von Gasatmosphären gebunden ist und mit denen reproduzierbar haftfeste Schichten hergestellt werden. Bei einem Beschichtungsverfahren, bei dem die zu beschichtenden Substrate mechanisch-chemisch vorgereinigt, in Chromsäure gereinigt, gespült, unter Vakuum ausgeheizt und unter Arbeitsgasatmosphäre physikalisch gereinigt werden, wird erfindungsgemäß während des Beschichtens gleichzeitig eine physikalische Behandlung zum Reinigen der zu beschichtenden Substrate und zum Abtragen nicht fest haftender Targetpartikel ohne Unterbrechung des technologischen Prozesses vorgenommen.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung homogener und hafter Metallschichten auf Substraten, insbesondere gläsernen, keramischen und metallischen Substraten, indem die Substrate mechanisch-chemisch vorgereinigt, in Chrom-Schwefelsäure gereinigt, gespült, unter Vakuum ausgeheizt und unter Arbeitsgasatmosphäre physikalisch gereinigt sowie unter Verwendung von Blenden die Metallschichten aufgebracht werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß während des Beschichtens gleichzeitig eine physikalische Behandlung zum Reinigen der zu beschichtenden Substrate und zum Abtragen nicht fest haftender Targetpartikel ohne Unterbrechung des technologischen Prozesses vorgesehen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der physikalische Reinigungsvorgang in der Arbeitsgasatmosphäre durch Elektronenbeschuß, Ionenbeschuß, Glimmentladung, Laserstrahl u. a. erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Energie des Reinigungsvorganges kleiner als die Beschichtungsenergie ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Erwärmung der Substrate durch Wärmestrahlung während der Beschichtung erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Erwärmung der Schicht auf den Substraten durch den Reinigungsvorgang während der Beschichtung stattfindet.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung findet Anwendung bei allen Beschichtungsverfahren, insbesondere dem Katodenzerstäubungsverfahren (Sputterverfahren), deren Funktion an die Anwesenheit von Gasatmosphären gebunden ist und mit denen reproduzierbar haftere und von ungewollten Substanzen aus der Gasatmosphäre freie Schichten oder Schichtfolgen hergestellt werden.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Porzellan- und Glasindustrie ist es bekannt, dünne Metallfilme wie Gold, Silber u. a. auf Isolatoren wie Keramik oder Glas mechanisch, chemisch und thermisch beständig aufzubringen. Diese Schichten weisen jedoch keinen hohen Grad an Gleichmäßigkeit auf, insbesondere ist die Reproduzierbarkeit der optischen Schichteigenschaften gering. (VEB Porzellankombinat Colditz — Verarbeitungsvorschriften für Schmelzverfahren —)

Es ist bekannt, daß in der optischen sowie in der Halbleiterindustrie die Methoden der Bedampfung im Vakuum (DE-AS 1696066, DE-AS 2203943, DD 49116) mittels Widerstandsheizung, Laserstrahl (DE-PS 2402270), oder durch Zerstäubungsverfahren (DE-AS 2351402, DE-OS 2830723, DE-AS 2351402) in einer Arbeitsgasatmosphäre zur Anwendung kommen. Es ist bewiesen, daß die Haftfestigkeit von Schichten auf Unterlagen entscheidend durch physikalische und chemische Reaktionen an den Grenzflächen beeinflußt werden. Hieraus ergibt sich, daß das Auftreten von Substanzen, die die Adhäsion zwischen Unterlage und Schicht negativ beeinflussen oder z. B. Grenzflächenkorrosion hervorrufen können, unbedingt verhindert werden muß. (Schiller, Heisig — „Bedampfungstechnik“ VEB Verlag Technik Berlin —)

In den bekanntesten Lösungen DE-AS 1696066, DE-OS 2407363 werden Gläser chemisch-mechanisch mit handelsüblichen Glasreinigungsmitteln, Wasser, Zeroxidsuspension und Alkohol vorbehandelt. Diese Methoden haben die Nachteile, daß einerseits die zu beschichtenden Oberflächen Schäden erleiden können und daß andererseits die Reinigungsvorgänge zeitlich und räumlich versetzt zur Beschichtung stattfinden und damit erneute Beladungen der Oberflächen mit ungewollten Verunreinigungen aus der umgebenden Atmosphäre nicht vermieden werden können.

In der Lösung (DE-AS 169066) erfolgt eine weitere Reinigung der Oberflächen vor dem Beschichten durch Ausheizen im Hochvakuum. Hierbei darf jedoch kein Zwischenbelüften der Oberflächen vor dem Beschichten durchgeführt werden. Außerdem wird ein Teil dieses Reinigungseffektes bei Beschichtungsmethoden, die eine Arbeitsgasatmosphäre benötigen, wieder zunichtegemacht. Zur Verbesserung der Haftfestigkeit sind Anordnungen zur Herstellung von Mehrfachschichten bekannt (DE-AS 2203943, DE 3530074, DD 2673337). Hierdurch ist die Verunreinigung der Schichten mit Substanzen aus der Arbeitsgasatmosphäre bzw. durch Rückdiffusion z. B. von Kohlenwasserstoffen aus dem Vakuumherstellungssystem nicht vermeidbar.

DE-OS 3404880 wird vorgeschlagen, vor der Beschichtung sowohl die zu beschichtenden Oberflächen als auch die Schichtsubstanzen durch Teilchenbombardements zu reinigen. Reinigung und Beschichtung erfolgt ohne Zwischenbelüftung der Apparatur. Hierdurch kann jedoch die Neubeladung der zu beschichtenden Oberflächen mit Verunreinigungen während der Beschichtung (insbesondere bei der Beschichtung von Rotationsflächen) nicht verhindert werden.

In der Lösung DD 238960 werden dünne Metallschichten auf Rohrrinnenflächen, insbesondere Glas, u. a. dadurch hergestellt, daß bei der Herstellung von Mehrfachschichten die erste Beschichtung unmittelbar vor Beendigung eines physikalischen Reinigungsvorganges durch ein Teilchenbombardement vorgenommen wird und daß sich die Beschichtungen zeitlich überschneiden können. Hierdurch wird eine gute Reinigung zu beschichtender Substrate vor der Beschichtung erreicht. Verunreinigungen von Substraten und wachsenden Schichten während der Beschichtung werden nicht verhindert.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, reproduzierbare und fest haftende Metallschichten auf Glas oder Keramik mit langer Standzeit bei thermischer Belastung aufzubringen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Verunreinigungen auf dem Substrat und der wachsenden Metallschicht, einschließlich der nicht fest haftenden Teilchen, durch eine physikalische Behandlung entscheidend zu verringern, um homogene und fest haftende Schichten zu erreichen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß während des Beschichtens gleichzeitig eine physikalische Behandlung zum Reinigen der zu beschichtenden Substrate und zum Abtragen nicht fest haftender Targetpartikel ohne Unterbrechung des technologischen Prozesses vorgesehen ist. Der physikalische Reinigungsvorgang erfolgt in der Arbeitsgasatmosphäre durch Elektronenbeschuß, Ionenbeschuß, Glimmentladung, Laserstrahl u. ä. Verfahren. Die Energie des Reinigungsvorganges ist jedoch stets kleiner als die Beschichtungsenergie. Die Erwärmung der Substrate erfolgt durch Wärmestrahlung und die Erwärmung der Schicht auf den Substraten findet durch den Reinigungsvorgang während der Beschichtung statt.

Der technologische Ablauf der Herstellung von Goldschichten auf Glasrohrinnenflächen verläuft folgendermaßen:

1. Mechanisch-chemische Vorreinigung der Glasflächen.
2. Chemische Vorreinigung des Substrates in Chrom-Schwefelsäure bei etwa 80°C.
3. Spülen des Substrates in destilliertem Wasser bei 80°C.
4. Ausheizen des Substrates unter Vakuum bei einem Druck  $< 10^{-3}$  Pa und einer Temperatur  $> 300^{\circ}\text{C}$ .
5. Physikalische Reinigung des Substrates unter Argon-Atmosphäre bei einem Druck von etwa 1 Pa.
  - 5.1 Beglimmen des Substrates
  - 5.2 Ionenätzen des Substrates
6. Schichtherstellung
  - 6.1 Reinigung der ersten Schichtelektrode parallel zu Punkt 5 mittels Abstäuben (DC-Sputtern)
  - 6.2 Aufbringen der ersten Schicht auf das Substrat mittels Zerstäubung der ersten Schichtelektrode
  - 6.3 Reinigung des Substrates während der Beschichtung mittels eines Verfahren nach Punkt 5.
  - 6.4 Reinigung der zweiten Schichtelektrode parallel zu Punkt 6.2 und 6.3 mittels Freistäuben usw.

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird anhand folgender Zeichnungen erläutert:

Fig. 1: Prinzipaufbau der Sputtereinrichtung und Substrat

Fig. 2: Schnittdarstellung von Fig. 1

Fig. 3: Gesamtaufbau der Sputterapparatur

Fig. 4: Schnittdarstellung von Fig. 3

In Figur 1 ist der Prinzipaufbau einer Sputtereinrichtung mit Substrat dargestellt. In einer Vakuumkammer befindet sich am Boden eine auch axial verstellbare Spindel 1, welche einen Teller 2 trägt, versehen mit Abstandsstangen 3 und einem Tragring 4, die alle durch die Spindel 1 rotatorisch bewegt werden. Auf dem Tragring 4 steht das zu beschichtende Substrat 5. Bei dem Substrat handelt es sich bei diesem Beispiel um ein Glasrohr, welches auf seiner Innenseite mit einer Goldschicht zur Reflektion einer I.-R.-Strahlung beschichtet werden soll.

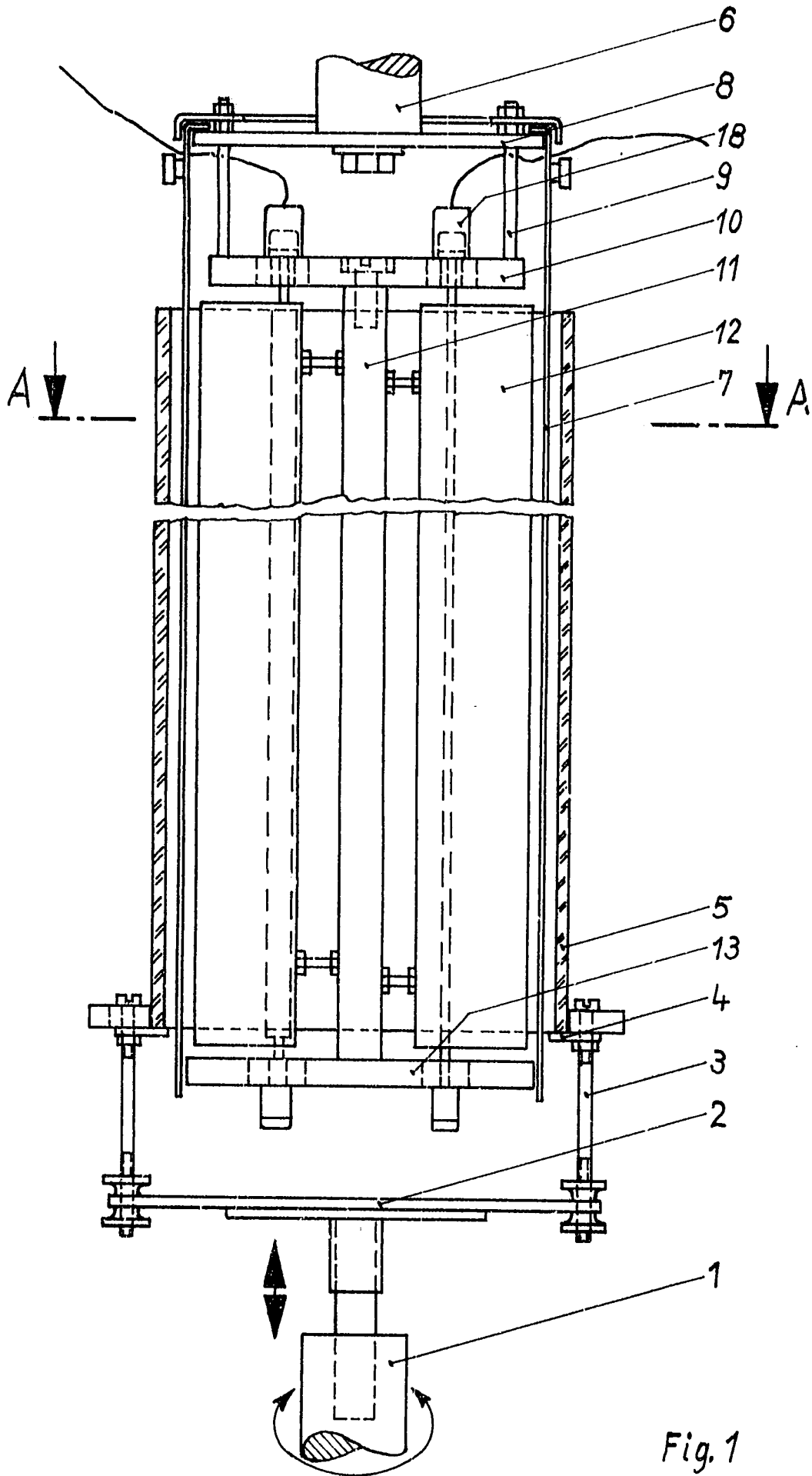
An einer ruhenden oberen Spindel 6 ist die Elektrodenanordnung mit den Blenden 7 befestigt. Ein Teller 8 trägt Abstandsstangen 9 mit einer Isolierplatte 10 an der sich eine Zentralstange 11 befindet. Abschirmbleche 12 sind radial einstellbar an dieser Zentralstange 11 angeschraubt. Mit dem unteren Teil der Zentralstange 11 ist eine Isolierplatte 13 verbunden. Zwischen den Isolierplatten 10 und 13 sind die Glimm- bzw. Sputterelektroden 14 bis 17 eingespannt. Die Stromzuführung für die Elektroden wird über die Stecker 18 realisiert. Die Blenden 7 liegen auf dem oberen Teller 8 auf und können z. B. durch Schiebestangen 19 unabhängig voneinander vor die Glimm- bzw. Sputterelektroden 14 bis 17 geschoben werden. Die Schiebestangen 19 sind durch vakuumdichte Kugelgelenke 20 nach außen geführt und können von dort manuell durch Griffglieder 21 bedient werden.

In Figur 2 ist die Sputtereinrichtung im Schnitt dargestellt. Die Vakuumkammer 22 mit der Tür 23 ist in Figur 4 erkennbar. In der Tür 23 sind Beobachtungsfenster 24 eingebaut.

In Figur 3 ist als Vertikalansicht die Sputtereinrichtung in einer Vakuumkammer dargestellt. Das Substrat verdeckt teilweise die Sputtereinrichtung. Hinter dem Substrat ist halbkreisförmig eine Ausheizvorrichtung 25 angeordnet.

Beschreibung eines Beschichtungsvorganges:

Das Substrat 5 wird außerhalb der Vakuumkammer 22 mechanisch und chemisch gereinigt, danach in die Vakuumkammer 22 eingesetzt und es wird die Sputtereinrichtung eingebaut. Die Vakuumkammer 22 wird geschlossen und bei gleichzeitigem Einschalten der Ausheizvorrichtung 25 Hochvakuum erzeugt. Durch Einlassen eines Arbeitsgases wird mit Hilfe der Glimm-Elektrode 14 das Substrat physikalisch gereinigt. Durch Einschalten der Beschichtungselektroden 15 bis 17 werden die gewünschten Schichten auf dem Substrat hergestellt. Während des Sputtervorganges wird mit geringerer Energie die Glimmelektrode 14 eingeschaltet, so daß Verunreinigungen auf Substrat und Schicht und aufgesputterte lockere Schichtsubstansteilchen wieder beseitigt werden.



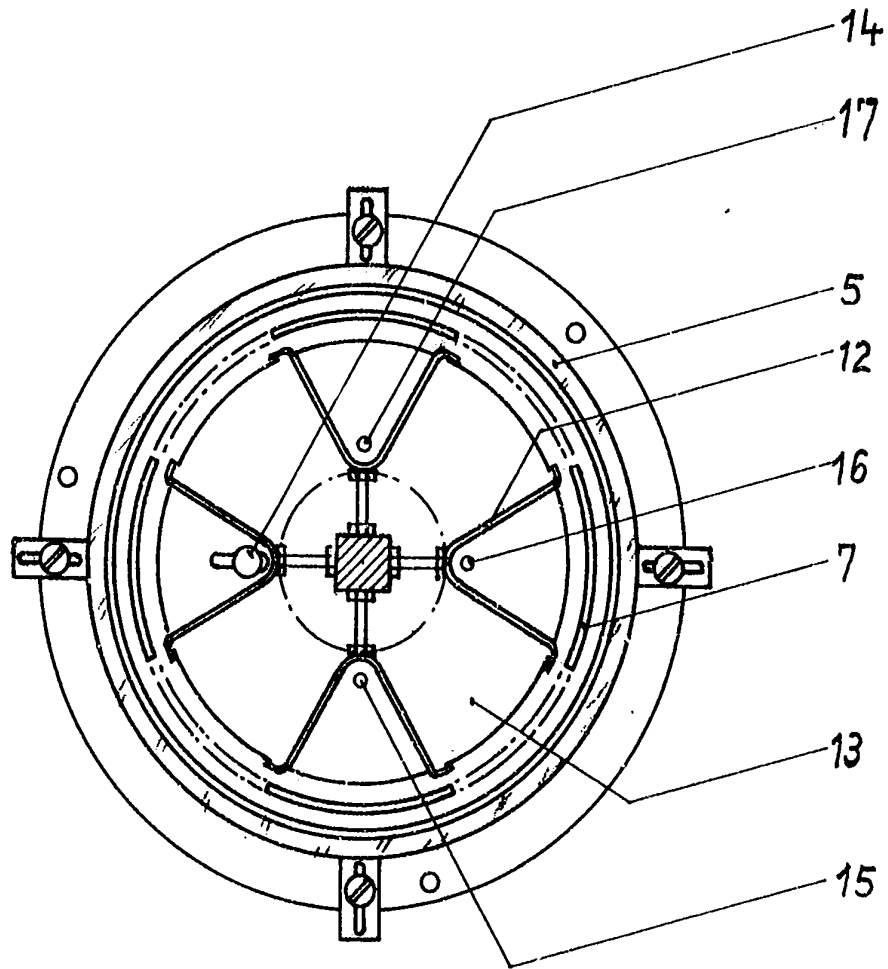


Fig.2

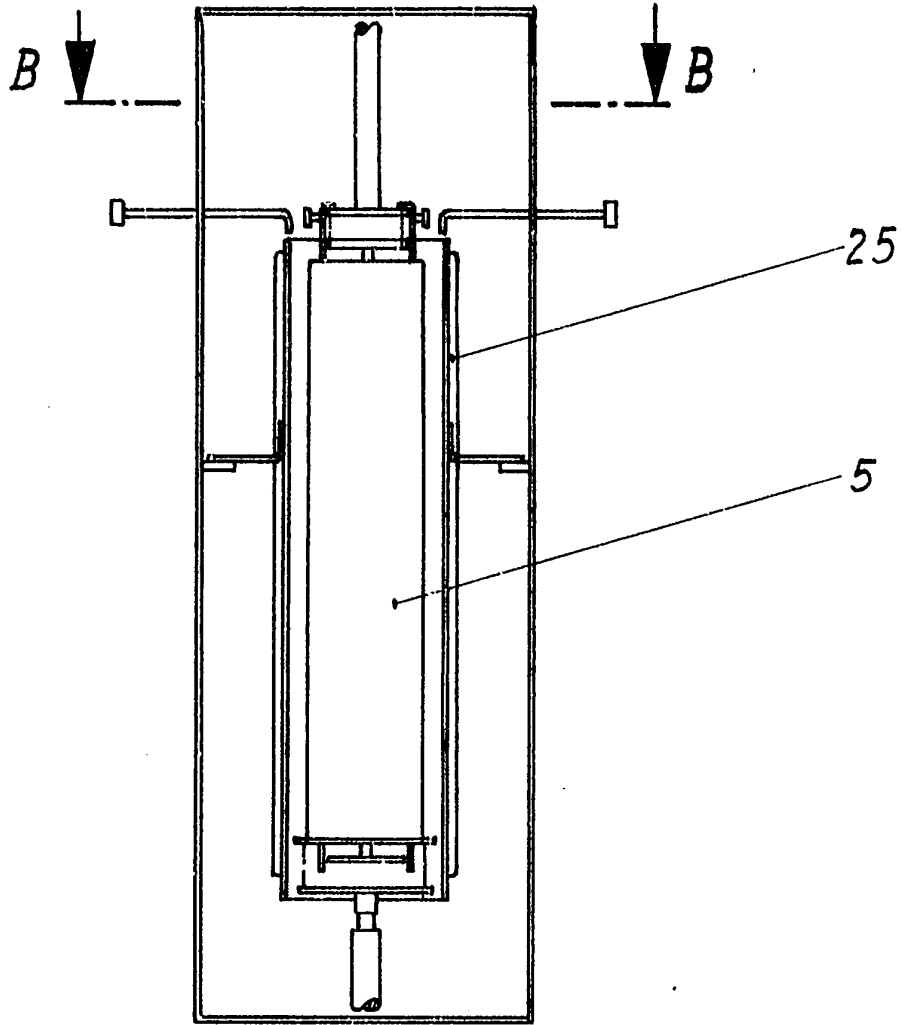


Fig. 3

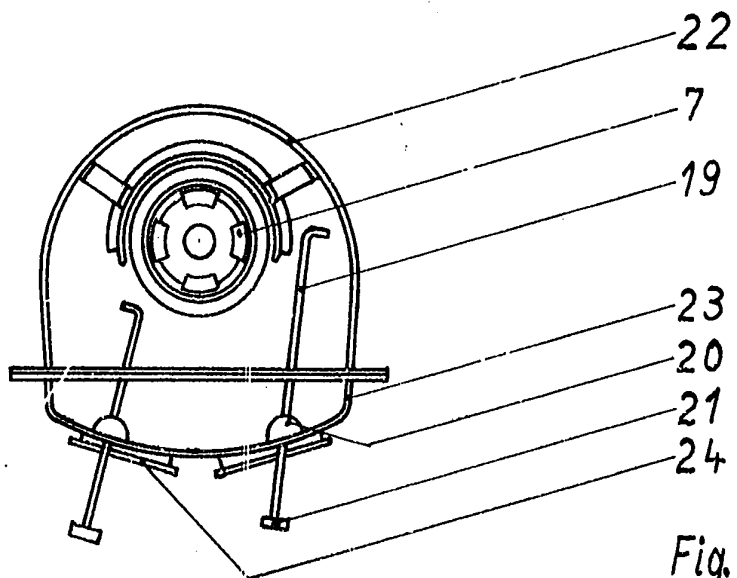


Fig. 4