



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 34 641 T2** 2006.03.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 008 157 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01G 4/06** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 34 641.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/15368**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 937 640.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/013263**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.09.1996**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **10.04.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.06.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **20.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.03.2006**

(30) Unionspriorität:  
**538475 03.10.1995 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IE, IT, LI**

(73) Patentinhaber:  
**N.V. Bekaert S.A., Zwevegem, BE**

(72) Erfinder:  
**GOEL, Arvind, Buffalo, US; BRAY, J., Donald, East Amherst, US; MARTIN, C., Steven, Williamsville, US; BLAKELY, A., Keith, Buffalo, US**

(74) Vertreter:  
**Rehberg Hüppe + Partner, 37073 Göttingen**

(54) Bezeichnung: **DÜNNSCHICHTKONDENSATOR MIT DIAMANTÄHNLICHEN NANOVERBUNDSTOFFMATERIAL-  
LEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Kondensatoren, insbesondere auf die Verwendung von diamantartigen Nanoverbundmaterialien als dielektrische und leitfähige Schichten in Kondensatoren und anderen kapazitiven dünnen Folien.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Derzeitige Bemühungen auf dem Gebiet der Elektronik fahren fort, einen Schwerpunkt auf die Komponentengröße zu setzen. Komponentenverkleinerung stellt Verbrauchern erhöhte Niveaus an Bequemlichkeit bereit. Als Ergebnis fahren Elektronikhersteller fort, nach Wegen zu suchen, Elektronikkomponenten kleiner zu machen, was zu der Herstellung von kompakteren Haushaltsgeräten, Stereoanlagen, medizinischen Implantaten usw. führt. Zusätzlich umfassen die Anforderungen an militärische und Raumfahrtvorrichtungen kleinere Größe, höhere Energiedichte und reduziertes Gesamtgewicht.

**[0003]** Es gibt jedoch viele Faktoren, die begrenzen, wie klein eine Komponente sein kann. Zum Beispiel ist die Technologie der Herstellung von Kondensatoren, die in Komponenten verwendet werden, durch die Verfügbarkeit von dielektrischen Materialien beschränkt, die zuverlässig eine erforderliche Ladung halten und zur Verfügung stellen und einer erforderlichen Spannung widerstehen können, während sie extrem dünn sind. Derzeit wird eine Anzahl von kristallinen dielektrischen Materialien in Kondensatoren eingebaut. Derzeit verfügbare kristalline Verbindungen, die als Dielektrika in Kondensatoren verwendet werden, umfassen Bariumtitanat, Tantalexid und eine Auswahl an verschiedenen Polymeren und Flüssigkristallmischungen.

**[0004]** Kondensatoren sind Vorrichtungen, die elektrische Energie speichern. Sie bestehen typischerweise aus einem dielektrischen Material, das sandwichartig zwischen elektrisch leitfähigen Materialien angeordnet ist. Eine große Vielzahl von Kondensatorkonfigurationen ist möglich. Die Leistungsparameter eines Kondensators hängen von den elektrischen Eigenschaften der ausgewählten Materialien ab, einschließlich der Eigenschaften des dielektrischen Materials. Solche Eigenschaften umfassen die dielektrische Konstante, die Durchschlagsfestigkeit, den Widerstand, den Dissipationsverlustfaktor, die Induktivität usw. Die Kondensatorleistungsfähigkeit hängt auch von den physikalischen, mechanischen, thermischen und anderen Eigenschaften der Materialien ab, die verwendet werden, um den Kondensator herzustellen.

**[0005]** Spezialelektronik erfordert oft speziell konstruierte Kondensatoren. In Fällen, in denen eine Elektronikminiaturisierung wesentlich ist, gibt es ein Bedürfnis, das Volumen des Kondensators zu reduzieren, und ein Bedürfnis, die Energiedichte des Kondensators zu erhöhen. Zum Beispiel werden Kondensatoren in der Spannungsversorgung von Herzdefibrillatoren verwendet. Ein Defibrillator ist eine implantierte medizinische Vorrichtung, die kontinuierlich die Funktion des Herzens eines Patienten überwacht. Wenn eine "Fibrillation" oder eine Herzschlagunregelmäßigkeit detektiert wird, legt die Vorrichtung über eine Leitung, die den Defibrillator mit dem Herz verbindet, einen Hochspannungspuls an. Üblicherweise regeneriert dieser Hochspannungspuls die normale rhythmische Funktion des Herzens. Damit ein Defibrillator richtig funktioniert, ist ein spezieller Typ von Kondensator mit einer hohen Energiedichte erforderlich.

**[0006]** Die Größe des Kondensators bleibt jedoch ein Problem. Derzeitige Defibrillatorkondensatoren sind eine der größeren Komponenten eines Defibrillators. Als Resultat muss der Defibrillator üblicherweise in das Abdomen des Patienten implantiert werden – ein weniger wünschenswerter Ort verglichen mit der Implantation in die Brust. Eine Implantation in den Brustraum würde kürzere elektrische Leitungen erfordern und damit die Kosten reduzieren und die Unbequemlichkeit für den Patienten. Um die gewünschte signifikante Miniaturisierung zwecks Reduzierung der Gesamtgröße des Defibrillatorkondensators zu reduzieren, muss die Energiedichte des Kondensators wesentlich erhöht werden. Derzeit bekannte Materialien haben eine solche Miniaturisierung nicht möglich gemacht.

**[0007]** Das Potential für eine hohe Energiedichte und eine Gewichtsreduktion der Gesamtkomponente können wichtig sein, selbst wenn Miniaturisierung keine Frage für eine spezielle Anwendung ist. Elektrische Fahrzeuge beispielsweise müssen Kondensatoren umfassen, die zu hoher Energiedichte in der Lage sind, um Leistungsstöße für die Beschleunigung oder Steigungen bereitzustellen, während sie wünschenswerter Weise ein reduziertes Gewicht aufweisen.

**[0008]** Damit ein Kondensator effizient arbeitet, darf die dielektrische Schicht die gespeicherte Ladung nicht vorzeitig übertragen. Deshalb muss die dielektrische Schicht einen niedrigen Leckstrom bzw. einen hohen Widerstand aufweisen. Zusätzlich darf die Schicht keinen dielektrischen Zusammenbruch beim Vorliegen von Betriebsspannungen durchlaufen. Es ist schwierig, eine Hochspannungssperrung zu bewirken, wenn das dielektrische Material zu dünn gemacht wird. Hochspannungssperrung ist so zu verstehen, dass sie auf die Menge an Spannung Bezug nimmt, die ein Material "sperrt" kann, bevor ein

Durchschlag auftritt. Auf der anderen Seite kann eine dicke dielektrische Schicht aufgrund der mit zunehmender Schichtdicke größeren Neigung zu Fehlern in der dielektrischen Schicht ebenfalls eine schlechte (niedrige) Durchschlagfestigkeit aufweisen.

**[0009]** Viele diamantartige Beschichtungen (Diamond-Like Coatings = DLCs) sind als dielektrische Materialien in Kondensatoren ausprobiert worden, sind aber aus mehreren inhärenten strukturellen Gründen gescheitert. Eine kritische Eigenschaft eines erfolgreichen dielektrischen Kondensatormaterials ist überlegene Langzeithaftung. Bekannte DLCs besitzen aus sich heraus keine zufrieden stellende Haftung. Viele bekannte DLCs entwickeln hohe intrinsische Spannungen und unzureichende Adhäsion. Sie leiden auch unter der Anwesenheit von graphitartigen Domänen mit niedrigerem Widerstand, wodurch der Leckstrom erhöht wird. DLCs haben eine niedrige thermische Stabilität und wandeln sich bei relativ niedrigen Temperaturen in Graphit um. Aufgrund der Graphitumwandlung werden die DLCs leitfähig, wodurch der Zweck der dielektrischen Beschichtung als Kondensator zunichte gemacht wird, was diesen nutzlos macht. Solch ein Fall wäre bei einem Kondensator katastrophal, der in eine implantierte elektrische medizinische Vorrichtung, wie beispielsweise einen Defibrillator, eingedichtet ist.

**[0010]** Das Fehlen einer adäquat beschichteten und isolierten elektrischen Komponente resultiert oft in den Ausfall oder eine kürzere Lebensdauer der Vorrichtung, der diese Komponente dient. Weiterhin beschleunigen oft Strahlungseffekte, einschließlich ultravioletter Strahlung und Ionenbeschuss, die Zerstörung von DLCs durch Erosion oder Graphitbildung der DLC-Beschichtung.

**[0011]** Ein starkes, hoch haftendes dielektrisches Material, das elektrisch "abgestimmt" werden könnte, um seine Nützlichkeit und Flexibilität als Kondensator zu erhöhen, während es gleichzeitig in ultradünnen Schichten abgelagert wird und herausragend hohe Durchschlagfestigkeit und hohe Energiedichte entwickelt, wäre wünschenswert.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Ein Merkmal der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines diamantartigen Nanoverbundmaterials, das als dünne elektrische Schicht in einem Kondensator abgelagert wird.

**[0013]** Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Erhöhen der Energiedichte von Kondensatoren durch Auftragen einer Schicht aus dielektrischem Material, das aus einem diamantartigen Festkörpernanoverbundmaterial mit ineinander greifenden Netzwerken auf Atomniveau hergestellt ist, die ein erstes diamant-

artiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein zweites glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk aus Dotierungselementen oder Dotierungsverbindungen, die Elemente aus den Gruppen 1 bis 7b und 8 des Periodensystems umfassen, aufweist, auf ein leitfähiges Material.

**[0014]** Noch eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Kondensators, das den Schritt des Bereitstellens mehrerer leitfähiger Schichten umfasst, wobei eine dielektrische Schicht zwischen benachbarten Schichten angeordnet wird. Die dielektrischen Schichten werden aus einem diamantartigen Festkörpernanoverbundmaterial hergestellt, das ineinander greifende Netzwerke auf Atomniveau aufweist, die ein erstes diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein zweites glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk aus Dotierungselementen oder Dotierungsverbindungen, die Elemente aus den Gruppen 1 bis 7d und 8 des Periodensystems umfassen, aufweisen.

**[0015]** Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum selektiven Modifizieren der Leitfähigkeit einer dielektrischen Schicht in einem Kondensator durch Bereitstellen einer abstimmbaren Beschichtung als dielektrische Schicht, die aus einem diamantartigen Festkörpernanoverbundmaterial hergestellt ist, das ineinander greifende Netzwerke auf Atomniveau aufweist, die ein erstes diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein zweites glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk aus Dotierungselementen oder Dotierungsverbindungen mit Elementen aus den Gruppen 1 bis 7b und 8 des Periodensystems aufweisen.

**[0016]** In noch einer anderen Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine abstimmbare dielektrische Beschichtung in einem Kondensator, die aus einem diamantartigem Festkörpermaterial ausgebildet ist, das ein ineinander greifendes diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk aus Dotierungselementen oder Dotierungsverbindungen mit Elementen aus den Gruppen 1 bis 7b und 8 des Periodensystems aufweist.

**[0017]** In noch einer weiteren Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen Kondensator, der mehr als eine leitfähige Schicht und eine dielektrische Schicht, die zwischen benachbarten leitfähigen Schichten angeordnet ist, aufweist, wobei die dielektrische Schicht aus einem diamantartigen Festkörpernanoverbundmaterial ausgebildet

ist, das aus ineinander greifenden Netzwerken ausgebildet ist, wobei die Netzwerke ein erstes diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein zweites Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk aus Dotierungselementen oder Verbindungen mit Elementen aus den Gruppen 1 bis 7b oder 8 des Periodensystems aufweisen.

**[0018]** In einer anderen Ausführungsform bezieht sich die Verbindung auf ein Verfahren zum Steuern der Ladungshaltekapazität einer Substratoberfläche. Eine Substratoberfläche wird versehen und beschichtet mit mindestens einer dielektrischen Schicht, die aus einem diamantartigen Festkörpernanoverbundmaterial hergestellt ist, das ineinander greifende Netzwerke aufweist, die ein diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk aus nicht leitfähigen Dotierungselementen oder nicht leitfähigen Dotierungsverbindungen, die Elemente aus den Gruppen 1 bis 7b und 8 des Periodensystems enthalten, aufweisen.

**[0019]** In noch einer anderen Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine Komponente, die in der Lage ist, eine Ladung an ihrer Oberfläche zu halten. Die Komponente besteht aus mindestens einer Schicht aus dielektrischem Material, das aus einem diamantartigen Festkörpermateriale hergestellt ist, das aus ineinander greifenden Netzwerken ausgebildet ist, die ein diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk, stabilisiert durch Wasserstoff, ein glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk aus Dotierungselementen oder Dotierungsverbindungen mit Elementen aus den Gruppen 1 bis 7b und 8 des Periodensystems aufweisen. Leitfähige Schichten können optional in die ladungshaltende Komponente eingebaut werden, und solche leitfähigen Schichten können auch aus dem diamantartigen Festkörpermateriale hergestellt werden. In diesem Fall ist das dritte Netzwerk, das die Dotierungsmittel enthält, vorhanden.

#### KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0020]** Fig. 1 ist eine schematische Zeichnung, die die prinzipielle Mikrostruktur von (A) Zweinetzwerk-, (B) Zwischen- und (C) Dreinetzwerknanoverbunden zeigt.

**[0021]** Fig. 2 ist eine Querschnittsansicht der Ablagerungskammer für die Ablagerung der DLNs.

**[0022]** Fig. 3 ist eine Querschnittsansicht für die Ablagerungskammer für die Ablagerung von DLNs unter Verwendung einer reflektierenden Elektrode.

**[0023]** Fig. 4 ist eine Querschnittsansicht einer bevorzugten Ablagerungskammer unter Verwendung einer Plasmaquelle, die integral innerhalb der Kammer angeordnet ist.

**[0024]** Fig. 5 bis Fig. 7 zeigen schematische Zeichnungen von Kondensatoraufbauten aus einzelnen und mehrfachen leitfähigen und dielektrischen Schichten.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0025]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen und Erhöhen der Energiedichte eines Kondensators durch Auftragen mindestens einer Schicht aus einem dielektrischen Material, das aus einem diamantartigen Nanoverbundmaterial ausgebildet ist, welches ineinander greifende Netzwerke auf Atomniveau aufweist, die ein erstes diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein zweites glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk aus nicht leitfähigen Dotierungselementen oder nicht leitfähigen Dotierungsverbindungen, welche Elemente aus den Gruppen 1 bis 7b und 8 des Periodensystems enthalten, aufweisen, auf mindestens eine Schicht aus leitfähigem Material.

**[0026]** Die Kapazität eines Parallelplattenkondensators wird durch die Formel:

$$C = kA/t$$

angegeben, wobei C die Kapazität in elektrostatischen Einheiten (Electro Static Units = esu) ist, k die dielektrische Konstante des dielektrischen Materials ist, A die Fläche des Materials ist und t die Materialdicke ist. Die Dicke einer dielektrischen Schicht in einem Kondensator wird durch die ausgewählte Betriebsspannung und die Durchschlagfestigkeit des ausgewählten Dielektrikums bestimmt. Die Kapazität beeinflusst direkt die Menge an Energie, die gespeichert werden kann. Die Energie wird durch die Formel:

$$E = CV^2$$

wiedergegeben, wobei C die Kapazität (esu) ist, E die Energie ist und V die Spannung ist. Weiterhin ist das Kondensatorvolumen umgekehrt proportional zu der Kapazität. Ein Material mit einer hohen Durchschlagfestigkeit kann bei einer gegebenen Betriebsspannung in geringeren Dicken verwendet werden, wodurch die Kapazität und die gespeicherte Energie erhöht werden. Zusätzlich kann ein dielektrisches Material mit einer hohen Durchschlagfestigkeit stark im Volumen reduziert werden, während die Energiedichte des Kondensators erhöht wird, weil die Energiedichte umgekehrt proportional zu dem Kondensator-

volumen und das Kondensatorvolumen direkt abhängig von der dielektrischen Dicke ist. Weiterhin steigt die Kapazität an, wenn die Dicke reduziert wird. Deshalb ist für eine gegebene geforderte Kapazität eine kleinere Fläche erforderlich. Die zwei Faktoren reduzierte Dicke und reduzierte Fläche kombinieren sich bei einem gegebenen Material zu einem Anstieg der erreichbaren Energiedichte.

**[0027]** Die DLNs der vorliegenden Erfindung, die eine hohe Durchschlagfestigkeit aufweisen, zeigen Eigenschaften, die ihrer Verwendung als überlegene dielektrische Materialien in Kondensatoren förderlich sind. Die dielektrische Konstante der betrachteten DLNs kann durch Modifizieren der Ablagerungsbedingungen und der Zusammensetzung (durch Dotieren) variiert werden. Für undotierte Filme können variierende Ablagerungsbedingungen einen Bereich der dielektrischen Konstante von ungefähr 3 bis ungefähr 10 erreichen, wobei Werte außerhalb dieses Bereichs möglich sind. Für dotierte Filme, bei denen ein drittes Netzwerk in der DLN-Matrix aufgebaut ist, kann ein viel größerer Wertebereich der dielektrischen Konstante erreicht werden – bis zu und über 60. Die DLN-Filme werden mit zunehmender Konzentration der Dotierung zunehmend leitfähig. Es ist zu verstehen, dass das Maß der Leitfähigkeit, das in der DLN-Schicht ausgebildet wird, zu der gewünschten Anwendung passen wird, bei der beispielsweise ein bestimmtes Maß an Leckstrom wünschenswert sein kann.

**[0028]** Das ideale Kondensatormaterial wäre ein solches, das zu hoher Energiedichte und gleichzeitig hoher Durchschlagfestigkeit in der Lage wäre. Diese Kombination von Eigenschaften würde einen extrem dünnen Kondensator ermöglichen. Durchschlagfestigkeiten von bekannten dielektrischen Materialien, die in Kondensatoren verwendet werden, liegen in dem Bereich von  $10^6$  V/cm. Im Gegensatz dazu zeigen die DLN-Filme der vorliegenden Erfindung Durchschlagspannungswerte so hoch wie  $5 \times 10^6$  V/cm. Die hohen Werte sind auf die Schichten zurückzuführen, die effizient abgelagert werden können, und auf Faktoren einschließlich der Gleichmäßigkeit der Schicht, des Mangels an graphitischem Kohlenstoff oder anderer Kristallinität, einer niedrigen intrinsischen Spannung, einer hohen Stabilität und der einmaligen atomaren Struktur des DLN-Films.

**[0029]** Es wird verstanden, dass durch Variieren der Konzentration der Dotierungsmittel, während das DLN abgelagert wird, ein Kontinuum von DLN-Schichten aufgebaut werden kann, so dass das DLN-Material selbst als eigenständiger Kondensator funktionieren könnte. In diesem Fall wirken undotierte DLN-Schichten als Dielektrika, und die alternierenden dotierten DLN-Schichten sind in variierenden, vorgewählten Umfängen "leitfähig". Die Verwendung von DLN-Filmen als Kondensatoren muss nicht not-

wendigerweise in der Form von "eigenständigen" ladungstragenden Vorrichtungen erfolgen. Kapazitive DLN-Filme können ein integraler Bestandteil eines anderen Systems sein. Anwendungen bestehen z. B. in der Druck- und Kopiermaschinenindustrie, wo dielektrische Filme als "leckende" Kondensatoren (die es kleinen Strömen erlauben durchzufließen) verwendet werden, um der Oberfläche einer Vorrichtung oder Komponente bestimmte elektrische Eigenschaften zu verleihen.

**[0030]** Ein Kondensator kann aus den DLN-Filmen auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Wie in [Fig. 5](#) gezeigt ist, ist die einfachste Anordnung eine auf einer leitfähigen Substratschicht **22** (erste Elektrode mit Leitung **22a**) abgelagerte einzelne Lage aus dielektrischem DLN-Film **21**, auf der eine zweite leitfähige Substratschicht **23** (zweite Elektrode mit Leitung **23a**) abgelagert wird. Die DLN-Filmdicke reicht von ungefähr 0,01 bis ungefähr 50  $\mu\text{m}$  und beträgt mehr bevorzugt von ungefähr 0,1 bis ungefähr 2,0  $\mu\text{m}$ . Die [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) zeigen komplexere Figuren einschließlich Vielschichtkondensatoren **24**, **25**, bei denen sich Schichten aus dem dielektrischen DLN-Material **27** mit leitfähigen Schichten **26** abwechseln, die Metalle, Keramiken, Polymere oder auch leitfähig dotierte DLN-Schichten umfassen können. Kondensatorstrukturen können in einer Vielschichtstruktur aufgebaut werden, die einige 10 oder 100 alternierende dünne Schichten aufweist, und sie können eine Gesamtdicke in dem Bereich von ungefähr 1 bis ungefähr 20  $\mu\text{m}$  aufweisen. Jede Schicht hat eine Dicke von ungefähr 10 bis ungefähr 100 nm. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, eine sehr dünne Polymerfolie (beispielsweise einen lösungsmittelgegossenen 1,5  $\mu\text{m}$  Polykarbonatfilm) mit einem dielektrischen DLN-Film zu beschichten, wobei das Polymer primär als Träger für den hochdurchschlagfesten DLN-Film dient, während ein freistehendes dielektrisches Material bereitgestellt wird, das alternierend metallisiert werden kann.

**[0031]** Die fundamentale Struktur der bevorzugten abstimmbaren dielektrischen Beschichtungen der vorliegenden Erfindung sind diamantartige Nanoverbunde (Diamond-Like Nanocomposites = DLNs) auf Atomniveau. Diese DLNs bestehen aus zwei oder mehr selbststabilisierten zufälligen Netzwerken. Jedes Netzwerk ist chemisch selbststabilisiert, während sich beide Netzwerke auch gegenseitig strukturell stabilisieren. Ein Beispiel eines Materials mit solcher Struktur ist der diamantartige Nanoverbund (Diamond-like Nanocomposite = DLN), der Gegenstand des US-Patent Nr. 5,352,493 und der US-Patentanmeldung Seriennummer 08/249,167, eingereicht am 24.05.1994 ist. In dem DLN ist ein erstes zufälliges "diamantartiges" Kohlenstoffnetzwerk chemisch durch Wasserstoffatome stabilisiert. Ein zweites glasartiges Siliziumnetzwerk ist chemisch durch Sauerstoffatome stabilisiert, was in eine rein amorphe

Struktur resultiert. Die Abstimmbarkeit der Beschichtung kann durch Variieren des Gehalts und der Konzentration des optionalen zusätzlichen Netzwerks erreicht werden, das aus Dotierungselementen oder Dotierungsverbindungen ausgebildet ist. Die gewünschte Abstimmbarkeit wird auch durch enge Kontrollieren der Ablagerungsbedingungen der Beschichtungen erreicht.

**[0032]** "Amorph" so wie es hier verwendet wird, bezieht sich auf eine zufällige Struktur oder Anordnung von Atomen in festem Zustand, die in keine weitreichende reguläre Anordnung und keine Kristallinität oder Körnigkeit resultiert. Solche DLNs enthalten keine Cluster oder Ordnungen größer als etwa 19 Angström. Diese Abwesenheit von Clustern auf atomarem Niveau ist eine Schlüsseleigenschaft der DLN-Beschichtungen der vorliegenden Erfindung. Cluster können die amorphe Natur der Struktur zerstören und können als aktive Zentren des Abbaus dienen. Die DLN-Struktur ist durch Elektronenprojektionsverfahren, Rastertunnelmikroskopie, Atomkraftmikroskopie, Glanzröntgen- und Elektronbeugungstechniken und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestätigt worden. Clusterbildung wird in den Quellen, in dem primären Plasma, in den Kammerraum und während des Filmwachstums verhindert.

**[0033]** Die atomare Struktur der Klasse von diamantartigen Festkörpernanoverbund-(Diamond-Like Nanocomposite = DLN-)Materialien der vorliegenden Erfindung ist in **Fig. 1(A)** gezeigt. Die DLNs können ein oder mehrere zusätzliche separat entordnete Netzwerke aus Dotierungsmitteln aufweisen, wie in den **Fig. 1(B)** und **1(C)** gezeigt ist. Die Dotierungsmittel können jegliches oder eine Kombination von Übergangsmetallen und Nichtmetallen der Gruppen 1 bis 7b und 8 des Periodensystems sein, wobei alle drei Arten von Netzwerken (C-H; Si-O und das Dotierungsmittelnetzwerk Me-Ne) vornehmlich durch schwache chemische Bindungen aneinander gebunden sind. Die anderen Netzwerkelemente als das C-H-Netzwerk mögen auch als legierende Elemente bezeichnet werden. Silizium und Sauerstoff können zusammen mit anderen Dotierungselementen oder Dotierungsverbindungen auch in den Dotierungsnetzwerken verwendet werden.

**[0034]** Wenn das optionale zusätzliche Dotierungsmittel enthaltende Netzwerk vorliegt, ist das Dotierungsnetzwerk durchgängig durch die zuvor erwähnten zwei ineinander greifenden Netzwerke durchsetzt. In diesem Fall liegen drei oder mehr ineinander greifende Netzwerke bei den DLNs vor, um ein sogenanntes Me-DLN-(Metal-Diamond-Like Nanocomposite-)Netzwerk auszubilden. Es wird verstanden, dass Nichtmetall-dotierungsnetzwerke ebenfalls als das optional vorliegende Dotierungsnetzwerk, das in die C-H- und Si-O-Netzwerke eingreift, eingebaut

werden können. Es wird weiterhin verstanden, dass dann, wenn dielektrische Beschichtungen erwünscht sind, nichtleitfähige Dotierungsmittel als das dritte Netzwerk eingebaut werden können. Dies kann leitfähige Elemente umfassen, die reagiert sind, um eine nichtleitfähige Verbindung zu ergeben. Wenn abstimmbare leitfähige Beschichtungen erwünscht sind, können leitfähige Elemente und Verbindungen als das Dotierungsmittel in dem Dotierungsnetzwerk verwendet werden.

**[0035]** Die drei Netzwerke (C-H-Matrix., Si-O-Matrix und eine Dotierungsmittelmatrix) sind im Wesentlichen durch schwache chemische Anziehungskräfte miteinander verbunden. Die Ausbildung von kristallinen Carbiden kann selbst bei Metallkonzentration so hoch wie 50 % verhindert werden (was unter Verwendung von Auger-Elektronen-Spektroskopie, Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA), ausgeweitete Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy = EXAFS) und Fourier-Transformationsinfrarotspektroskopie (FTIR) verifiziert wurde). Zusätzlich sind in bestimmten DLN-Filmen Nachweise für Si-C- oder Me-C-Bindung von bis etwa 20 % gefunden worden. Wieder können die Eigenschaften dieser Materialien über weite Bereiche variiert werden, abhängig von dem Dotierungsmittel und der gewählten Konzentration sowie der Ablagerungstechnik und der Ablagerungsparameter. Wie bereits erwähnt wurde, kann die Struktur dieser Verbunde auf dem Molekülniveau zugeschnitten werden. So können den DLN-Beschichtungen, die verwendet werden können, um sowohl Metalle als auch Nichtmetalle enthaltende Substrate zu beschichten, einzigartige elektrische, optische und andere wünschenswerte Festkörpereigenschaften, mit gewünschter mechanischer Festigkeit, Härte und chemischem Widerstand vermittelt werden.

**[0036]** Bevorzugte Dotierungselemente zur Verwendung in dem Me-DLN-Netzwerk, die besonders wirksam zur Verwendung als Dotierungsmittel in einer abstimmbaren dielektrischen Me-DLN-Beschichtung sind, sind B, Li, Na, Si, Ge, Te, O, Mo, W, Ta, Nb, Pd, Ir, Pt, V, Fe, Co, Mg, Mn, Ni, Ti, Zr, Cr, Re, Hf, Cu, Al, N, Ag und Au; wobei W, Cr, Zr, Ti und Hf am meisten bevorzugt sind. Bevorzugte Verbindungen, die als Dotierungsmittel verwendet werden können, umfassen TiN, BN, AlN, ZrN und CrN; wobei TiN und ZrN am meisten bevorzugt sind.

**[0037]** Der Kohlenstoffgehalt in dem diamantartigen Nanoverbundmaterial ist größer als ungefähr 40 Atom-% des DLN, vorzugsweise etwa 40 bis etwa 98 Atom-%, mehr bevorzugt von etwa 50 bis etwa 98 Atom-%. Obwohl der DLN theoretisch ohne jeglichen Wasserstoff präpariert werden kann, beträgt der Wasserstoffgehalt vorzugsweise mindestens etwa 1 Atom-% und bis zu etwa 40 Atom-% der Kohlenstoff-

konzentration. Die Summe des Siliziums, Sauerstoffs und der Dotierungselemente und Dotierungsmittel enthaltenden Verbindungen ist größer als etwa 2 Atom-% des DLN. In einer bevorzugten Ausführungsform reicht das Verhältnis von Kohlenstoff- zu Siliziumatomen von etwa 2:1 bis etwa 8:1, von Wasserstoff- zu Kohlenstoffatomen von etwa 0,01:1 bis etwa 0,4:1, von Silizium- zu Sauerstoffatomen von ungefähr 0,5:1 bis ungefähr 3:1 und von Dotierungsmittel- zu Kohlenstoffatomen von etwa 0:1 bis etwa 0,5:1. Deshalb gibt es in dem DLN-Netzwerk für jeden Teil Kohlenstoff ungefähr 0,1 bis ungefähr 0,4 Teile Wasserstoff, von ungefähr 0,125 bis ungefähr 0,5 Teile Silizium und von ungefähr 0,0375 bis ungefähr 1,0 Teile Sauerstoff. In solch einem Schema würden, falls ein drittes Dotierungsnetzwerk vorläge, für jeden Teil Kohlenstoff von ungefähr 0,01 bis ungefähr 1,5 Teile Dotierungsmittel vorliegen, abhängig von den gewünschten Eigenschaften, die dem Me-DLN-Netzwerk zu vermitteln sind.

**[0038]** Die elektrischen Eigenschaften der DLN-Strukturen dieser Klasse von Materialien können über mindestens zwei Größenordnungen von einem leitfähigen Material bei etwa  $10^{-5}$  Ohm cm bis zu einem hochdielektrischen Zustand von ungefähr  $10^{15}$  Ohm cm variiert werden, während die Eigenschaften des DLN-Zustands beibehalten bleiben. Ein Übergang in einen supraleitenden Zustand unter Abwesenheit von elektrischem Widerstand wird bei niedrigen Temperaturen für bestimmte Dreinetzwerknano-verbundnetzwerke beobachtet. Als Resultat können die leitfähigen und/oder die dielektrischen Schichten in den Kondensatoren der vorliegenden Erfindung aus den hier offenbarten DLN-Beschichtungen ausgebildet werden.

**[0039]** Wie bereits diskutiert wurde, können diese Verbunde auf dem molekularen Niveau zugeschnitten oder "abgestimmt" werden, um einzigartige, elektrische, optische und andere wünschenswerte Festkörpereigenschaften mit "abstimmbaren" Eigenschaften der mechanischen Festigkeit, Härte und chemischen Beständigkeit zu kombinieren. Es ist wichtig, dass die Beschichtungen der vorliegenden Erfindung hart, elastisch, und in der Lage sind, Beanspruchung und Reibung zu widerstehen, die normalerweise mit der Verwendung als elektrische Komponente verbunden sind.

**[0040]** Es wird daran gedacht, dass einzelne Schichten oder mehrfache Schichten der identischen oder (basierend auf dem chemischen Gehalt) unterschiedlichen dotierten und undotierten DLN verwendet werden können, um die gewünschten Widerstands- und andere physikalischen Eigenschaften zu ergeben. Solche mehrschichtigen Beschichtungen wären nützlich für die Herstellung von Kondensatoren, die zu sehr hohen Kapazitäten in der Lage sind. Solche "Ultrakondensatoren" haben eine Dicke von

ungefähr 10 Nanometern und bestehen aus 100 oder mehr dotierten und undotierten Schichten, abhängig von der speziellen elektronischen Anwendung. Derartige Flexibilität der DLNs könnte die Notwendigkeit von metallischen Schichten beseitigen, da metalldotierte DLN-Schichten hergestellt werden könnten, um die notwendige Leitfähigkeit zu erreichen. Deshalb kann, wenn eine komplett dielektrische Kondensatorschicht gewünscht wird, der zwei Netzwerk-DLN verwendet werden. Um Schichten von variierendem Grad an Leitfähigkeit abzulagern, können (Metall enthaltende) Dreinetzwerk-DLNs verwendet werden. Eine komplette dielektrische Beschichtung würde einen Oberflächen"Durchschlag" verhindern und überlegenen Substratschutz bereitstellen. Die Durchschlagfestigkeit der DLNs der vorliegenden Erfindung reicht abhängig von den chemischen Substituenten der DLN-Beschichtung von ungefähr  $10^6$  bis ungefähr  $10^9$  V/cm.

**[0041]** Um die Haftung zu verbessern, wird bei bekannten DLC-Beschichtungen oft eine Zwischenschicht oder Übergangsschicht zwischen dem Substrat und der DLC-Beschichtung angeordnet. Die Anwesenheit der Zwischenschicht beschränkt jedoch die nutzbare Dicke der DLC-Beschichtungen. Außerdem tritt, falls die DLC-Beschichtungen zu dick sind, Delaminierung auf. Überraschender Weise ist bei den DLN-Beschichtungen der vorliegenden Erfindung die Haftung so gut, dass eine Übergangsschicht nicht erforderlich ist. Die Anwesenheit des glasartigen Siliziumnetzwerks stabilisiert durch Sauerstoff dient dazu, das Wachstum von graphitischem Kohlenstoff bei hohen Temperaturen zu verhindern und die Bildung von Metallclustern bei dem Metall enthaltenden Dreinetzwerknanoverbunden zu verhindern sowie die inneren Spannungen in der Nanoverbundstruktur zu reduzieren, wodurch die DLN-Adhäsion direkt an Substraten verbessert wird. Dies scheint zu überlegener Haftung der DLN der vorliegenden Erfindung an den ausgewählten Substratmaterialien zu führen.

**[0042]** Es ist jedoch zu verstehen, dass Zwischenschichten auch zusammen mit den DLNs der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, falls dies erwünscht ist. Die Verwendung solcher Zwischenschichten kann die exzellente Haftung der DLNs noch weiter verbessern. Solch eine DLN-/Zwischenschichtkombination kann erwünscht sein, wenn die Kondensatoren der vorliegenden Erfindung in Elektronik für medizinische Vorrichtungen eingebaut werden, die für Langzeitimplantation in menschliche Körper vorgesehen sind, wie beispielsweise als Defibrillatorkondensatoren.

**[0043]** Da die DLN-Filme der vorliegenden Erfindung abgelagert werden können, um vorhersagbar Ladungen von variierenden Größen (oder überhaupt keine Ladungen) zu halten, betrachtet die vorliegen-



de Erfindung auch ein Verfahren zum Erhöhen der Ladungshaltekapazität einer Oberfläche. Schichten aus Ladung haltenden DLNs können für andere Vorrichtungen vorgesehen sein, wie beispielsweise Druckwalzen oder andere Komponenten, die im Betrieb Oberflächenladungen halten und/oder freigeben müssen.

**[0044]** Weiterhin betrachtet die vorliegende Erfindung auch Schichtaufbauten aus dielektrischen DLN-Schichten bei einem Kondensator durchsetzt mit leitfähigen Schichten aus dotiertem DLN. Bei dieser Ausführungsform besteht der gesamte Kondensator aus DLN-Schichten. Einige der Schichten sind in einem vorherbestimmbaren variierenden Maß leitfähig. Einige der Schichten sind undotiert, mit nicht-leitfähigen Dotierungsmitteln dotiert oder in einem kleinen Umfang mit leitfähigen Dotierungsmitteln dotiert und wirken als dielektrische Schichten.

**[0045]** Um als dielektrische Schichten verwendbar zu sein, müssen die Beschichtungen vorhersagbare nicht leitfähige oder minimal leitfähige Eigenschaften haben, die sich nicht mit der Zeit oder als Antwort auf extreme Bedingungen, wie beispielsweise Hitze, ändern dürfen. Das Verhindern der Graphitbildung des Kohlenstoffs ist kritisch für die Beibehaltung dielektrischer Eigenschaften, da Kohlenstoff in Graphitform leitfähiger ist als die netzwerkgeschützte DLC. Deshalb gibt die Fähigkeit der DLN-Beschichtung, thermisch stabiler zu sein als die DLC, den abstimmbaren dielektrischen DLN-Beschichtungen in Bezug auf das Verhindern von Leitfähigkeit einen signifikanten Vorteil gegenüber DLC-Beschichtungen. Um solche Graphitbildung zu verhindern, weisen die DLN-Beschichtungen der vorliegenden Erfindung eine Temperaturstabilität auf, die weit über diejenige von traditionellen diamantartigen (DLC-)Materialien hinausgeht. Kristalliner Diamant ist bis ungefähr 1100 °C stabil, wo Graphitbildung auftritt. Quarz hat eine thermische Langzeitstabilität bis zu 1470 °C, und eine thermische Kurzzeitstabilität bis zu 1700 °C. Traditionell sind nichtlegierte diamantartige Filme nur bis ungefähr 250 bis 600 °C stabil, bevor Graphitbildung auftritt. Bekannte legierte DLC-Filme sind viel weniger thermisch stabil. Im Gegensatz dazu weisen die DLN-Strukturen, die verwendet werden, um die abstimmbaren dielektrischen Beschichtungen der vorliegenden Erfindung bereitzustellen, eine Langzeitstabilität bis über 1000 °C und eine Kurzzeitstabilität bis zu 2000 °C auf; d. h. die thermische Stabilität des DLN kann selbst diejenige von kristallinem Diamant überschreiten, während der amorphe, diamantartige Zustand beibehalten wird.

**[0046]** In dem Bereich von ungefähr 600 °C bis ungefähr 1000 °C ändern sich die chemischen Bindungen in der Kohlenstoffmatrix von DLN-Materialien teilweise von  $sp^3$  zu  $sp^2$ . Die grundsätzliche Struktur des Nanoverbunds und deren "diamantartigen" Ei-

genschaften werden jedoch beibehalten. Im Gegensatz dazu wird unter ähnlichen Bedingungen der übliche "diamantartige" Kohlenstoff (DLC) zu Graphit und verliert seine diamantartigen Eigenschaften. Weiterhin wird in dem Bereich von 400 °C bis 500 °C (vorzugsweise 430 °C) ein Umkehranlassen beobachtet, bei dem das Verhältnis von  $sp^3$  zu  $sp^2$  ansteigt.

**[0047]** Die Dichte des C-H- und Si-O-Zweinetzwerk-DLN variiert von ungefähr 1,8 bis ungefähr 2,1 g/cm<sup>3</sup>. Der Rest des Raums wird durch ein zufälliges Netzwerk von Nanoporen eingenommen, deren Durchmesser von ungefähr 0,28 bis 0,35 nm variieren. Das Nanoporennetzwerk bildet keine Cluster oder Mikroporen. Die Eigenschaften des Zweinetzwerk-DLN können dann durch Zugeben von Dotierungsmitteln zugeschnitten werden. Das Dotierungsmittel füllt das Nanoporennetzwerk in zufälliger Weise, was fallweise bei einer bestimmten Dotierungsmittelkonzentration in ein zusätzliches Netzwerk ohne Cluster oder mikrokristalline Körner resultiert, selbst bei Konzentration von so hoch wie 50 Atomprozent. Bei Konzentration unterhalb etwa 10 Atom-% sind die Dotierungsmittel als separate Atome in den Nanoporen der diamantartigen Matrix verteilt. Der mittlere Abstand zwischen Dotierungsatomen in dieser quasi zufälligen Struktur kann durch die Konzentration des Dotierungsmittels gesteuert werden. Wenn die relative Konzentration des Dotierungselements oder der Dotierungsverbindung etwa 20 bis 25 Atom-% erreicht, bilden die Dotierungsmittel das dritte (Me-Me-)Netzwerk in der DLN-Struktur, wie in **Fig. 1(C)** gezeigt ist. Ein anderer Vorteil der DLN der vorliegenden Erfindung ist ihre relative Härte und Dauerhaftigkeit. Die DLNs, insbesondere die metalledierten DLNs, kombinieren hohe Mikrohärt mit hoher Elastizität. Die Mikrohärtewerte der DLNs der vorliegenden Erfindung können von ungefähr 6 bis etwa 30 GPa reichen.

**[0048]** Die DLNs können durch eine gemeinsame Ablagerung von clusterlosen Strahlen aus Ionen, Atomen oder Radikalen der relevanten Elemente synthetisiert werden, wobei der mittlere freie Weg jeder Partikelart den Abstand zwischen seiner Quelle und der wachsenden Teilchenfilmoberfläche überschreitet und jeder Strahl Teilchen von wohl definierter Energie enthält. Kohlenstoff enthaltende Partikelstrahlen können durch Plasamentladung in einem Plasmatron erzeugt werden und als geladene Partikel durch ein Hochspannungsfeld in eine Vakuumkammer abgezogen und auf das Substrat gerichtet werden.

**[0049]** **Fig. 2** zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der Beschichtungskammer, die für den DLN-Beschichtungsablagerungsprozess verwendet wird. Für die Auftragung von sehr dünnen Schichten (weniger als etwa 1 Mikrometer) ist es besonders wichtig, Ver-



unreinigungen einschließlich Staubpartikel von der Substrat- und Ablagerungskammeroberfläche und aus der Kammerumgebung zu beseitigen. Eine Vakuumablagerungskammer **1** ist vorgesehen, um eine leitfähige Substratprobe zu beschichten. Ein Vorstufeneinlasssystem **13** weist ein Metallrohr und ein poröses keramisches Material **3** auf, durch das eine flüssige Vorstufe, vorzugsweise ein Polysiloxan injiziert wird. Das Vorstufeneinlasssystem **13** ist so gezeigt, dass es durch die Kammergrundplatte **11** in die Kammer eingebaut ist. Die Thermokathode **2** weist ein widerstandsbeheiztes thoriertes Wolframelement **4** auf. Mit dem dielektrischen DLN-Film zu beschichtende leitfähige Substrate **5** sind an dem Substrathalter **6** befestigt. Die Spannungsversorgung **8** wird verwendet, um die Substrate zu beaufschlagen (Gleichstrom oder Radiofrequenz). In der Praxis wird das System unter Anwendung normaler Vakuumanpump-prozeduren "abgepumpt". Ein Schieberventil (nicht gezeigt), das an dem Anschluss **7** angeordnet ist, wird geschlossen, und das System wird mit trockener Luft, Stickstoff oder Argon erneut befüllt, bis die Kammer atmosphärischen Druck erreicht. Die Tür **9** der Kammer wird dann geöffnet, und die zu beschichtenden Substrate **5** werden auf dem Substrathalter **6** unter Verwendung jeglicher einzelner oder Kombinationen von vielen möglichen Verfahren (Federclips, Schraube, Klemme usw.) befestigt. Spezielle Befestigungen können für Substrate spezieller Form erforderlich sein. Der Substrathalter ist so konstruiert, dass er auch eine zylindrische Probe (nicht gezeigt) hält, die im Betrieb sowohl um die Achse der zentralen Antriebswelle **10** als auch ihre eigene Achse rotiert, die senkrecht zu **10** verläuft. In diesem Fall würde die Achse des Zylinders senkrecht zu der Achse von **10** verlaufen.

**[0050]** Wenn die leitfähigen Substrate geladen sind, wird die Tür der Kammer geschlossen, die Kammer evakuiert und das Schieberventil geöffnet, um den Systemdruck bis auf mindestens  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  Torr abzusenken, was der gewünschte Bereich des Systembasisdrucks ist. Wenn der obige Basisdruck erreicht ist, wird Argongas über ein Nadelventil oder einen Massestromregler eingelassen, bis der Kammerdruck ungefähr  $5 \times 10^{-5}$  bis  $1 \times 10^{-3}$  Torr, vorzugsweise etwa  $1$  bis  $3 \times 10^{-4}$  Torr erreicht. An diesem Punkt werden der Filamentstrom, die Filamentvorspannung und die elektromagnetische Spannungsversorgung angeschaltet. Der Filamentstrom ist der Strom, der durch die Thermokathode (auch das Filament oder die Kathode genannt) fließt. Die Filamentvorspannung ist die konstante relative Spannung, die an dem Filament anliegt (ungefähr  $-150$  Volt gegenüber Erde). Der Plasmapstrom wird als der Strom zwischen dem Filament und der Grundplatte oder Erde gemessen. Diese Spannung stellt das Feld bereit, das Elektronen, die von dem Filament emittiert werden, zu der Basisplatte **11** hin bewegt. die Elektromagnetspannungsversorgung stellt einen Strom für den Elektro-

magneten bereit, der ein magnetisches Feld erzeugt, das dahinein resultiert, dass die Elektronenbahnen spiralförmig werden, wodurch die Elektronenbahnlänge erhöht und die Wahrscheinlichkeit von Kollisionen zwischen den Elektronen und den Dampfmolekülen, welche aufgrund der Vorstufenverdampfung erzeugt werden, verbessert wird. Die Substratbeaufschlagungsspannungsversorgung wird gleichzeitig angeschaltet.

**[0051]** Das Anschalten dieser Spannungsversorgung resultiert in die Erzeugung eines Argonplasmas, das verwendet wird, um die Substrate vor der Ablagerung zu reinigen. Nach der erforderlichen Dauer der Reinigung, wird die Vorstufenversorgung geöffnet. Ein Vorstufenfluss wird durch ein Nadelventil gesteuert und tritt aufgrund der Druckdifferenz zwischen der Kammer und der äußeren Atmosphäre auf. Wenn der Strom und die Verdampfung der Vorstufe in der Kammer stabil sind, wird der Argongasstrom abgeschaltet. Die ionisierten Vorstufendämpfe bilden ein stabiles Plasma, aus dem Ionen aufgrund der Substratvorspannung zu dem Substrathalter hin beschleunigt werden. So erfolgt die Ablagerung von DLN-Film.

**[0052]** Die gemeinsame Ablagerung eines Dotierungsmaterials wird wie folgt durchgeführt. Argonfluss zu dem Magnetron wird begonnen, und das Magnetron **8** wird angeschaltet, nachdem der Basisdruck erreicht worden ist. Ein Verschluss **12** wird verwendet, um Ablagerung zu verhindern, während das leitfähige Substrat durch Sputtern gereinigt wird. Wenn das Reinigen erfolgt ist, wird der Verschluss **12** geöffnet, und das Sputtern wird auf dem gewünschten Leistungsniveau durchgeführt. Dies kann vor dem Beginn der DLN-Filmablagerung, während der DLN-Filmablagerung, nach der DLN-Filmablagerung oder intermittierend während der DLN-Filmablagerung abhängig davon erfolgen, welche Art von Filmstruktur und -zusammensetzung erwünscht sind. Unter Anwendung von Gleichstrom- oder Radiofrequenzsputtern können Materialien aller Art (Metalle, Keramiken, Legierungen usw.) für die gemeinsame Ablagerung verwendet werden.

**[0053]** Die Wachstumsbedingungen für Nanoverbundfilme sind wie folgt, wobei auf [Fig. 2](#) Bezug genommen wird. Der Druck in der Ablagerungskammer **1** sollte  $10^{-3}$  Torr nicht überschreiten, wobei der Druck in der aktiven Zone des Plasmas der Generation 2 in dem Bereich von ungefähr  $1,0 \times 10^{-3}$  bis etwa  $5,0 \times 10^{-2}$  Torr liegt. Die Temperatur des Substrats sollte ungefähr  $200^\circ\text{C}$  nicht überschreiten, wobei die Temperatur des Kathodenfilaments in dem Bereich von ungefähr  $2100$  bis etwa  $2950^\circ\text{C}$  liegt. Der Strom in dem Kathodenfilament reicht von ungefähr  $70$  bis ungefähr  $130$  Ampere, wobei die Spannung über das Filament zwischen  $20$  und  $30$  V beträgt. Die Spannung bezüglich der Erde reicht von ungefähr  $70$  bis  $130$  V,

wobei der Plasmastrom von ungefähr 0,5 bis ungefähr 20,0 Ampere beträgt. Die Spannung des Substrathalters liegt bei ungefähr 0,1 bis ungefähr 5,0 kV, wobei alle Kohlenstoff enthaltenden und Silizium enthaltenden Arten kinetische Energien in dem Bereich von ungefähr 100 bis ungefähr 1200 eV bzw. von ungefähr 25 bis ungefähr 300 eV aufweisen. Die Metallstrahlen bestehen aus freien Atomen oder Einzelatomen. Die kinetische Energie der Metallatome/-ionen überschreitet nicht ungefähr 25 eV. Mit einer Vorstufenflussrate von ungefähr 0,5 bis ungefähr 5,0 cm<sup>3</sup>/h beträgt die Wachstumsrate des DLN von ungefähr 0,1 bis ungefähr 2,0 µm/h.

**[0054]** Der bevorzugte Betriebsbereich für die meisten Anwendungen ist ein Druck von ungefähr  $1 \text{ bis } 3 \times 10^{-4}$  Torr, ein Plasmastrom von ungefähr 1 Ampere, ein Filamentstrom von ungefähr 60 bis ungefähr 75 Ampere, eine Substratspannung von ungefähr 600 bis ungefähr 1000 V Gleichstrom oder eine erbrachte Leistung von ungefähr 100 Watt im Radiofrequenzmodus. Die bevorzugte Frequenz für den Radiofrequenzmodus reicht von ungefähr 90 bis ungefähr 300 kHz. Die bevorzugte Magnetronspannung hängt von dem Typ des Materials, der Zusammensetzung und der Struktur ab, die für die DLN-Beschichtung erwünscht ist.

**[0055]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform verwendet ein bevorzugtes Verfahren zur Ablagerung eine Plasmaentladung in einem Triodenplasmatron, wie es schematisch in [Fig. 3](#) gezeigt ist, wobei die Plasmaenergiedichte oberhalb 5 kWh/g Kohlenstoffatom liegt. Die geladenen Partikel werden durch ein Hochspannungsfeld in die Vakuumkammer extrahiert und auf das Substrat **5** gerichtet. Es ist bevorzugt, dass das Potential des Substrathalters von ungefähr 0,3 bis ungefähr +5,0 kV reicht, und am meisten bevorzugt  $1,0 \pm 0,2$  kV ist und mit einer Frequenz in dem Bereich von ungefähr 0 bis ungefähr 25 MHz für Gleichstrom und von ungefähr 90 bis ungefähr 300 kHz für Radiofrequenz variiert. Das Verhältnis der Elektronenemission zu dem Kohlenstoffvorstufenfluss reicht bei dem Plasmatron von ungefähr 0,5 bis ungefähr 1,5 Elektronen pro Partikel. Siliziumorganische Verbindungen, wie beispielsweise Siloxan sind bevorzugte Vorstufen für C, H, Si und O. Eine bevorzugte siliziumorganische Verbindung ist Polyphenylmethylsiloxan, das 1 bis 10 Siliziumatome enthält. Die Siloxane von hohem Siedepunkt können durch einen porösen, keramischen, metallischen oder metallkeramischen Kopf **3** (in [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#)), der durch Strahlung von der Thermokatode **4** erwärmt wird, direkt in den aktiven Plasmabereich eingeführt werden. Die Photonen- und Elektronenemission von der Thermokatode beeinflusst die Verdampfung, Fragmentierung und Ionisierung der Vorstufenmoleküle an der Oberfläche des Kopfs **3**, der so als Ionenquelle für den Plasmagenerator funktioniert. Ein alternatives Verfahren zum Injizieren von Silo-

xanvorstufen ist es, direkte Injektion von einer Diffusionspumpe zu verwenden.

**[0056]** Die Bildung von Dotierungsmittel enthaltenden Strahlen kann durch jedes einzelne oder eine Kombination der folgenden Verfahren realisiert werden: 1) thermische Verdampfung; 2) Ionensputtern; 3) Ionenstrahlen. Die Dotierungsmittel enthaltenden Strahlen werden durch die Vakuumkammer auf die wachsende Filmoberfläche gerichtet, um Kollisionen zwischen Partikeln in der Ablagerungskammer selbst auszuschließen. Substrate werden in einer benachbarten Kammer auf einem rotierenden Substrathalter (z. B. einer Trommel) angeordnet, der eine doppelte Rotationsbewegung sicherstellt, wobei die benachbarte Kammer mit der Plasmaerzeugungskammer durch eine Öffnung für die Emission der Atom- oder Ionenstrahlen verbunden ist, die schematisch in [Fig. 2](#) gezeigt ist. Alternativ kann die Plasmaerzeugung innerhalb der Kammer durchgeführt werden, die die Substrate enthält. ein Gleichstrom- oder Radiofrequenzpotential wird allgemein während des Ablagerungsprozesses an die Substrate angelegt. Keine externe Substratheizung ist erforderlich. Der Substrathalter kann speziell konstruiert sein, um Teile unterschiedlicher Form zu halten, wie es einem Fachmann aufscheinen wird. Nützliche Variationen der oben beschriebenen Verfahren für die Ablagerung von DLN-Filmen umfassen die Verwendung von gesputtertem Silizium und von Sauerstoffgas als Vorformen für das Si und O<sub>2</sub>, die Verwendung von gesputtertem Kohlenstoff oder die Verwendung von Kohlenwasserstoffgas als Kohlenstoff- und Wasserstoffvorformen oder jegliche Kombination davon. Für die Ablagerung von nichtleitenden Substraten ist ein Verfahren, bei dem ein Strom von neutralen Radikalen von einem Hochspannungstarget reflektiert und auf das Substrat gerichtet wird, schematisch in [Fig. 4](#) gezeigt. Der Prozess verwendet Ablagerungen ähnlich zu denjenigen, die in [Fig. 3](#) gezeigt sind, außer dass eine reflektierende Elektrode verwendet wird, um einen neutralen Strahl zu erzeugen. Dieser Prozess beseitigt Oberflächenschäden des Substrats, die von geladenen und/oder schnellen Partikeln resultieren, die während des Wachstums auf das Substrat einfallen.

**[0057]** Die oben beschriebenen flexiblen Beschichtungen der vorliegenden Erfindung können auf dem ausgewählten Substrat in Dicken abgelagert werden, die abhängig nur von der gewünschten Verwendung des beschichteten Substrats von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern, vorzugsweise von etwa 20 nm bis etwa 12 Mikrometern, reichen. Für die Dünnkondensatorverwendungen der vorliegenden Erfindung liegt die bevorzugte DLN-Schichtdicke in dem Bereich von ungefähr 0,01 bis ungefähr 100 Mikrometern, mehr bevorzugt von ungefähr 0,05 bis ungefähr 5 Mikrometern, wobei eine Beschichtung von ungefähr 0,1 bis ungefähr 2 Mikrometern am Meisten

bevorzugt ist. Die Ablagerung kann deshalb zugeschnitten werden, um die Eigenschaften zu erfüllen, die für jede spezielle Anwendung erforderlich sind.

**[0058]** Das zufällige Ineinandergreifen der Zwei- oder Dreinetzwerk-DLN garantiert eine gleichmäßige Festigkeit der Struktur in allen Richtungen. Die Strukturen sind selbst bei einer Dicke von 80 Angström (8 nm) frei von Mikroporen. Die DLNs sind deshalb extrem stabil und besitzen einzigartige Kombinationen von chemischen, mechanischen, elektronischen und supraleitenden Eigenschaften.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Kondensators mit den Schritten:

Bereitstellen mehrerer leitfähiger Schichten; und  
Bereitstellen einer dielektrischen Schicht zwischen benachbarten leitfähigen Schichten, wobei die dielektrischen Schicht aus einem diamantartigen Festkörpermaterial mit ineinander greifenden Netzwerken ausgebildet ist, die ein diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk aus nicht leitfähigen Dotierungselementen oder nicht leitfähigen Dotierungsverbindungen, die Elemente aus den Gruppen 1 bis 4b und 8 des Periodensystems umfassen, aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Kohlenstoff, der Wasserstoff, das Silizium und der Sauerstoff durch die Zersetzung eines organischen Siloxans mit ein bis zehn Siliziumatomen erhalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das organische Siloxan Polyphenylmethylsiloxan ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Kohlenstoffgehalt des diamantartigen Materials von etwa 40 Gewichtsprozent bis etwa 98 Gewichts-% beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Kohlenstoffgehalt des diamantartigen Materials von etwa 50 Gewichts-% bis etwa 98 Gewichts-% beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff zu Silizium des diamantartigen Materials von etwa 2 zu 1 bis etwa 8 zu 1 beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Silizium zu Sauerstoff des diamantartigen Materials von etwa 0,5 zu 1 bis etwa 3 zu 1 beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung auf einem Metallsubstrat abgelagert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung auf einem Nichtmetallsubstrat abgelagert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Dotierungselemente ausgewählt sind aus der Gruppe, die besteht aus: B, Li, Na, Si, Ge, Te, O, Mo, W, Ta, Nb, Pd, Ir, Pt, V, Fe, Co, Mg, Mn, Ni, Ti, Zr, Cr, Re, Hf, Cu, Al, N, Ag und Au.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Kohlenstoffgehalt größer als etwa 40 Atom-% der Beschichtung ist, der Wasserstoffgehalt von etwa 1 Atom-% bis etwa 40 Atom-% des Kohlenstoffs beträgt, und die Summe des Siliziums, des Sauerstoffs und der Dotierungsmittel zusammen größer als etwa 2 Atom-% der Beschichtung sind.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das dielektrische Material bis auf eine Dicke von etwa 0,05 bis etwa 5 Mikrometer abgelagert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das dielektrische Material bis auf eine Dicke von etwa 0,1 bis etwa 2,0 Mikrometer abgelagert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die leitfähigen Schichten aus einem Material ausgebildet werden, das ein diamantartiges Festkörpermaterial mit ineinander greifenden Netzwerken aufweist, die ein diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und mindestens ein Netzwerk aus nicht leitfähigen Dotierungselementen oder nicht leitfähigen Dotierungsverbindungen, die Elemente aus den Gruppen 1 bis 7d und 8 des Periodensystems umfassen, aufweisen.

15. Kondensator mit Schichten aus elektrisch leitfähigen Materialien und dielektrischen Materialien, wobei eine Schicht aus dielektrischem Material zwischen zwei benachbarten Schichten aus elektrisch leitfähigen Materialien angeordnet ist, wobei das dielektrische Material aus einem diamantartigen Festkörpermaterial ausgebildet ist, das aus ineinander greifenden Netzwerken geformt ist, welche ein diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk aus Dotierungselementen oder Dotierungsverbindungen, die Elemente aus den Gruppen 1 bis 7b und 8 des Periodensystems umfassen, aufweisen.

16. Kondensator nach Anspruch 15, wobei der Kohlenstoffgehalt größer als etwa 40 Atom-% der Beschichtung ist, der Wasserstoffgehalt von etwa 1 Atom-% bis etwa 40 Atom-% des Kohlenstoffs beträgt, und die Summe des Siliziums, des Sauerstoffs und der Dotierungsmittel zusammen größer als etwa

2 Atom-% der Beschichtung ist.

17. Kondensator nach Anspruch 15, wobei der Kohlenstoff, der Wasserstoff, das Silizium und der Wasserstoff durch die Zersetzung eines organischen Siloxans, das von 1 bis 19 Siliziumatomen aufweist, erhalten werden.

18. Kondensator nach Anspruch 17, wobei das organische Siloxan Polyphenylmethyilsiloxan ist.

19. Kondensator nach Anspruch 15, wobei der Kohlenstoffgehalt des diamantartigen Materials von 40 Gewichts-% bis etwa 98 Gewichts-% beträgt.

20. Kondensator nach Anspruch 15, wobei das Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff zu Silizium des diamantartigen Materials von etwa 2 : 1 bis etwa 8 : 1 beträgt.

21. Kondensator nach Anspruch 15, wobei das Gewichtsverhältnis von Silizium zu Sauerstoff des diamantartigen Materials von etwa 0,5 : 1 bis etwa 3 : 1 beträgt.

22. Kondensator nach Anspruch 15, wobei die Dotierungselemente ausgewählt sind aus der Gruppe, die besteht aus: B, Li, Na, Si, Ge, Te, O, Mo, W, Ta, Nb, Pd, Ir, Pt, V, Fe, Co, Mg, Mn, Ni, Ti, Zr, Cr, Re, Hf, Cu, Al, N, Ag und Au.

23. Kondensator nach Anspruch 15, wobei die Schicht in einer Dicke von etwa 0,05 bis etwa 5 Mikrometer abgelagert ist.

24. Kondensator nach Anspruch 15, wobei die Schicht in einer Dicke von etwa 0,1 bis etwa 2,0 Mikrometer abgelagert ist.

25. Kondensator nach Anspruch 15, wobei die leitfähigen Schichten aus einem Material ausgebildet sind, das ein diamantartiges Material mit ineinander greifenden Netzwerken aufweist, welche ein diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und mindestens ein Netzwerk aus nicht leitfähigen Dotierungselementen oder nicht leitfähigen Dotierungsverbindungen, die Elemente aus den Gruppen 1 bis 7b und 8 des Periodensystems umfassen, aufweisen.

26. Verfahren zum Steuern der Ladungshaltefähigkeit einer Substratoberfläche mit den Schritten: Bereitstellen einer Substratoberfläche; und Beschichten der Substratoberfläche mit mindestens einer dielektrischen Schicht, wobei die dielektrische Schicht aus einem diamantartigen Festkörpermateri- al mit ineinander greifenden Netzwerken ausgebildet ist, die ein diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff, ein glasartiges Siliziumnetz-

werk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk aus Dotierungselementen oder Dotierungsverbindungen, die Elemente aus den Gruppen 1 bis 7b und 8 des Periodensystems umfassen, aufweisen.

27. Komponente, die in der Lage ist, eine Ladung an einer Komponentenoberfläche zu halten, wobei die Komponente aufweist: mindestens eine Schicht aus dielektrischem Material, das aus einem diamantartigen Festkörpermateri- al ausgebildet ist, welches aus ineinander greifenden Netzwerken geformt ist, welche ein diamantartiges Kohlenstoffnetzwerk stabilisiert durch Wasserstoff, ein glasartiges Siliziumnetzwerk stabilisiert durch Sauerstoff und optional mindestens ein Netzwerk von Dotierungselementen oder Dotierungsverbindungen, die Elemente aus den Gruppen 1 bis 7b und 8 des Periodensystems umfassen, aufweisen; und optional mindestens eine leitfähige Schicht.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

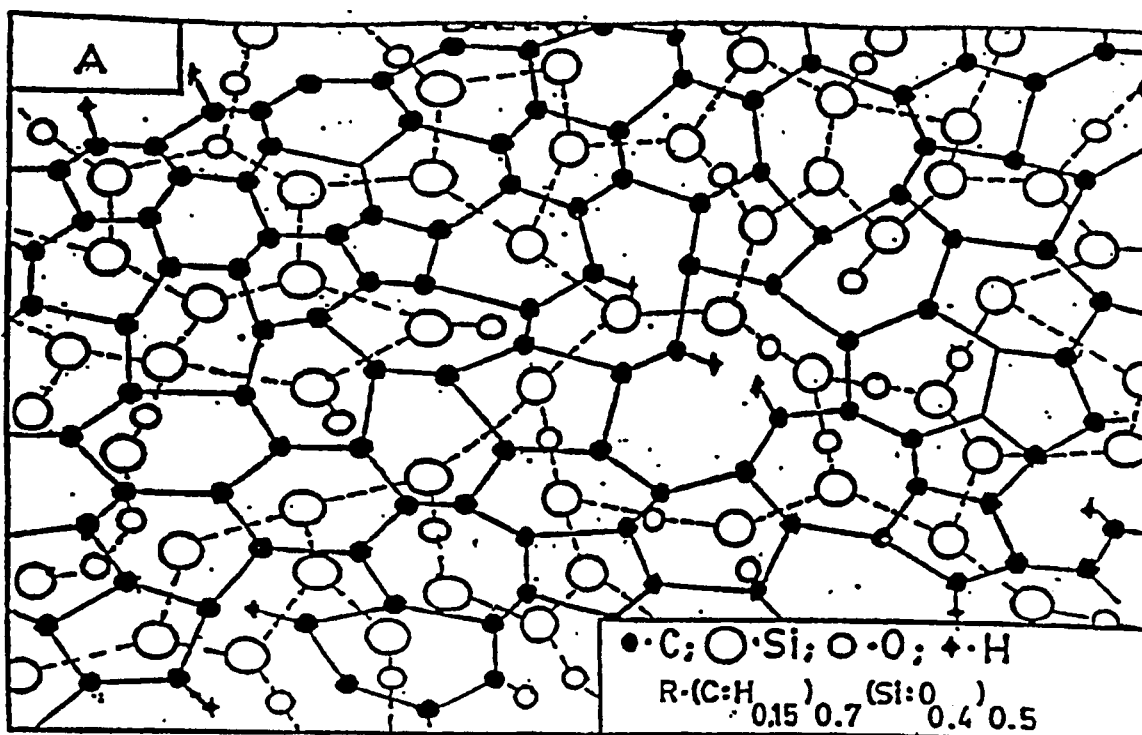


FIG. 1A

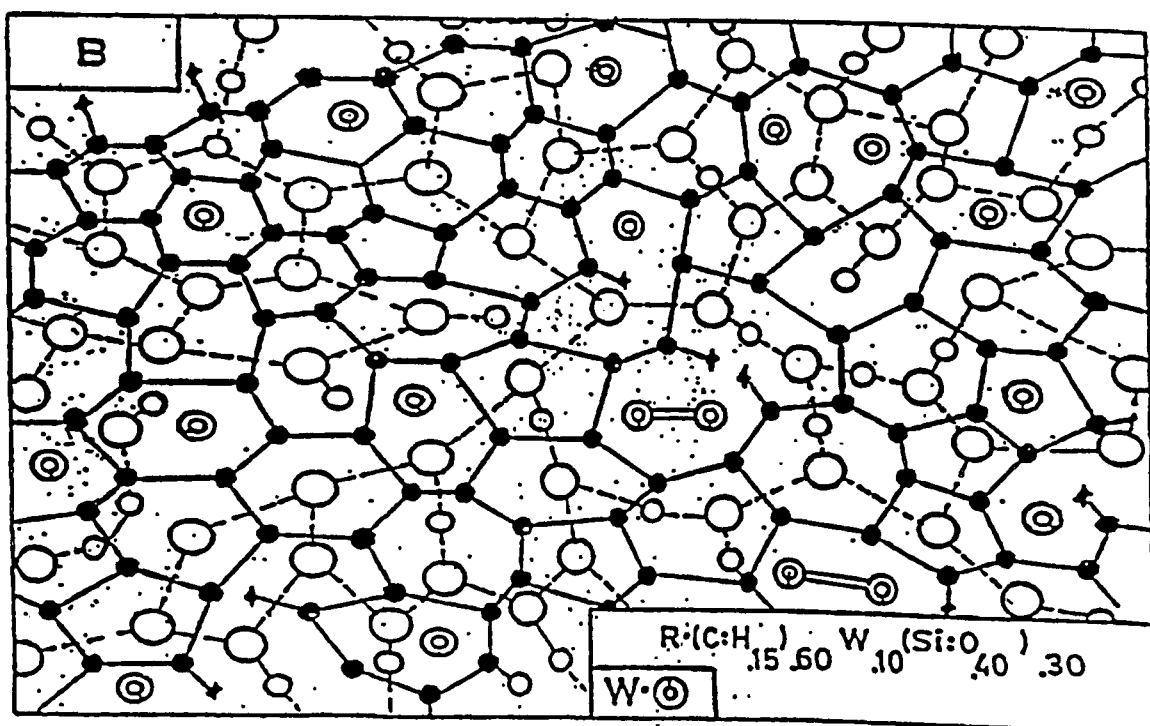


FIG. 1B

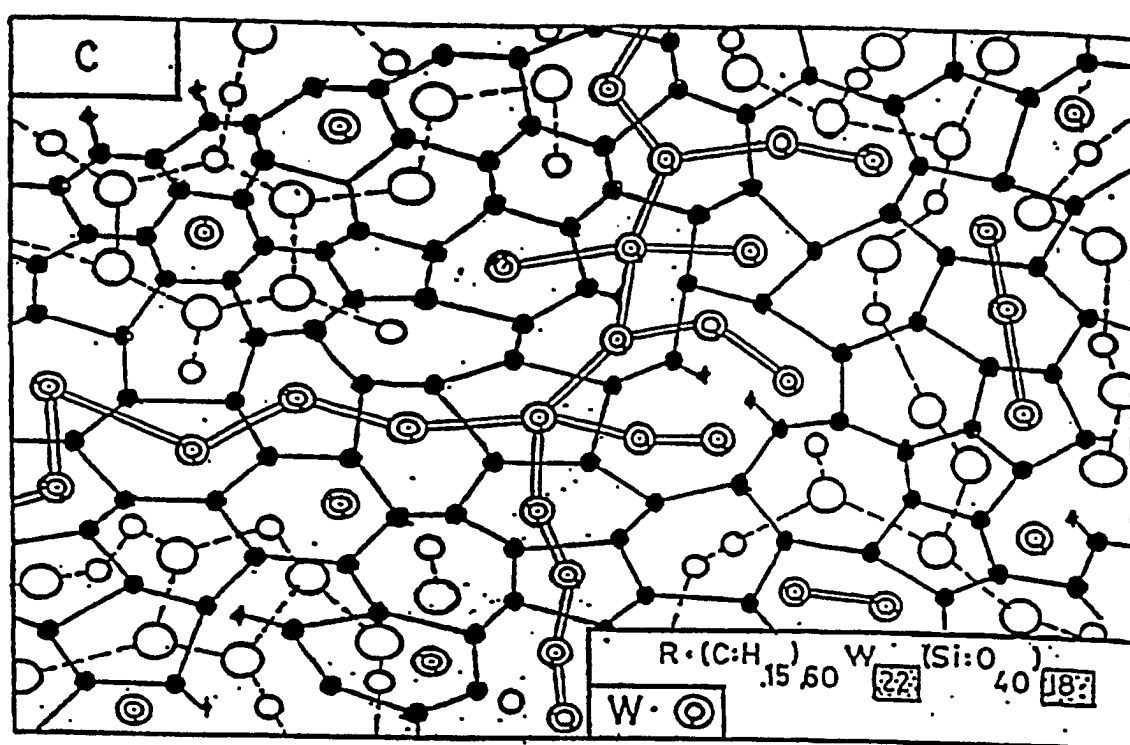


FIG. 1C



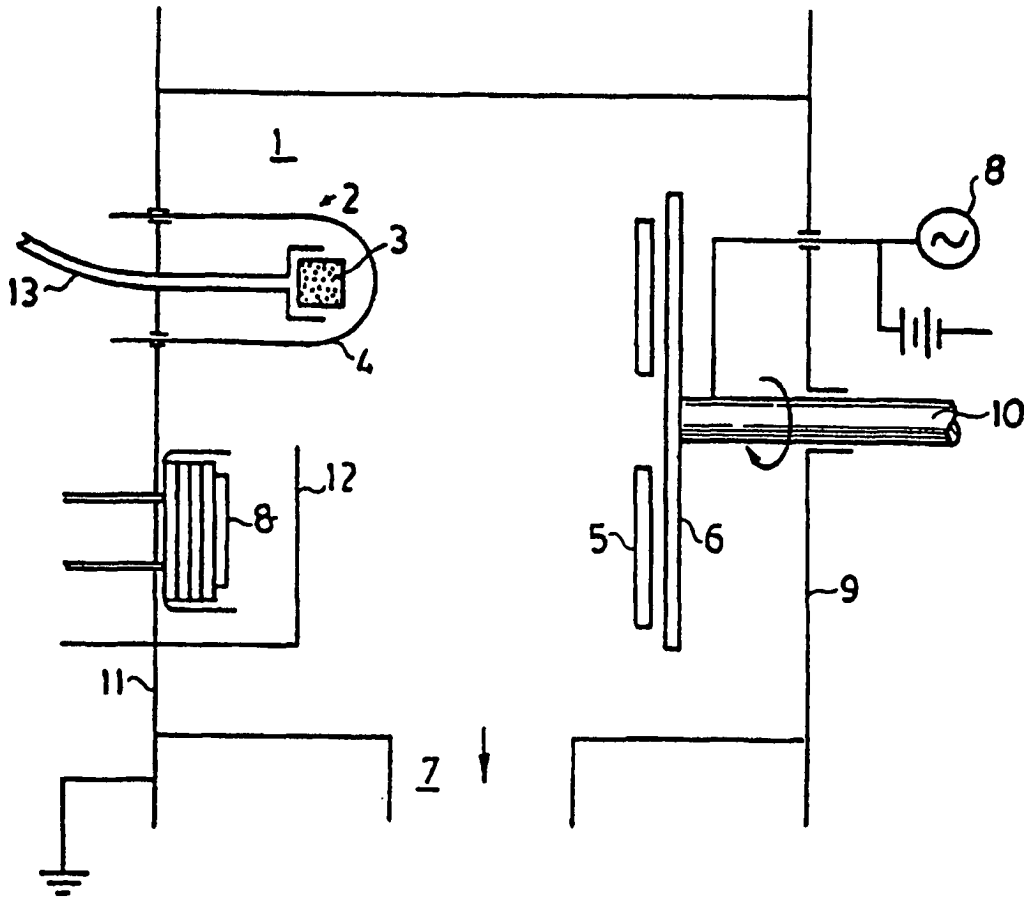
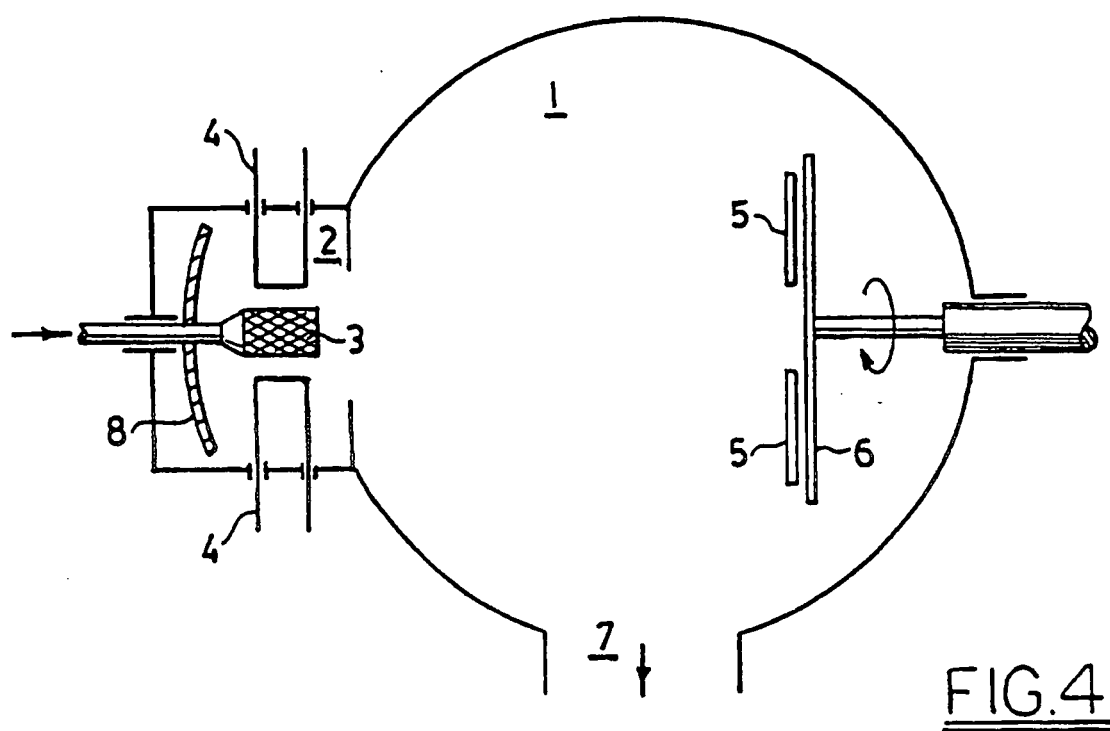
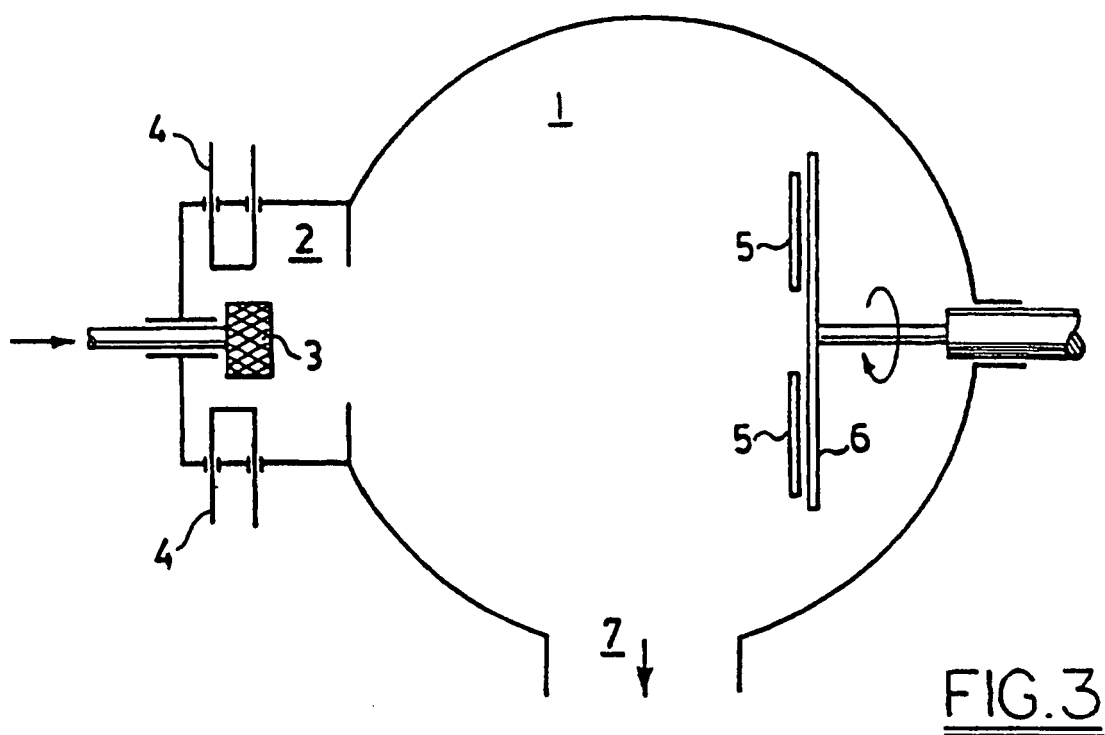


FIG.2



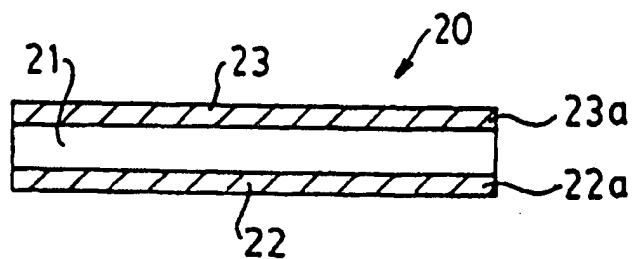


FIG. 5

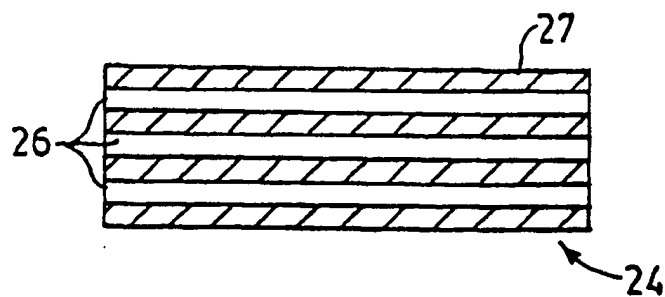


FIG. 6

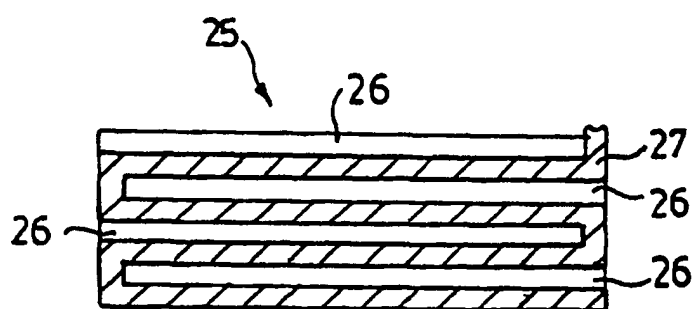


FIG. 7