

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1129/95

(51) Int.Cl.⁶ : **C23C 14/28**

(22) Anmeldetag: 3. 7.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1997

(45) Ausgabetag: 25. 9.1997

(56) Entgegenhaltungen:

DE 4228573C1 DE 4016352A1 EP 534505A2
WO 94/01595A1 DE 4035073C1 DE 3914476C1 EP 445897A1
WO 92/01079A1 DE 4022817C1 GB 2231587A EP 406871A2

(73) Patentinhaber:

JOANNEUM RESEARCH FORSCHUNGSGESELLSCHAFT MBH
A-8010 GRAZ, STEIERMARK (AT).
VOEST-ALPINE STAHL LINZ GMBH
A-4031 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

EBNER REINHOLD DR.
TROFAIACH, STEIERMARK (AT).
LENZ WOLFGANG DIPL.ING.
LEOBEN, STEIERMARK (AT).
KÖSTERS KURT DR.
PUCHENAU, OBERÖSTERREICH (AT).
HAGLER JOSEF DIPL.ING.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BESCHICHTUNG DER OBERFLÄCHE EINES SUBSTRATS

(57) Verfahren zur Beschichtung der Oberfläche eines Substrats in Vakuum- bzw. reaktiver Gas-Atmosphäre, wobei die Substratoberfläche in einem ersten Schritt zur besseren Haftung der aufzubringenden Schicht, z.B. durch ein Beschichtungsätzen, behandelt wird und dann in einem zweiten Schritt eine Schicht eines Materials, z.B. durch Aufdampfen oder Sputtern, auf die behandelte Oberfläche aufgebracht wird, und wobei im ersten Schritt in an sich bekannter Weise durch einen hochenergetischen, ionisierten Teilchenstrom eine Ein- oder Mehratomlagenschicht auf die Substratoberfläche aufgebracht wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung der Oberfläche eines Substrats in Vakuum- bzw. reaktiver Gas-Atmosphäre, wobei die Substratoberfläche in einem ersten Schritt zur besseren Haftung der aufzubringenden Schicht, z.B. durch ein Beschichtungsätzen, behandelt wird und dann in einem zweiten Schritt eine Schicht eines Materials, z.B. durch Aufdampfen oder Sputtern, auf die behandelte Oberfläche

5 aufgebracht wird.

Verfahren dieser Art zeichnen sich durch eine besonders große Flexibilität hinsichtlich der Abscheidung verschiedenster Schichten aus. Vor allem im Bereich der Dünnschichttechnik erlauben die Vakuumbeschichtungsverfahren eine deutliche Erweiterung der möglichen Schichtsysteme beispielsweise gegenüber der galvanischen Beschichtung, die ebenfalls zur Herstellung dünner Schichten in Frage kommt. Die Palette

10 der mittels Vakuumbeschichtungstechnologien herstellbaren Schichtsysteme umfaßt Kunststoffe, Metalle und keramische Stoffe. Die typischen Schichtdicken liegen im Bereich von 0,3 bis 3,0 μm . In Sonderfällen werden größere Schichtstärken hergestellt, die einige hundert μm dick sein können.

Die Vakuumbeschichtungstechnologien lassen sich nach "Haefer: Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Springer Verlag 1987", in zwei große Gruppen, die CVD (Chemical Vapour Deposition)- und die PVD (Physical Vapour Deposition)-Technologie, einteilen, die sich im Verfahrensprinzip und möglichen Einsatz-

15 bereichen deutlich unterscheiden.

Bei den CVD-Technologien wird die Schicht durch die chemische Reaktion eines Gasgemisches an der Substratoberfläche erzeugt, wobei die für die chemische Reaktion nötige Aktivierungsenergie meist über die Temperatur der zu beschichtenden Oberfläche angeboten wird. Der zu beschichtende Teil wird

20 entweder gleichmäßig erwärmt, wodurch die ganze Oberfläche beschichtet wird, oder lokal, wodurch eine örtliche Beschichtung erzeugt wird. Diese kann beispielsweise auch durch punktuell Aufheizen der Oberfläche mit einem Laserstrahl erfolgen. Dieser Vorgang ist etwa in "Molian, Janvrin: Laser Growth of Diamond Thin Films, TMS 1991" und in "Steen: Laser Material Processing, Springer Verlag 1991" beschrieben. Die zur Steuerung der chemischen Reaktion notwendigen Temperaturen sind hoch und

25 betragen typisch um die 600 °C bis 1200 °C. Die auf diese Weise abgeschiedenen metallischen oder keramischen Schichten besitzen daher meist gleichgewichtsnahe Gefüge und eine gute Haftung durch chemische Reaktion mit der Substratoberfläche. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß sich beim Abkühlen nach der Beschichtung infolge unterschiedlicher Wärmeausdehnung von Schicht und Substrat hohe Spannungen in der Schicht ausbilden. Als ein weiterer Nachteil ist anzusehen, daß sich

30 dieses Verfahren naturgemäß vorwiegend nur für temperaturunempfindliche Werkstoffe, wie z.B. Hartmetalle, eignet. Niedrige Beschichtungstemperaturen lassen sich zwar nach "Rie, Gebauer: Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition of Hard Coatings with Metallo-Organic-Compounds, Plasma Surface Engineering, Elsevier 1991" durch Plasmaaktivierung erreichen, derartige Beschichtungsverfahren befinden sich jedoch überwiegend noch im Entwicklungsstadium.

Bei den PVD-Technologien wird hingegen mittels physikalischer Methoden ein atomarer Teilchenstrom erzeugt, der auf dem Substrat kondensiert und dadurch die Schicht erzeugt ("Reichelt: Aufdampfen und Aufstäuben von Hartstoffschichten, Metalloberfläche 40, 1986, 12, Carl Hanser Verlag 1986"). Über den Gasraum können während der Beschichtung zusätzliche Stoffe, z.B. durch reaktive Gase wie Stickstoff, Sauerstoff o.ä. angeboten werden, die sich auf der wachsenden Schicht niederschlagen und mit dem

40 ankommenden Teilchenstrahl chemisch reagieren, sodaß ein reaktiver Beschichtungsprozeß vor sich geht, wie er etwa in "Schiller et al: TiN hard coatings deposited on high seed steel substrates by reactive direct magnetron sputtering, Journal of Vacuum Science and Technology A5 (4) July, August 1987, American Vacuum Society 1987" beschrieben ist.

Die Erzeugung des Teilchenstromes kann entweder über Verdampfung des Schichtmaterials in einem Verdampferschiffchen, z.B. durch konduktives Erhitzen, oder über die Bestrahlung einer Targetoberfläche mit Ionen, Elektronen oder Photonen geschehen.

Fig. 1 zeigt schematisch das Prinzip strahlunterstützter Beschichtungstechnologien. Dabei werden ausgehend von einem Teilchenstrahlerzeuger 20, welcher Teilchen 19, wie Ionen, Elektronen, Photonen o.ä. erzeugt und damit ein Target 5 bombardiert, von dem sich eine Dampf Wolke ausbreitet, die sich auf einem

50 in Dampfausbreitungsrichtung befindlichen Substrat 7 niederschlägt. Ionen finden in der Sputter-Technologie zum Zerstäuben der Oberfläche eines festen Targets Anwendung, Elektronen werden zur Elektronenstrahlverdampfung eingesetzt. Seit einiger Zeit stehen auch Laser mit geeigneten Strahleigenschaften zur Verfügung, um Festkörper zu verdampfen. Dazu wird gepulste Laserstrahlung mit extrem hoher Pulsleistung verwendet. Ein solches Verfahren wird als LPVD (Laser Physical Vapour Deposition)- oder PLD (Pulsed Laser Deposition)-Verfahren bezeichnet.

Ein wesentlicher Nachteil der konventionellen PVD-Beschichtungstechnik besteht darin, daß es nicht immer möglich ist, eine gute Haftung der aufzutragenden Schicht mit der Substratoberfläche zu erreichen. Für eine gute Haftung ist es unter anderem notwendig, Adsorptionsschichten von der Substratoberfläche zu

entfernen. Häufig werden dafür in einer Glimmentladung in einer Niederdruckatmosphäre Ionenätzvorgänge durchgeführt, diese sind jedoch zeitaufwendig und erfordern eine relativ komplexe Prozeßführung, da etwa ein Plasma über der Substratoberfläche erzeugt werden muß. Trotz dieser Anstrengungen ist in vielen Fällen eine gute Haftung erst nach einer langen Ätzdauer von 1 bis 20 Minuten erreichbar.

5 Aus der DE-C1-42 28 573 ist ein Verfahren zur Beschichtung eines vorgeheizten Substrates unter Verwendung einer gepulsten Laserquelle und eines Targets bekanntgeworden, wobei das Substrat drehbar gelagert ist. Target und Substrathalter mit Heizung sind in einer Vakuumkammer angeordnet, die ein Quarzfenster zum Eintritt des fokussierten Laserstrahls aufweist. Der gepulste Laserniederschlag in Form dünner Schichten wird vom Target durch Verdampfen des Materials in Form von Niederschlagspulsen
10 abgetragen. Durch die Drehung des Substrates hinter einem Schirm erfolgt zusätzlich noch eine Abschirmung über eine bestimmte Dauer pro Umdrehung, wodurch die Schichtwachstumstemperatur positiv beeinflusst werden kann. Dieses Verfahren sieht aber keinen die Haftungsfähigkeit verbessernden Schritt vor dem Auftragen einer Materialschicht vor.

Das in der DE-C1-40 35 073 beschriebene Verfahren betrifft die Schichtherstellung mittels gepulster
15 Abscheidung durch Laserablation. Dabei wird mittels eines gepulsten Laserstrahls in einer Beschichtungskammer auf ein Target geschossen, wodurch sich eine Plasmawolke ausbildet, die sich auf einem aufheizbaren Substrat niederschlägt. Über eine seitlich neben dem Substrat angeordnete Düse wird ein Gaspuls auf das Substrat abgegeben, sodaß jeweils die in der Gaswolke enthaltenen Teilchen nach den ablatierten Teilchen auf die Substratoberfläche auftreffen und zur Schichtbildung beitragen können. Eine
20 Vorbehandlung der Oberfläche des Substrats wird in dieser Druckschrift jedoch nicht angesprochen.

Auch in der DE-C1-40 22 817 wird ein Beschichtungsverfahren zur Herstellung einer Schicht auf einem Substrat angegeben, bei dem mittels eines gepulsten Laserstrahls ein Beschichtungsmaterial von einem Träger ablatiert, in Form eines Partikelstroms zum Substrat transportiert und auf diesem zur Bildung der Schicht abgeschieden wird, wobei zur Erzeugung einer dünnen Präzisionsschicht Pulsdauer und Pulsintensität des Laserstrahls so gewählt werden, daß eine Ionisation und Aufheizung des Beschichtungsmaterials
25 im wesentlichen in der Wechselwirkungszone des Laserlichts mit dem Beschichtungsmaterial erfolgt. Über die Beschichtung des Substrates selbst ist in dieser Druckschrift nur soviel zu entnehmen, daß mehrere dünne Schichten mit dem dort beschriebenen Verfahren in unterschiedlichen Schichten mit unterschiedlichen Materialien auf dem Substrat aufgebracht werden können. Eine Vorbehandlung bzw. Aktivierung der
30 Substratoberfläche ist jedoch nicht geoffenbart.

Bei der in der DE-A1-40 16 352 gezeigten Laser-Aufdampfeinrichtung wird ein fokussierter Laserstrahl in eine Vakuumkammer geleitet und auf ein rotierendes, zylinderförmiges und beheiztes Targetmaterial gerichtet. Gegenüber dem Target ist ein Substrat angeordnet, auf welches sich das zerstäubte Targetmaterial niederschlägt. Um die ständige thermische Zersetzung bzw. Verarmung des Targets zu verringern, wird
35 über Düsen Gas auf das Target geleitet, welches dort wieder die ursprüngliche Zusammensetzung des Targetmaterials hervorruft. Das Auftragen einer Aktivierungsschicht zur Haftungsverbesserung einer Materialschicht auf dem Substrat ist in dieser Druckschrift nicht beschrieben.

Die DE-C1-39 14 476 hat eine Anordnung zum Abtragen von Material eines Targets zum Gegenstand, wobei ein zylinderförmiges Target auf einem drehbaren Halter befestigt und um seine Zylinderachse
40 drehbar ist. Dadurch wird das Entstehen von Kratern im Targetmaterial vermieden. Auch hier ist keine Vorbehandlung des Substrates erwähnt.

Die GB-A-2 231 587 offenbart eine Verdampfungsvorrichtung mit einem zylinderförmigen drehbar gelagerten Target auf welches durch ein Durchtrittsfenster einer Vakuumkammer ein Laserstrahl und in unmittelbarer Nähe des Targets innerhalb der Vakuumkammer ein Reaktionsgasstrahl gerichtet ist, um die
45 Oberflächenqualität zu verbessern. Ein zweischrittiges Verfahren, bei dem zuerst eine Haftverbesserungsschicht aufgebracht wird, wird in diesem Dokument jedoch nicht erwähnt.

Weiters ist aus der EP-A2-0 534 505 ein Laser-Abdampfverfahren bekanntgeworden, bei dem zusätzlich ein Geschwindigkeitsfilter oder ein elektrisches Feld zwischen dem Target und dem Substrat angeordnet ist bzw. angelegt wird, um einen amorphen metallischen Film auf der Oberfläche des Substrates auszubilden.
50 Diese europäische Patentanmeldung ist eine Teilanmeldung der EP-A2 406 871 und enthält somit dieselbe Offenbarung, aus welcher lediglich das Auftragen einer Mehratomlagenschicht mittels Teilchen hoher Energie bekannt ist, jedoch nicht das Auftragen einer Schicht zur Haftvermittlung für die darauffolgende Schicht dient.

Weiters ist in der EP-A1-0 445 897 ein Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten geoffenbart, bei dem ein Laserstrahl unter einem Winkel auf eine gekrümmte Targetoberfläche auftrifft. Es sind keine
55 Angaben zum Erzeugen einer Haftvermittlungsschicht gemacht.

Das in der WO 94/01595 gezeigte Beschichtungssystem für dielektrische Filme umfaßt einen Laser, welcher auf ein rotierendes Target in einer Sauerstoffatmosphäre gerichtet ist und dort hochenergetische

Teilchen erzeugt, die sich vom Target weg zum Substrat bewegen, das auf etwa 200 °C erhitzt worden ist. Es wird die Reinigung der Oberfläche in dieser Druckschrift anhand konventioneller Methoden beschrieben, eine Kombination aus einer dünnen Aktivierungsschicht aus wenigen Atomlagen und einer darauf aufgetragenen Materialschicht ist aber in diesem Dokument nirgends beschrieben.

5 Schließlich gibt die WO 92/01079 ein Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten mittels LPVD an, bei dem keine Inhomogenitäten in der Schichtdickeverteilung auftreten. Dies wird dadurch erreicht, daß über ein Spiegelsystem der Laserstrahl auf der Targetoberfläche verschoben wird. Es ist in dieser Schrift jedoch kein Hinweis auf eine Haftvermittlungsschicht gegeben.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem auf
10 einfache Weise und sehr rasch eine sehr gute Haftung der im zweiten Schritt durchgeführten Beschichtung erreicht wird.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit welchem eine möglichst hohe Flexibilität hinsichtlich der verwendeten Materialien und hinsichtlich der Schichtzusammensetzung erreicht werden kann.

15 Weiters ist es Aufgabe, ein Verfahren anzugeben, welches auch mit temperaturempfindlichen oder großen Substraten bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden kann.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß im ersten Schritt in an sich bekannter Weise durch einen hochenergetischen, ionisierten Teilchenstrom eine Ein- oder Mehratomlagenschicht auf die Substrat-
oberfläche aufgebracht wird.

20 Die auftreffenden hochenergetischen und ionisierten Beschichtungsteilchen bewirken dabei einerseits die Aktivierung der Oberfläche des Substrates, durch die eine Reinigung derselben von Adsorptionsschichten und eine chemische Reaktion mit den auftreffenden Schichtatomen erreicht wird, und bilden andererseits zugleich eine Haftschrift. Das Aufbringen dieser Schicht erfolgt vorzugsweise bei niedrigem Druck unter 10^{-3} mbar, sodaß adsorbierte Atome oder Moleküle effizient abgetragen und über das Vakuumpump-
25 system abgesaugt werden können. Verbleibende Teilchen reagieren mit den Teilchen der Ätzbeschichtung. Aufgrund der hohen Teilchenenergien läßt sich eine extrem gute Schichthaftung bei niedrigen Beschichtungstemperaturen erreichen.

Durch das Aufbringen einer Ein- oder Mehratomlagenschicht, die aus einem anderen Material als die darauffolgend aufgetragene Schicht gebildet ist, können auf die jeweiligen Bedürfnisse genau abgestimmte
30 Beschichtungen erzeugt werden. So kann sich das Substrat etwa von der eigentlichen Materialschicht in der Art der chemischen Bindung sehr stark unterscheiden, sodaß die Ein- oder Mehratomlagenschicht dazwischen einen Ausgleich bewirken kann, indem diese so gewählt ist, daß sie mit ihrer Bindungsart zwischen diesen beiden liegt.

In Weiterbildung der Erfindung kann vorgesehen sein, daß das Substrat z.B. durch Waschen, Beizen,
35 Neutralisieren o.ä. vorgereinigt wird.

Dadurch werden grobe Verunreinigungen vor Anwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahrens entfernt.

Gemäß einer anderen Variante der Erfindung kann vorgesehen sein, daß die Ein- oder Mehratomlagenschicht am selben Ort aufgebracht wird wie die Materialschicht.

40 Dies ist bei sogenannten Batch-Prozessen vorteilhaft, wo eine Vielzahl an Substraten gleichzeitig beschichtet werden, da es dadurch möglich ist ohne Ortsveränderung die zwei Beschichtungsschritte für eine Vielzahl von Substraten durchzuführen.

Weiters kann vorgesehen sein, daß die Ein- oder Mehratomlagenschicht an einem anderen Ort aufgebracht wird wie die Materialschicht.

45 Diese Art der Aufbringung ist etwa dann sehr vorteilhaft, wenn ein Substrat mit sehr großen Dimensionen beschichtet werden soll und es dabei erforderlich ist, daß dieses die Beschichtungsanlage durchläuft. Dann kann das durchlaufende Substrat an einem Ort mittels des ersten Verfahrensschrittes mit einer dünnen Aktivierungsschicht versehen werden und nach Durchlaufen dieses Schrittes an einem anderen Ort mittels des zweiten Verfahrensschrittes die eigentliche Materialbeschichtung durchgeführt werden.

50 Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann vorgesehen sein, daß die im ersten Schritt hergestellte Ein- oder Mehratomlagenschicht aus einem artgleichen oder artfremden Material wie die im zweiten Schritt aufgetragene Materialschicht besteht.

Dabei kann in beiden Schritten auch das gleiche Targetmaterial eingesetzt werden, wodurch während des Verfahrens kein Zwischenschritt zum Wechseln des Targetmaterials durchgeführt werden muß.

55 Weiters kann dabei vorgesehen sein, daß im zweiten Schritt die Materialschicht durch einen hochenergetischen und/oder stark ionisierten Teilchenstrom aufgebracht wird.

Dadurch kann die gleiche Technologie zum Aufbringen der Ein- oder Mehratomlagenschicht und der Materialschicht verwendet werden, wodurch keine weitere Beschichtungseinrichtung vorgesehen sein muß.

In Weiterbildung der Erfindung kann vorgesehen sein, daß im zweiten Schritt die Materialschicht durch einen niederenergetischen und/oder gering bzw. nicht ionisierten Teilchenstrom aufgebracht wird, dem gegebenenfalls ein hochenergetischer Teilchenstrom überlagert wird.

Dadurch können verschieden strukturierte Schichten auf die Haft- bzw. Aktivierungsschicht aufgetragen werden, die in ihrer Zusammensetzung und Dichte sehr effektiv einflußbar sind.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung kann sein, daß der hochenergetische, ionisierte Teilchenstrom durch die Wechselwirkung einer gepulsten Laserstrahlung mit der Oberfläche eines Targetmaterials erzeugt wird.

Durch die hohe erzielbare Energiedichte mit einem Laser gelingt es nahezu alle Werkstoffe unabhängig von der Art ihrer chemischen Bindung zu verdampfen. Daraus resultiert eine hohe Flexibilität in der Wahl von Beschichtungsmaterialien.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Vorrichtung zur Beschichtung von Oberflächen anzugeben, mit der es möglich ist, das erfindungsgemäße Verfahren auf einfache Weise durchzuführen.

Dies wird bei einer Vorrichtung zur Beschichtung von Oberflächen, bei der die zu beschichtende Oberfläche in einer Vakuumkammer, z.B. einer Bedampfungs- oder Sputtereinrichtung angeordnet ist, wobei ein Laserstrahl eines, vorzugsweise gepulsten, Lasers zur Erzeugung eines hochenergetischen ionisierten Teilchenstromes auf ein Targetmaterial gerichtet ist, sodaß die entstehende Dampf Wolke sich auf der Substratoberfläche niederschlägt, dadurch erreicht, daß die Leistungsdichte des, vorzugsweise gepulsten Lasers in einem Bereich von 10^6 W/cm² bis 10^{12} W/cm² liegt.

Dadurch wird ein hochenergetischer Teilchenstrom gebildet, der eine Aktivierungs- bzw. Haftsicht aus einer oder mehreren Atomlagen auf dem Substrat erzeugt, auf welche dann weitere Schichten aufgebracht werden können.

Dabei kann vorgesehen sein, daß der Laserstrahl durch eine optische Linse fokussiert ist.

Dadurch läßt sich die Leistungsdichte des Laserstrahles so einstellen, daß eine Tröpfchenbildung auf dem Substrat vermieden wird.

In diesem Zusammenhang kann vorgesehen sein, daß die Linse dichtend in der Wand der Vakuumkammer angeordnet ist.

Dadurch ist das optische Fokussiersystem zugleich als Übertragungsglied des Laserstrahles von der Raumatmosphäre in den Rezipienteninnenraum verwendbar. Eine Beschichtung der Linse läßt sich durch eine Inert- oder Reaktivgasströmung entgegengesetzt zum Teilchenstrom vermeiden. Dies läßt sich durch einen Gaseinlaß im Bereich der Fokussierlinse realisieren. Als besonders vorteilhaften Schutz vor einer Beschichtung der Fokussierlinse, welche als Einkoppelfenster dient, hat sich die Verwendung einer Blende erwiesen, die zwischen Fokussierlinse und Target im Strahlengang angeordnet ist.

Für die Aufbringung einer Aktivierungsschicht, die die Haftung der darauffolgenden Materialschicht verbessert, ist es vorteilhaft, wenn der Laser ein gepulster Laser ist, z.B. ein Nd:YAG-Laser, ein Excimer-Laser, ein TEA-CO₂-Laser oder ein Kupferdampf-Laser ist.

Dabei kann vorgesehen sein, daß die Pulsdauer des Lasers in einem Bereich von 10^{-12} s bis 10^{-3} s liegt. Eine Pulszeit des Lasers in diesem Bereich ist besonders für Aktivierungsschichten, bei denen der Anteil an Tröpfchen klein gehalten werden soll, besonders von Vorteil.

Besonders gute Haftungseigenschaften werden bei einer Pulsdauer des Lasers, die in einem Bereich von 10^{-10} s bis 10^{-7} s liegt, erreicht.

Besonders bevorzugt ist für viele Anwendungen, wenn die Leistungsdichte des gepulsten Lasers in einem Bereich von 10^9 W/cm² bis 10^{11} W/cm² beträgt.

Um eine gleichmäßige Erosion des Targets zu erzielen, kann dieses während des Laserbeschusses bewegt werden. Dabei ist es von Vorteil, wenn das Targetmaterial zylinder- oder scheibenförmig ausgebildet ist. In diesem Fall wird das Target gedreht und zusätzlich translatorisch bewegt.

Besonders vorteilhaft läßt sich die Relativbewegung zwischen Target und Laserstrahl durch bewegbare Spiegeloptiken realisieren, die ein Abrastern und Erodieren der Targetoberfläche ermöglichen.

Für ein sehr wirkungsvolles Herausschlagen von Teilchen aus dem Targetmaterial ist es besonders von Vorteil, wenn der Auftreffwinkel zwischen Laserstrahl und Targetoberflächennormalen in einem Bereich von 30° bis 90° liegt.

Nach einer Weiterbildung der Erfindung kann vorgesehen sein, daß die Linsenbrennweite der Fokussierlinse in einem Bereich von 300 mm bis 1000 mm liegt.

Dadurch ist es möglich, die Fokussierlinse in der Wand des Rezipienten anzuordnen, und den Laserstrahl durch sie hindurch auf das Target zu fokussieren.

Nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann vorgesehen sein, daß die Vakuumkammer ein zylindrischer oder kubischer Rezipient ist und der Rezipientendruck in einem Bereich zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und $5 \cdot 10^{-2}$ mbar liegt.

Dadurch lassen sich herkömmliche Vakuumkammern für die Erzeugung besonders guter Haftsichten verwenden. Es kann aber auch jeder andere speziell für das erfindungsgemäße Verfahren geformte Rezipient verwendet werden.

Für sehr wirkungsvolle Aktivierungsschichten, die aus Ein- oder Mehratomlagen bestehen, kann das Targetmaterial bevorzugt metallisch, z.B. Titan, Eisen, Chrom Silizium, Zirkon, oder nichtmetallisch, z.B. Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Lanthanhexaborid, sein.

Zur besseren Anpassung von Schicht und Substrat werden auch Aktivierungsschichten mit kovalenten oder ionischen Bindungsanteilen eingesetzt. Diese Materialien bilden einen sehr gut haftbaren Untergrund für eine darauffolgende Schicht. Damit sind aber die Targetmaterialien keineswegs eingeschränkt. Es können alle für die Beschichtungszwecke geeigneten Materialien eingesetzt werden.

Ein weiteres Merkmal der Erfindung kann darin bestehen, daß das reaktive Gas aus Stickstoff, Sauerstoff, einem kohlenstoffhaltigen Trägergas oder deren Mischungen gebildet ist.

Gemäß einer anderen Variante der Erfindung kann vorgesehen sein, daß der Laserstrahl zur Anpassung der Absorption am Target und der Wechselwirkung mit dem absorbierenden Dampf vor seinem Auftreffen auf das Targetmaterial durch eine Frequenzvervielfachungs-Einrichtung geführt ist. Durch die Frequenzvervielfachung, insbesondere durch die Verdopplung, kann eine gezielte Anpassung der Wechselwirkung des Laserstrahles mit dem abströmenden Dampf realisiert werden. Damit lassen sich der Ionisationsgrad und die Teilchenenergie variieren.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispielen eingehend erläutert. Es zeigt dabei

- Fig.1 eine schematische Darstellung eines PLD-Verfahrens;
- Fig.2 eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schichtstruktur;
- Fig.3 eine schematische Darstellung der Vorgänge während des Verdampfungsprozesses;
- Fig.4 ein Diagramm über die Abhängigkeit der Leistungsdichte von der Pulsdauer des Laserstrahles;
- Fig.5 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;
- Fig.6 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Erosionsgrabens hervorgerufen durch zeitlich aufeinanderfolgende Laserpulse auf einem rotierenden Target;
- Fig.7 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer erfindungsgemäß hergestellten Schichten: a) Fe-Schicht, TiO_x -Schicht;
- Fig.8 einen Vergleich der Röntgenspektren von erfindungsgemäß hergestellten TiN-Schichten mit einem TiN-Standard; und
- Fig.9 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen von erfindungsgemäß hergestellten Schichten auf verschiedenen Substraten.

In Fig.2 ist eine Schicht im Querschnitt abgebildet, welche durch Beschichten der Oberfläche eines Substrates 7 in Vakuum- bzw. reaktiver oder inerte Gas-Atmosphäre hergestellt worden ist, wobei die Substratoberfläche in einem ersten Schritt zur besseren Haftung der aufzubringenden Schicht behandelt und dann in einem zweiten Schritt eine Schicht 31 eines Materials, z.B. durch Aufdampfen oder Sputtern, auf die behandelte Oberfläche aufgebracht worden ist.

Erfindungsgemäß wurde dabei im ersten Schritt durch einen hochenergetischen, ionisierten Teilchenstrom eine Ein- oder Mehratomlagenschicht 30 auf die Substratoberfläche 7 aufgebracht. Diese Einlagen- oder Mehrlagenatomschicht 30 ist eine Aktivierungsschicht und eine Haftsicht für die darauffolgende Materialsicht 31.

Die Haft- und die Materialsicht kann je nach den zu beschichtenden Substraten entweder an einem Ort, wenn viele kleine Substrate zu beschichten sind, oder an verschiedenen Orten erfolgen, wenn ein sehr großer zu beschichtender Teil in Form eines Durchlaufverfahrens durch eine Anlage hindurchgezogen wird und der erste Verfahrensschritt örtlich getrennt vom zweiten Verfahrensschritt durchgeführt wird.

Dabei kann die Haftsicht aus dem gleichen oder aus einem unterschiedlichen Material gebildet sein wie die Materialsicht. Dies kann je nach Bedarf abgestimmt werden. Dabei können etwa durch die Haftsicht große Unterschiede der chemischen Bindungseigenschaften der Substratoberfläche und der Materialsicht ausgeglichen werden. Die im zweiten Schritt aufgetragene Materialsicht kann ebenso durch einen hochenergetischen und/oder stark ionisierten Teilchenstrom erzeugt werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit für die Materialsicht nur niederenergetische und/oder gering ionisierte Teilchen vorzusehen, wobei unter geringerem Energieeinsatz auf der Unterlage, die durch die Haftsicht gebildet wird, eine sehr gut haftende Materialsicht aufgebaut werden kann.

Weiters kann auch eine Kombination dieser Möglichkeiten vorgesehen sein, sodaß im zweiten Schritt die Materialsicht durch einen niederenergetischen und/oder gering bzw. nicht ionisierten Teilchenstrom aufgebracht wird, dem ein hochenergetischer Teilchenstrom überlagert wird. Dadurch können verschiedene

Materialien sehr genau aufeinander abgestimmt werden, und die Dichte, Zusammensetzung und Eigenschaften der Materialschicht je nach Bedarf zusammengestellt werden.

Besonders wirkungsvoll ist ein hochenergetischer, ionisierter Teilchenstrom durch die Wechselwirkung einer gepulsten Laserstrahlung mit der Oberfläche eines Targetmaterials erzeugbar.

- 5 Die Verwendung von Laserstrahlen zur Targetverdampfung bringt wesentliche Vorteile für den Beschichtungsprozeß mit sich. Beispielsweise sind die Laserparameter von den in der Vakuumbeschichtungs-
kammer herrschenden Prozeßbedingungen vollkommen unabhängig. Weiters führt die einfache und gute
Fokussierbarkeit von Laserstrahlen und die daraus resultierende hohe Leistungsdichte dazu, daß nahezu alle
Werkstoffe unabhängig von der Art der chemischen Bindung verdampft werden können. Daraus resultiert
10 eine außerordentlich hohe Flexibilität in der Wahl von Beschichtungsmaterialien, die die Möglichkeiten der
anderen PVD-Verfahren deutlich übersteigt.

- Für den gesamten Beschichtungsprozeß und die Qualität der Beschichtung ist die Wechselwirkung der
Laserstrahlung mit dem Target von entscheidender Bedeutung. Die Vorgänge während des Verdampfungs-
prozesses (Ablationsprozesses) sind in Fig. 3 dargestellt. Sie zeigt den Wechselwirkungsbereich mit dem
15 auftreffenden und teilweise reflektierten Laserstrahl, die Wärmefront 39, die Schmelzfront 40, die Verdamp-
fungsfront 41, sowie den abströmenden Dampf bzw. Plasma. Der Materialdampfstrom ist dabei in Richtung
Substratoberfläche gerichtet.

- Die Wechselwirkungsphänomene ändern sich während der Bestrahlungsdauer. In der Startphase wird ein
Teil der Strahlung absorbiert, der reflektierte Anteil geht für den Prozeß verloren. Der absorbierte Strah-
20 lungsanteil bewirkt zunächst eine Erwärmung im festen Zustand, gefolgt von einem Schmelzen und
Verdampfen der Targetoberfläche. Während des Laserbeschusses bewegen sich die Schmelz- und die
Verdampfungsfront in das feste Grundmaterial des Targets, das dabei erodiert wird. Als Folge der hohen
Leistungsdichte übt der explosionsartig abströmende Dampf einen hohen Druck auf die darunter befindliche
Schmelze aus und bewirkt eine Zerstäubung des Schmelzfilmes.

- 25 Daneben findet eine Verdampfung in atomarer Form statt, sodaß das Ergebnis des Laserbeschusses
ein Partikelstrom ist, der aus Atomen, Ionen und einem Anteil von Clustern besteht.

- In dünnen Schichten sind Tröpfchen aus dem Verdampfungsprozeß unerwünscht und sollten daher
nach Möglichkeit vermieden werden. Der Anteil an Tröpfchen im Verdampfungsprozeß kann über die
Leistungsdichte in der Wechselwirkungszone gesteuert werden. Um möglichst wenig schmelzflüssige
30 Phase zu bilden, sollen die Temperaturgradienten möglichst hoch sein, was durch eine hohe Leistungsdich-
te und kurze Laserpulse gewährleistet wird. Zu beachten ist dabei, daß mit kürzer werdender Pulsdauer
jene Leistungsdichte, die notwendig ist, um während der Laserbestrahlung die Verdampfungstemperatur zu
erreichen, stark ansteigt.

- Fig.4 zeigt das Ergebnis von Modellrechnungen für die Laserverdampfung von Aluminium. Daraus wird
35 ersichtlich, daß für das Einsetzen der Verdampfung mit Hilfe eines 10 ns Pulses eine Leistungsdichte von
mindestens 10^9 W/cm² notwendig ist, bei Verwendung noch kürzerer Pulsdauern wie beispielsweise 0,1 ns
ist eine Leistungsdichte von 10^{10} W/cm² notwendig. Für eine effiziente Verdampfung sollten diese Lei-
stungsdichten deutlich überschritten werden, da die Aufwärmphase nur einen geringen Teil der Dauer eines
Laserpulses ausmachen sollte.

- 40 Für die Aufbringung einer Aktivierungsschicht, die die Haftung der darauffolgenden Materialschicht
verbessert, ist es vorteilhaft, wenn der gepulste Laser ein Nd:YAG-Laser, ein Excimer-Laser, ein TEA-CO₂-
Laser oder ein Kupferdampf-Laser ist. Aber auch andere gepulste Laser eignen sich, wenn die notwendigen
Leistungsdichten und Pulsdichten damit erreichbar sind. Die Pulsdauer des Lasers sollte dabei in einem
Bereich von 10^{-11} s bis 10^{-3} s, vorzugsweise 10^{-10} s bis 10^{-7} s liegen. Eine Pulszeit des Lasers in diesem
45 Bereich ist besonders für Aktivierungsschichten, bei denen der Anteil an Tröpfchen klein gehalten werden
soll, besonders von Vorteil. Der Anteil an Tröpfchen in der Aktivierungsschicht ist bei einer Leistungsdichte
des gepulsten Lasers in einem Bereich von 10^6 W/cm² bis 10^{12} W/cm², vorzugsweise 10^9 W/cm² bis 10^{11}
W/cm², gering.

- Für den Einsatz der LPVD (Laser Physical Vapour Deposition) bzw. PLD (Pulsed Laser Deposition)-
50 Technologie sind daher Laser mit hohen Pulsspitzenleistungen und kurzen Pulszeiten notwendig. Die
wichtigsten heute verfügbaren Laser, die sich dafür eignen, sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Tab. 1 zeigt,
daß Nd:YAG-Laser die größte Flexibilität im Hinblick auf die Variation der Prozeßbedingungen besitzen.

- Fig.3 zeigt, daß der eingestrahlte Laserstrahl auf den abströmenden Dampf trifft. Infolge der hohen
Leistungsdichte tritt eine sehr intensive Wechselwirkung zwischen dem Laserstrahl und dem Dampf auf. Ein
55 nennswürdiger Teil der eingestrahnten Lichtenergie wird nach Einsetzen der Verdampfung im Dampf umgesetzt
und bewirkt einerseits die hohe kinetische Energie des abströmenden Dampfes mit einer Geschwindigkeit
von bis zu einigen 10 km/s sowie andererseits eine intensive Ionisation. Diese Energiebeträge scheinen
zwar in der Energiebilanz des Verdampfungsprozesses als Verlust auf, sind aber in bezug auf die

Schichtqualität von Vorteil. Die hohe Partikelenergie und die effiziente Aktivierung des abströmenden Dampfes sind eine Besonderheit des LPVD-Verfahrens. Beides ist für das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren von entscheidender Bedeutung und fördert die Haftfestigkeit der Schicht und die notwendige Oberflächendiffusion zur Verbesserung des Schichtaufbaus. Das LPVD(PLD)-Verfahren eignet sich besonders für die Beschichtung bei tiefen Temperaturen.

In Fig. 5 ist eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gezeigt, wobei die zu beschichtende Oberfläche in einer Vakuumkammer 4 angeordnet ist, welche z.B. eine Bedampfungs- oder Sputtereinrichtung sein kann. Ein mittels eines, vorzugsweise gepulsten, Lasers 1 erzeugter Laserstrahl 2 wird über eine optische Laserstrahlführung 3 in die Vakuumkammer 4 geführt, wo dieser auf ein Target 5 trifft. Der von diesem abströmende Dampf 6 verläßt das Target 5 in Richtung Substrat 7 und schlägt sich dort nieder. Die Vakuumkammer 4 ist während dieses Vorgangs über ein Vakuumpumpsystem 10 evakuiert. Anstelle des Vakuums kann auch ein reaktives Gas, wie etwa Sauerstoff, Stickstoff, ein kohlenstoffhaltigen Trägergas, deren Mischungen oder ein inertes Gas in die Vakuumkammer 4 eingebracht werden, wodurch sich bei Vorliegen eines reaktiven Gases eine entsprechende chemische Reaktion mit dem Targetdampf einstellt und das Reaktionsprodukt sich niederschlägt.

Vorteilhafterweise kann ein ND:YAG-Laser als Laserlichtquelle Verwendung finden, der hinsichtlich Pulsspitzenleistung, Pulsdauer und Wellenlänge für diesen Zweck sehr gut geeignet ist. Einige typische Strahlkennwerte dieses Lasers sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Der Laser kann mit elektrooptischem Q-Switch betrieben werden, mit dem Pulsdauern von 8 ns erreicht werden. Zusätzlich ist im modengekoppelten Betrieb eine Verkürzung der Pulsdauer in den Picosekundenbereich bei hoher Pulsleistung möglich. Aufgrund der hohen Pulsleistungen weist bereits der unfokussierte Strahl eine hohe Leistungsdichte auf, was die Verwendung hochwertiger beschichteter Optiken im Strahlführungssystem notwendig macht. Die Einkopplung des Laserstrahls in die Vakuumkammer erfolgt über eine Fokussierlinse 9, wobei vorteilhafterweise die Linse 9 in der Wand der Vakuumkammer dichtend angeordnet ist. Dabei kann die plane Fläche einer verwendeten plankonvexen Linse als Dichtfläche genutzt werden. Auch die Verwendung eines planparallelen Fensters ist möglich. Eine Beschichtung der optischen Elemente wird durch den Einbau einer Blende 11 im Strahlengang zwischen Linse (bzw. Fenster) und dem Target verhindert.

Als Targets werden Zylinder oder Scheiben mit einem maximalen Durchmesser von 50 mm verwendet. Das Target wird relativ zum Laserstrahl gedreht, sodaß sich während des Beschichtungsversuches ein Erosionsgraben ausbildet. Der Auftreffwinkel zwischen Laserstrahl und Targetoberflächennormale ist zwischen 30° und 90° wählbar. Der Abstand zwischen dem Target und dem Substrat ist von diesem Winkel abhängig, kann aber grundsätzlich zwischen 20 und 100 mm eingestellt werden. Target und Substrat sind in die Vakuumkammer so integriert, daß Linsenbrennweiten von ca. 300 bis 600 mm möglich sind.

Laser 1, Strahlführungssystem 3 und Fokussieroptik 9 sind derart aufeinander abgestimmt, daß ein möglichst großer Parameterbereich überstrichen werden kann. Höchste Flexibilität hinsichtlich Pulsspitzenleistung, Pulsdauer und Wellenlänge wurde mit einem Nd:YAG-Laser mit elektrooptischem Q-switch mit der Möglichkeit zu Mode Locking und Frequenzvervielfachung erreicht. Einige typische Strahlkennwerte eines solchen Lasers sind in Tab.2 zusammengefaßt. Bei Betrieb des Lasers mit elektrooptischem Q-switch sind Pulsdauern von 8 ns erreichbar. Zusätzlich ist im modengekoppelten Betrieb eine Verkürzung der Pulsdauer auf 30, 100 und 200 ps bei hoher Pulsleistung möglich. Besonderer Wert wird auf die erzielbare Leistungsdichte gelegt. Durch Wahl des Lasers 1, der Strahlführung 3 und der Fokussieroptik 9 sind Leistungsdichten von 10^{10} W/cm² erzielbar, in Einzelfällen kann die maximale Leistungsdichte nahe an 10^{11} W/cm² heranreichen.

Der Beschichtungsvorgang erfolgt in einem zylindrischen Rezipienten 4, an den der Vakuumpumpstand 10 bestehend aus einer Öldiffusionspumpe und einer Rotationspumpe angeflanscht ist. Auch andere Pumpsysteme sind verwendbar. Weiters ist ein Gaseinlaßsystem installiert, das einen stabil einstellbaren Rezipientendruck zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ mbar und $5 \cdot 10^{-2}$ mbar gewährleistet. Als Gase können sowohl Reaktiv- als auch Inertgase verwendet werden.

Mit der dargestellten Vorrichtung können ausgehend von metallischen Targets sowohl metallische Schichten in einem nichtreaktiven Prozeß als auch Verbindungsschichten in einem reaktiven Prozeß hergestellt werden.

Bei einer vorwiegend reaktiv hergestellten Schicht im System Titan-Stickstoff dient ein Zylinder 5 aus reinem Titan, der relativ zum Laserstrahl gedreht wird, als Target. Vor der eigentlichen Beschichtung wird der Rezipient auf einen Druck von kleiner $2 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert, dann wird die Ätzbeschichtung aufgebracht. Anschließend erfolgt das Fluten mit dem Reaktivgas Stickstoff. Nach Erreichen des vorgewählten Partialdruckes Stickstoff erfolgt der Start des Beschichtungslaufes, der typisch zwischen 30 und 60 min dauert.

Die reaktive Versuchsführung stellt hohe Anforderungen an die Anlagenstabilität, da Änderungen im Verhältnis der auftretenden Titanatome und Stickstoffatome auch Änderungen in der Schichtzusammensetzung und im Schichtaufbau zur Folge haben. Aus diesem Grunde wird die Stabilität des Lasers während der Beschichtungsläufe laufend kontrolliert und bei Bedarf nachgeregelt. Der Laser ist frequenzvervielfacht, im speziellen Fall frequenzverdoppelt, d.h. bei einer Wellenlänge von 532 nm betrieben. Unter diesen Bedingungen beträgt die Pulsenergie 550 mJ bei einer Pulsdauer von 8 ns. Durch Ausmessen der Breite des Erosionsgrabens wurde für die Versuche der Fokusbereich ermittelt. Fig. 6 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Erosionsgrabens, der Fokusbereich beträgt etwa 400 µm. Die Leistungsdichte beträgt daher bei Titan-Stickstoff ungefähr $5 \cdot 10^{10}$ W/cm².

Durch rasterelektronenmikroskopische Schichtuntersuchungen, die in Fig. 7 zu sehen sind, konnte nachgewiesen werden, daß bei Leistungsdichten von größer als 10^{10} W/cm² nur sehr vereinzelt Tröpfchenbildung auftritt. Es sind nur einige wenige Droplets in der Größe von einigen µm zu festzustellen.

Für das System Titan-Stickstoff wurden zahlreiche Beschichtungsversuche durchgeführt, wobei sich das Substrat auf Raumtemperatur befand. Bei gleichbleibenden Laserparametern erfolgte eine Variation des Stickstoffpartialdruckes. Die Schichten änderten dabei mit zunehmendem Stickstoffpartialdruck ihre Farbe von einem metallischen Grau bis hin zu einem Goldton, was bereits auf die Bildung von Titanitrid hindeutet. An der kontinuierlichen Änderung der Schichtfarbe bei Beschichtungsversuchen mit zunehmendem Stickstoffpartialdruck zeigt sich die hohe Stabilität des Beschichtungssystems, die auch durch Schichtwiederholungen bestätigt wurde.

Bei einer durchgeführten Beschichtungsserie wurden zur Bestimmung des Schichtgitters Röntgenfeinstrukturuntersuchungen vorgenommen. Trotz der tiefen Beschichtungstemperatur konnte ein kristalliner Aufbau der Schichten nachgewiesen werden, die Stickstoffatmosphäre hat zur Bildung einer TiN-Schicht geführt. Fig. 8 zeigt den Vergleich des Röntgenspektrums der erfindungsgemäß hergestellten Titanitrid-Schicht mit den Linien des TiN-Standards. Dabei zeigt sich eine leichte Linienverschiebung und eine ausgeprägte (111)-Textur der Schicht.

Zur Beurteilung des Schichtgefüges wurden beschichtete Glassubstrate gebrochen und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche der Schicht ist in Fig. 9 dargestellt. Die Schicht zeigt sich dabei als homogener Überzug auf dem Glassubstrat, Tröpfchen konnten nicht gefunden werden. Die Struktur der Bruchfläche von Schicht und Glassubstrat unterscheidet sich nur wenig, die Schicht verhält sich also bruchamorph, was auf ein sehr feines Schichtgefüge hinweist, das aufgrund der niedrigen Beschichtungstemperatur auch zu erwarten ist.

Das Targetmaterial kann metallisch, z.B. Titan, Eisen, Chrom, Silizium, Zirkon, oder nichtmetallisch, z.B. Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Lanthanhexaborid, sein.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren zeichnet sich durch eine sehr hohe Flexibilität hinsichtlich möglicher Schichtsysteme aus. Durch die prozeßbedingte hohe kinetische Energie und starke Aktivierung des Dampfstromes eignet sich das Verfahren auch zur Beschichtung bei relativ niedrigen Temperaturen.

Im folgenden sind verschiedene Ausführungsbeispiele von erfindungsgemäß hergestellten Haft- bzw. Aktivierungsschichten mit ihren Verfahrensparametern angegeben.

Tabelle 1

Typische Strahlkennwerte für gepulste Laser					
Lasertyp	Bemerkung	Pulsleistung [MW]	Pulsdauer [ns]	mittlere Leistung [W]	Wellenlänge [nm]
Excimer	ArF, KrF, XeCl	~20-50	~10-40	~20-500 ¹⁾	~193-308
Nd:YAG	EO Q-switch Mode locking	~20-150 ²⁾ ~50-600 ²⁾	~5-10 ~0,03-0,2	~2-50 ²⁾ ~0,05-1,0 ²⁾	1064, 532 355, 266 ³⁾
TEA-CO ₂	-	~10-30	Spike ~ 100 Tail ~ 2000	~ 200-2000	~ 10600

¹⁾ abhängig vom verwendeten Lasergas

²⁾ abhängig von Pulsdauer und Wellenlänge

³⁾ Grundwelle und Harmonische

Tabelle 2

5	Strahlendaten des installierten Lasers			
	Wellenlänge [nm]	Pulsdauer [ns]	Pulsenergie [mJ]	Pulsleistung [MW]
	1064	8	1100	140
	532	8	550	70
10	355	8	250	30
	266	8	80	10
	1064	0,1	60	600
	532	0,1	30	300
15	355	0,1	15	150
	266	0,1	5	50

20 Beispiele:

1. Aktivierungsschicht für die Beschichtung von Kunststoffolien

25 Die Haftfähigkeit von SiO_2 bzw. Al_2O_3 -Aufdampfschichten (thermische Verdampfung, Laserstrahlverdampfung, Elektronenstrahlverdampfung) auf Kunststoffolien lassen sich durch erfindungsgemäße PLD-Aktivierungsschichten in einer Dicke von mehreren Atomlagen deutlich verbessern. Als geeignet haben sich insbesondere Aktivierungsschichten aus Silizium, Aluminium, sowie Silizium- und Aluminiumoxid erwiesen.

Günstige Abscheidebedingungen für eine solche Aktivierungsschicht sind:

30 Nicht reaktiver Prozeß: Rezipientendruck $p = 10^{-5}$ mbar bis 10^{-3} mbar

Reaktiver Prozeß: Rezipientendruck $p = 10^{-3}$ mbar bis 10^{-2} mbar

Dicke der Aktivierungsschicht: 5 bis 100 Atomlagen

Laserstrahlung: Nd:YAG frequenzverdoppelt

Pulsdauer: 7 bis 8 ns

35 Leistungsdichte am Substrat: $5 \cdot 10^9$ bis $7 \cdot 10^9$ W/cm²

Laserpulsrate: 10 Hz

Beschichtungsrate: 0,1 bis 1 Atomlage/Laser-Puls

2. Aktivierungsschichten für die Beschichtung von Glas mit Hartstoffschichten bei tiefen Temperaturen

40 Die Schichthaftung auf Glas läßt sich durch erfindungsgemäße Zwischenschichten so weit erhöhen, daß sehr gut haftende Hartstoffschichten bei Raumtemperatur erzeugt werden können. Die Haftung ist dabei so stark, daß es bei großen Schichtdicken nicht zu einer Ablösung der Schicht an der Grenzfläche sondern zu einem Ausbrechen des Glassubstrates kommt. Das Ausbrechen des Glases läßt sich durch Aufbringen dickerer metallischer Zwischenschichten vermeiden, die nicht nur eine Haftverbesserung sondern auch eine

45 Spannungsreduktion im Glassubstrat infolge plastischer Anpassung bewirken.

Für die Beschichtung von Glas mit Titanitrid haben sich folgende Verfahrensvarianten als besonders geeignet erwiesen:

- Aktivierungsschicht aus Titan + metallische Zwischenschicht aus Titan + Titanitrid-Sputterschicht
- Aktivierungsschicht aus Titan + metallische Aufdampfschicht aus Titan (thermischer Verdampfer) + Titanitrid-Sputterschicht

50 Günstige Abscheidebedingungen für eine Aktivierungsschicht aus Titan sind:

Vorbehandlung: Reinigung im Ultraschallbad (Alkohol, Aceton) und Trocknung

Rezipientendruck $p: 10^{-5}$ mbar bis 10^{-3} mbar

55 Substrattemperatur: Raumtemperatur oder darüber

Dicke der Aktivierungsschicht: 1 bis 500 Atomlagen

Laserstrahlung: Nd:YAG- frequenzverdoppelt

Pulsdauer: 7 bis 8 ns

Leistungsdichte am Substrat: $7 \cdot 10^9$ bis 10^{10} W/cm²

Laserpulsrate: 10Hz

Beschichtungsrate: 0,1 bis 1 Atomlage/Puls

3. Aktivierungsschichten für die Elektronenstrahlbeschichtung von Stahlband mit Zink- und Zinklegierungsschichten sowie mit Multilayerschichten bei tiefen Temperaturen

Um gut haftende Elektronenstrahlaufdampfschichten auf Stahlband zu realisieren, sind zur Aktivierung der Oberfläche im allgemeinen Beschichtungstemperaturen von 400 °C bis 600 °C notwendig. Durch Aufbringen einer erfindungsgemäßen Aktivierungsschicht lassen sich auch bei niedrigen Temperaturen bis Raumtemperatur gut haftende Elektronenstrahlaufdampfschichten erzeugen. Als günstig haben sich Aktivierungsschichten aus Eisen, Titan oder Chrom herausgestellt.

Günstige Abscheidebedingungen für die Aktivierungsschicht aus Eisen, Titan oder Chrom sind:

Vorbehandlung: chemische Reinigung, Beizen, Neutralisieren, Trocknung

Rezipientendruck p : 10^{-5} mbar bis 10^{-3} mbar

Substrattemperatur: Raumtemperatur oder darüber

Dicke der Aktivierungsschicht: 2 bis 10 Atomlagen

Laserstrahlung: Nd:YAG- frequenzverdoppelt

Pulsdauer: 7 bis 8 ns

Leistungsdichte am Substrat: $8 \cdot 10^9$ bis $2 \cdot 10^{10}$ W/cm²

Laserpulsrate: 10 Hz

Beschichtungsrate: 0,1 bis 1 Atomlage/Puls

4. Aktivierungsschichten für die Hartstoffbeschichtung von Dauerformen aus Warmarbeitsstahl

Die Lebensdauer von Dauerformen (Druckgußformen, Niederdruck-Kokillenguß o.ä.) läßt sich durch Aufbringen dünner Schichten deutlich erhöhen. Durch Anwendung von erfindungsgemäßen Aktivierungsschichten lassen sich gut haftende Hartstoffschichten bei extrem niedrigen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 200 °C abscheiden. Als besonders vorteilhaft hat sich die Beschichtung mit Titanborid und mit Titankarbonitrid erwiesen. Als Haftschrift hat sich Titan hervorragend geeignet. Die Hartstoffschichten lassen sich besonders günstig durch Sputtern herstellen. Als günstig für die Schichteigenschaften hat sich erwiesen, dem eigentlichen Beschichtungsteilchenstrom einen hochenergetischen Teilchenstrom zu überlagern, um die Schichtstruktur zu verbessern.

Günstige Abscheidebedingungen für die Aktivierungsschicht aus Titan sind:

Vorbehandlung: Entfetten im Ultraschallbad, Trocknung

Rezipientendruck p : 10^{-5} mbar bis 10^{-3} mbar

Substrattemperatur: Raumtemperatur oder darüber

Dicke der Aktivierungsschicht: 2 bis 10 Atomlagen

Laserstrahlung: Nd:YAG- frequenzverdoppelt

Pulsdauer: 7 bis 8 ns

Leistungsdichte am Substrat: $8 \cdot 10^9$ bis $2 \cdot 10^{10}$ W/cm²

Laserpulsrate: 10 Hz

Beschichtungsrate: 0,1 bis 1 Atomlage/Puls

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung der Oberfläche eines Substrats in Vakuum- bzw. reaktiver Gas-Atmosphäre, wobei die Substratoberfläche in einem ersten Schritt zur besseren Haftung der aufzubringenden Schicht, z.B. durch ein Beschichtungsätzen, behandelt wird und dann in einem zweiten Schritt eine Schicht eines Materials, z.B. durch Aufdampfen oder Sputtern, auf die behandelte Oberfläche aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß im ersten Schritt in an sich bekannter Weise durch einen hochenergetischen, ionisierten Teilchenstrom eine Ein- oder Mehratomlagenschicht auf die Substratoberfläche aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Substrat z.B. durch Waschen, Beizen, Neutralisieren o.ä. vorgereinigt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ein- oder Mehratomlagenschicht am selben Ort aufgebracht wird wie die Materialschicht.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ein- oder Mehratomlagen-
schicht an einem anderen Ort aufgebracht wird wie die Materialschicht.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die im ersten Schritt hergestellte
5 Haftschrift aus einem artgleichen oder artfremden Material wie die im zweiten Schritt aufgebraute
Schicht besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß im zweiten Schritt die Material-
schicht durch einen hochenergetischen und/oder stark ionisierten Teilchenstrom aufgebracht wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß im zweiten Schritt die Material-
schicht durch einen niederenergetischen und/oder gering bzw. nicht ionisierten Teilchenstrom aufge-
bracht wird, dem gegebenenfalls ein hochenergetischer Teilchenstrom überlagert wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der hochener-
getische, ionisierte Teilchenstrom durch die Wechselwirkung einer gepulsten Laserstrahlung mit der
Oberfläche eines Targetmaterials erzeugt wird.
- 20 9. Vorrichtung zur Beschichtung von Oberflächen nach Anspruch 1 bis 8, wobei die zu beschichtende
Oberfläche in einer Vakuumkammer (4) z.B. einer Bedampfungs- oder Sputtereinrichtung angeordnet
ist, wobei ein Laserstrahl (2) eines, vorzugsweise gepulsten, Lasers (1) zur Erzeugung eines hochener-
getischen ionisierten Teilchenstromes auf ein Targetmaterial (5) gerichtet ist, sodaß die entstehende
Dampfrolke (6) sich auf der Substratoberfläche (7) niederschlägt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die
25 Leistungsdichte des, vorzugsweise gepulsten Lasers (1) in einem Bereich von 10^6 W/cm² bis 10^{12}
W/cm² liegt.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Laserstrahl durch eine optische
Linse (9) fokussiert ist.
- 30 11. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Linse (9) dichtend in der Wand der
Vakuumkammer (4) angeordnet ist.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der gepulste Laser
(1), z.B. ein Nd:YAG-Laser, ein Excimer-Laser, ein TEA-CO₂-Laser oder ein Kupferdampf-Laser ist.
- 35 13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Pulsdauer des
Lasers (1) in einem Bereich von 10^{-11} s bis 10^{-3} s liegt.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Pulsdauer des
40 Lasers (1) in einem Bereich von 10^{-10} s bis 10^{-7} s liegt.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Leistungsdichte
des gepulsten Lasers (1) in einem Bereich von 10^9 W/cm² bis 10^{11} W/cm² beträgt.
- 45 16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Targetmaterial
(5) zylinder- oder scheibenförmig ausgebildet ist.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Targetmaterial
(5) durch Abrastern mittels einer bewegbaren Spiegeloptik erodierbar ist.
- 50 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Auftreffwinkel
zwischen Laserstrahl (2) und Targetoberflächenormale (5) in einem Bereich von 30° bis 90° liegt.
19. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 9 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die
55 Linsenbrennweite der Fokussierlinse (9) in einem Bereich von 300 mm bis 1000 mm liegt.
20. Vorrichtung nach einem vorhergehenden Ansprüche 9 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß im
Strahlengang zwischen der Fokussierlinse (9) und dem Targetmaterial (5) eine Blende (11) angeordnet

ist.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vakuumkammer
ein zylindrischer oder kubischer Rezipient (4) ist und der Rezipientendruck in einem Bereich zwischen
5 $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und $5 \cdot 10^{-2}$ mbar liegt.
22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Targetmaterial
metallisch, z.B. Titan, Eisen, Chrom, Silizium, Zirkon, oder nichtmetallisch, z.B. Aluminiumoxid, Zirkon-
oxid, Lanthanhexaborid, ist. ist.
- 10 23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß das reaktive Gas aus
Stickstoff, Sauerstoff, einem kohlenstoffhaltigen Trägergas oder deren Mischungen gebildet ist.
- 15 24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Laserstrahl (2)
zur Anpassung der Absorption am Target und der Wechselwirkung mit dem absorbierenden Dampf vor
seinem Auftreffen auf das Targetmaterial durch eine Frequenzvervielfachungs-Einrichtung geführt ist.

Hiezu 9 Blatt Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

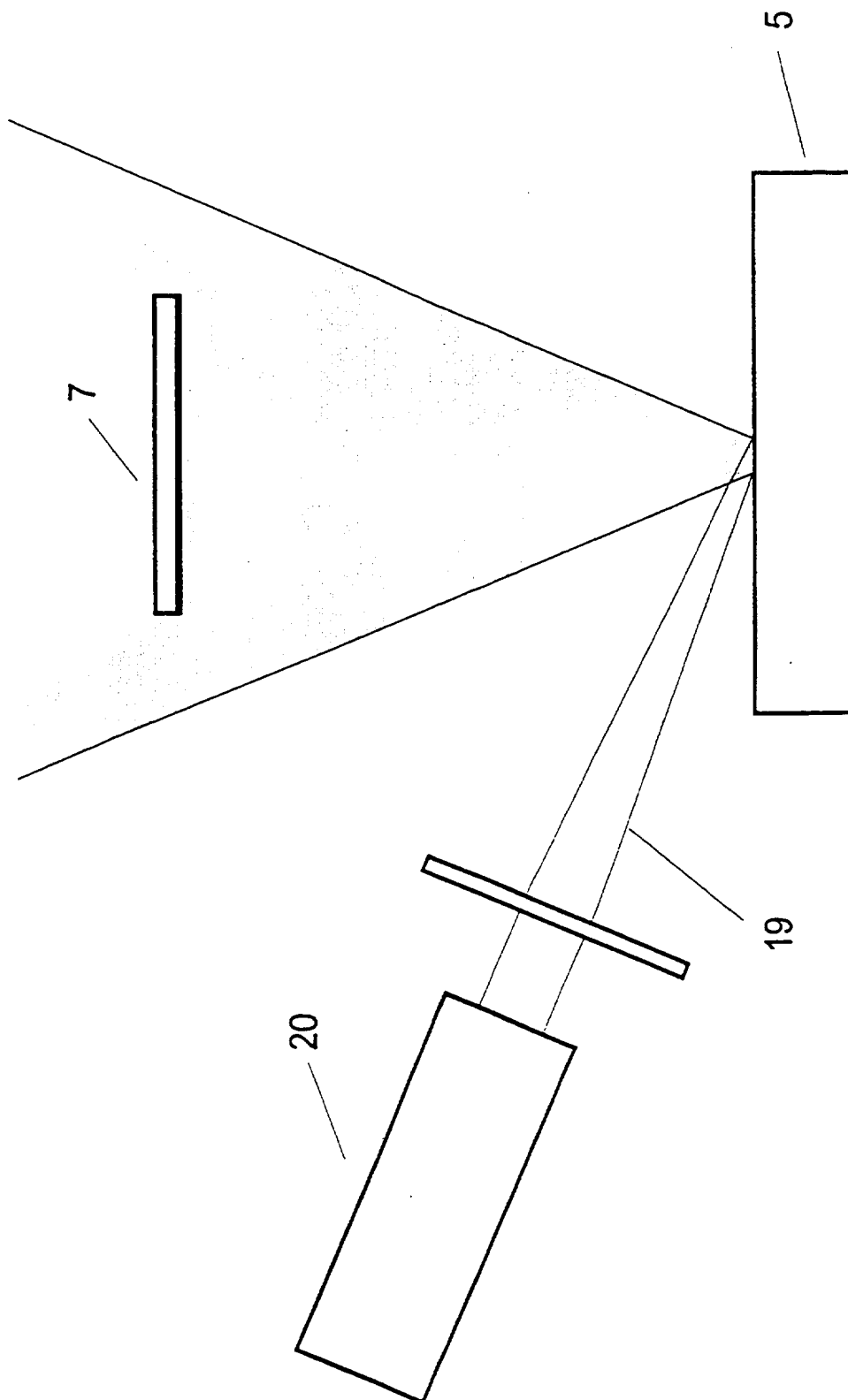


Fig. 1

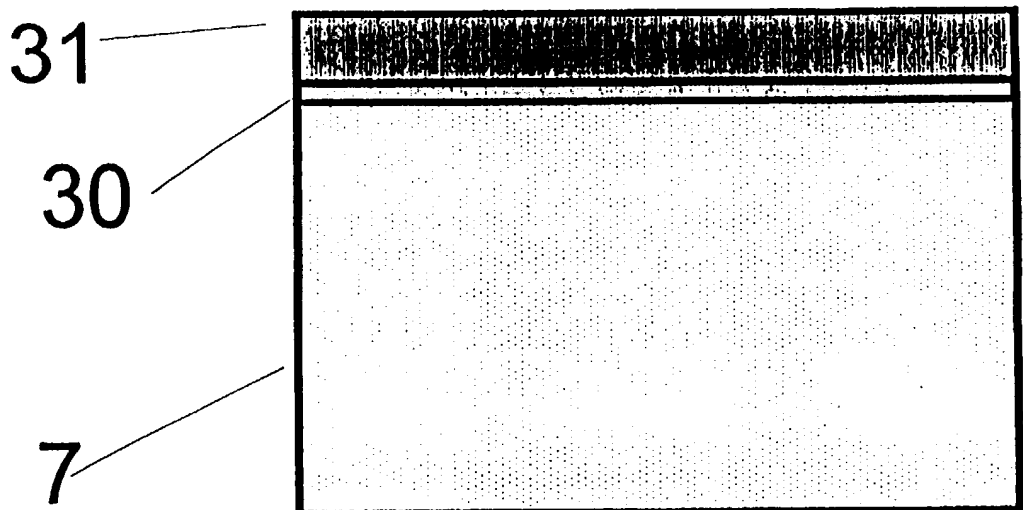


Fig. 2

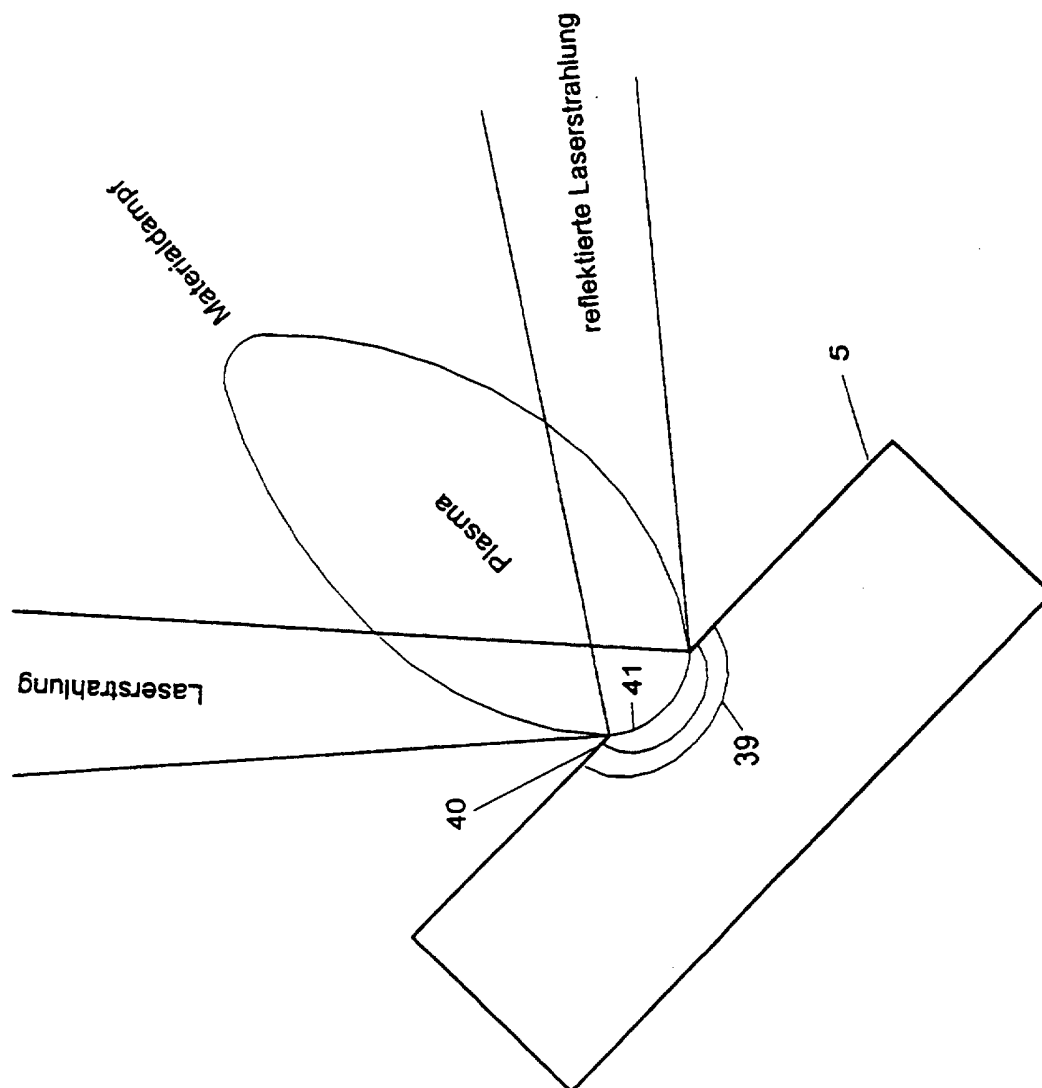


Fig. 3

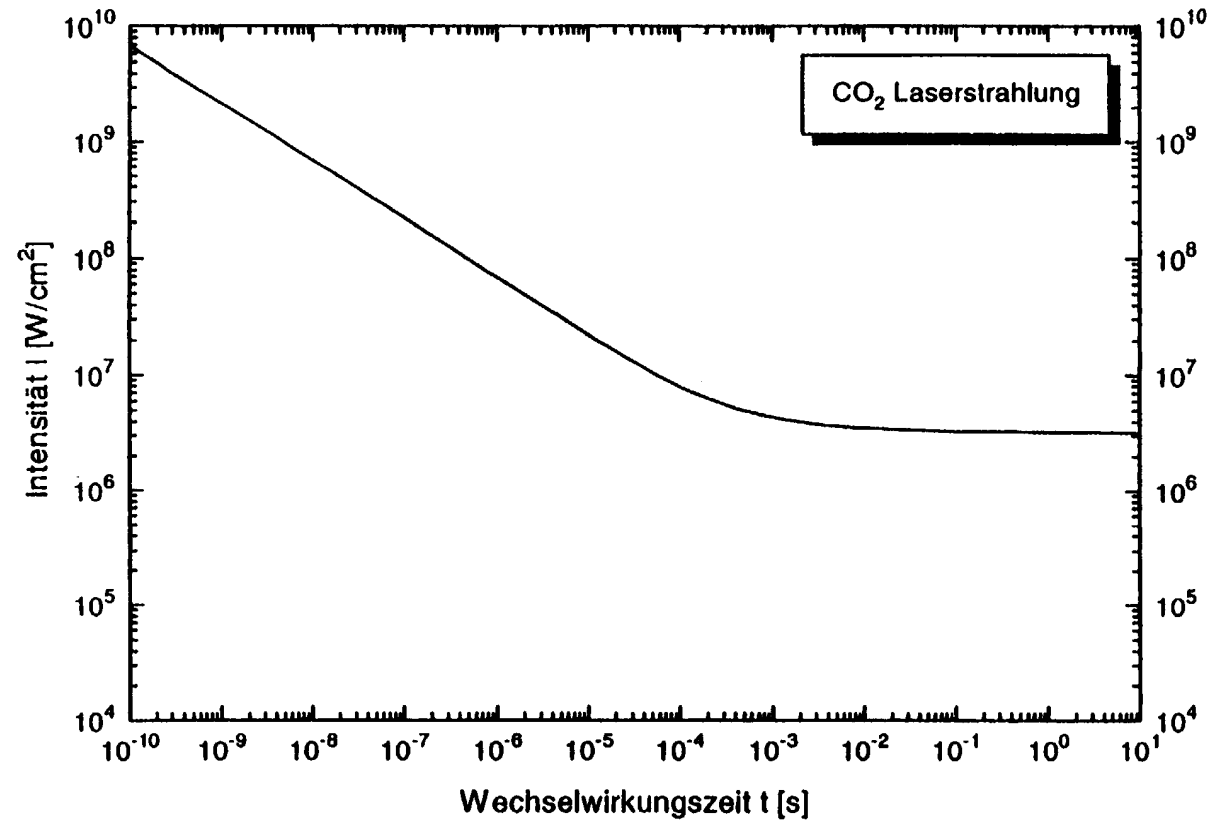


Fig. 4

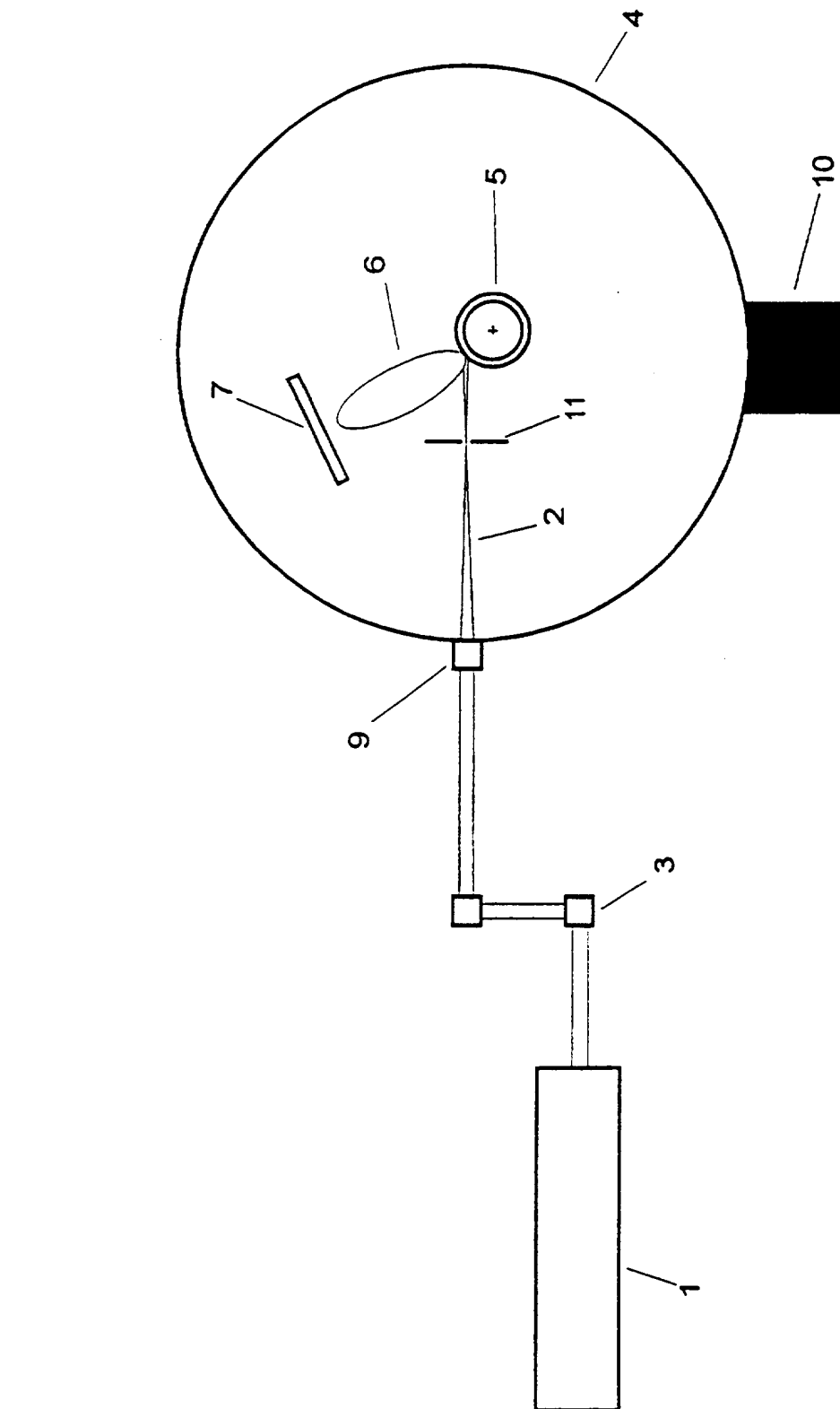
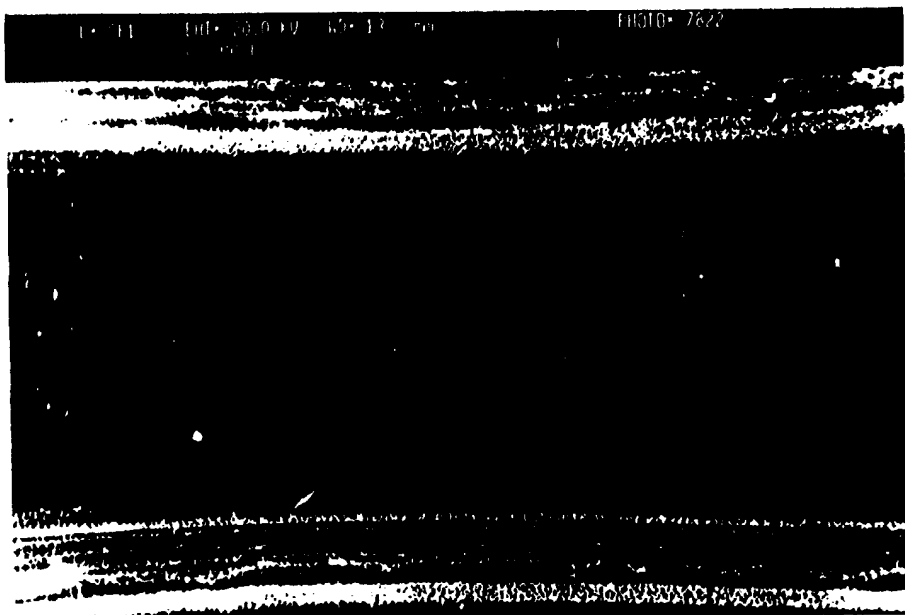
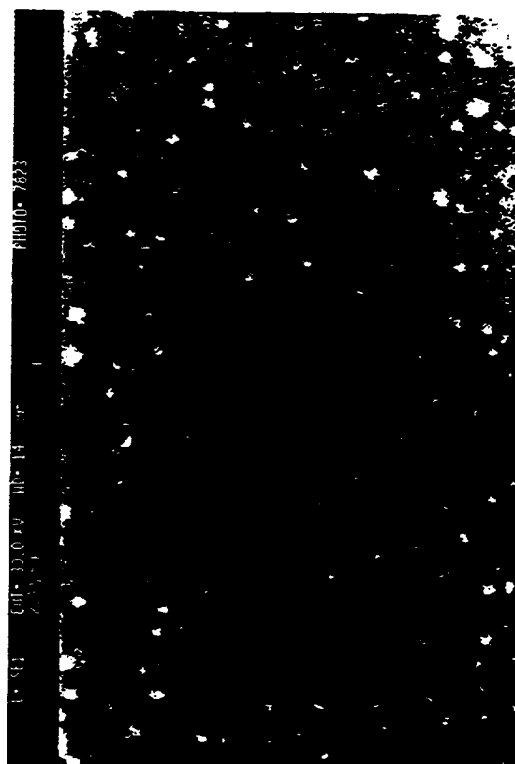


Fig. 5

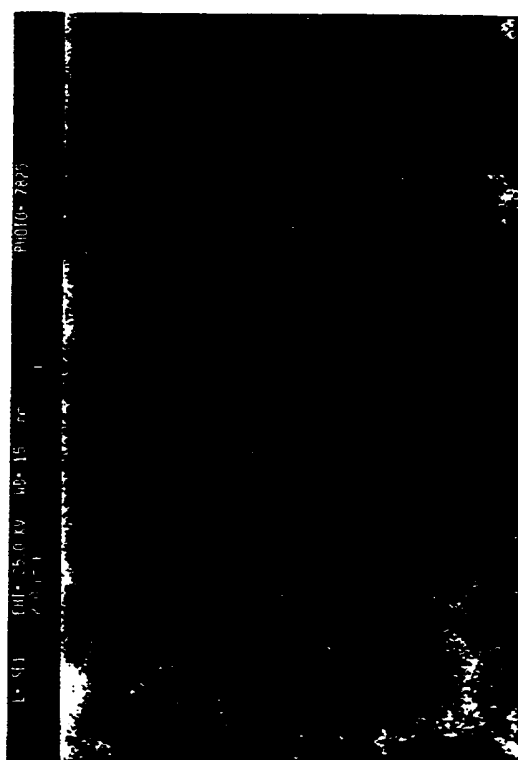


Erosionsgraben

Fig. 6

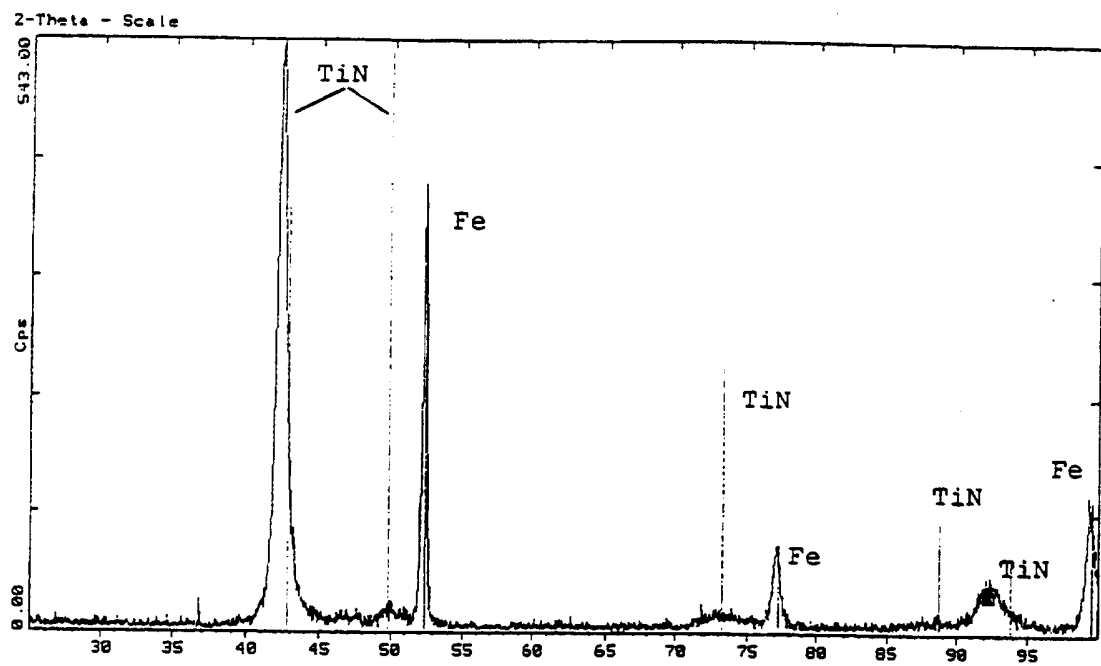


(c)

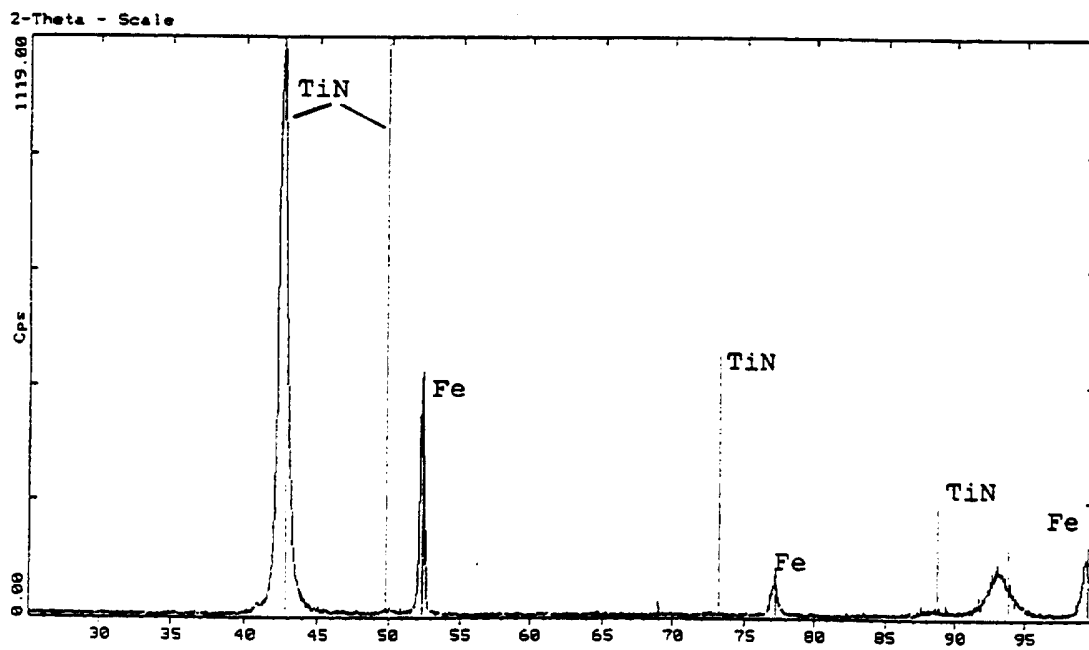


(ii)

Fig. 7



a)



b)

Fig. 8

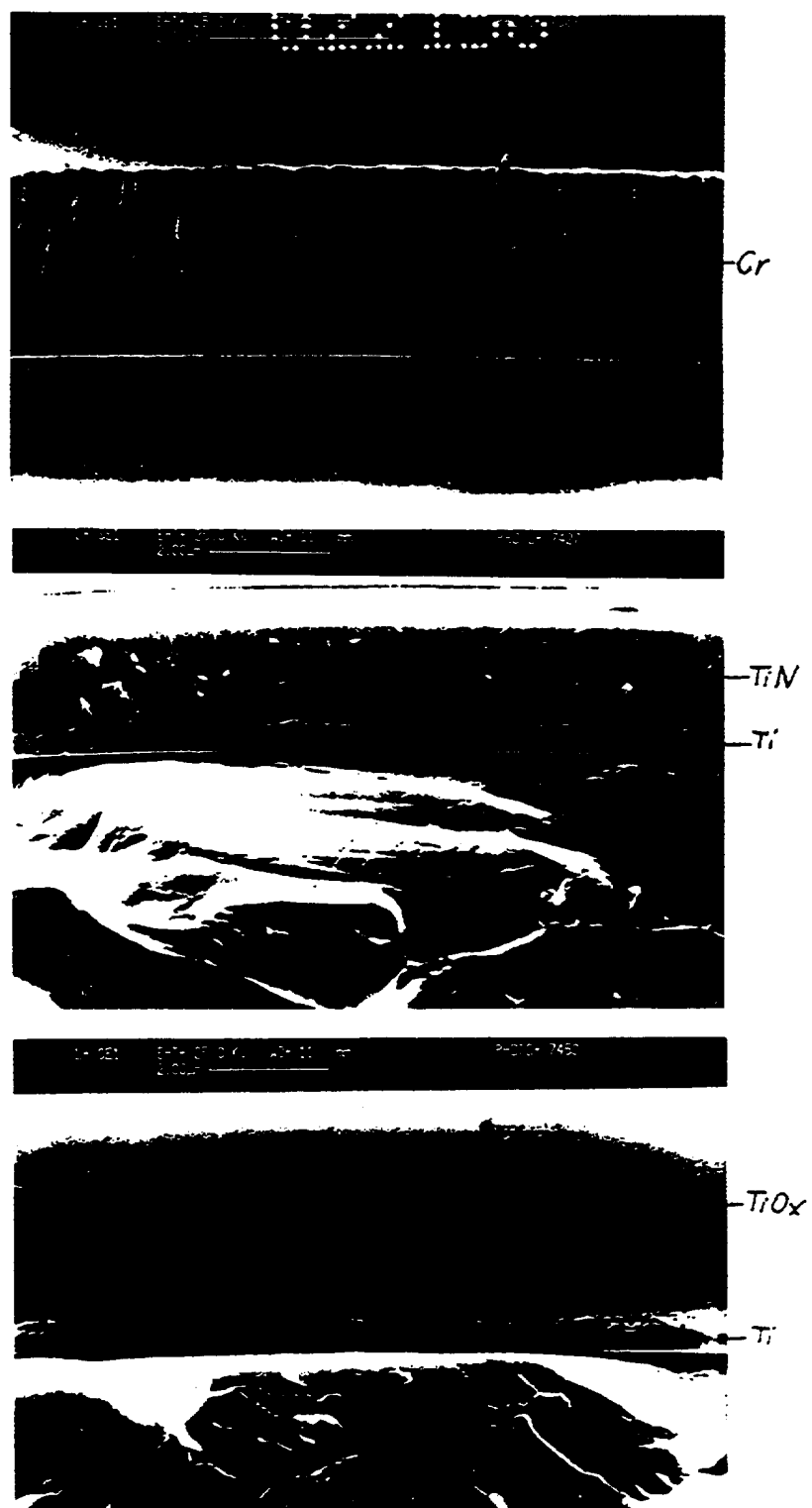


Fig. 9