

Innenbeschichtungsverfahren für feine Sacklochgeometrien mit Hilfe des Hohlkathodeneffekts

Von der Fakultät Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.- Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Daniela Hoffmann
aus Lahti

| | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| Hauptberichter: | Priv.-Doz. Dr.-Ing. Georg Herdrich |
| Mitberichter: | Prof. Dr. Thomas Hirth |
| Mitberichter: | Prof. Dr.-Ing. Stefanos Fasoulas |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 28.07.2016 |

Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart

2016

für meine Liebsten

„Das was du heute denkst, wirst du morgen sein“ - *Buddha*

Vorwort

Diese Dissertation entstand in der Robert Bosch GmbH, Produktbereich Sondermaschinen und Anlagenbau, Abteilung Plasmatechnik in Stuttgart-Feuerbach. Diese Dissertation knüpft an eine vorangehende Dissertation von Christian Wachtendorf im Geschäftsbereich Corporate Research der Robert Bosch GmbH, Abteilung Plasmatechnik, an. Er befasste sich mit der DLC-Beschichtung von durchgängigen, rechteckigen Löchern im Millimeterbereich. Der Prozess sollte im nächsten Schritt an Sacklöcher angepasst, ein Prozess definiert und ein Anlagenkonzept erarbeitet werden.

In den drei Jahren, in denen ich bei Bosch war, sammelte ich sämtliche Daten und stellte einen Prozess ein. Die Dissertation begann ich erst gegen Ende der Zeit zu schreiben. Die Fertigstellung der Dissertation, die Anfertigung von drei Veröffentlichungen und die Analyse der Ergebnisse der Funktionsschicht erfolgten im Nachgang neben Arbeit und Familie. Zwei der Veröffentlichungen wurden eingereicht und bislang nur die erste davon veröffentlicht.

Die Betreuung dieser Dissertation auf Seiten von Bosch wurde von Dr. Matthias Müller übernommen. Er hatte immer ein offenes Ohr für mich, bereicherte mich mit Ideen, wenn mir selber welche fehlten und lockerte jede angespannte Situation mit seinem Humor auf. Die Dissertation und die im Nachgang angefertigten Veröffentlichungen konnten kaum einen kritischeren Leser haben. Dafür danke ich ihm.

Mein universitärer Betreuer, Priv.-Doz. Dr.-Ing Georg Herdrich vom Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart, unterstützte mich während der Zeit bei Bosch und besonders während der Zeit danach, in der die Veröffentlichungen entstanden und die Dissertation geschrieben wurde. Vor allem trug er durch gezielte Anregungen dazu bei der Dissertation einen wissenschaftlich anspruchsvollen Rahmen zu geben. Er leitete während der aktiven Phase bei Bosch die Zusammenarbeit mit Dr.-Ing. Dejan Petkow ein, der mit mir zusammen DSMC-Simulationen aufsetzte, mit denen ich eigenständig arbeiten konnte. Außerdem bekam ich durch ihn den Kontakt zu Dr.-Ing. Sebastian Lein, welcher Fachmann für spektroskopische Untersuchungen ist und diese zusammen mit mir durchführte. Ich möchte ihm für alles danken und ihm sagen, ich kann mir keinen besseren Doktorvater vorstellen.

Auch meinen Mitberichtern, Herrn Prof. Dr. Thomas Hirth und Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefanos Fasoulas, möchte ich einen herzlichen Dank aussprechen. Ihre Korrekturen waren wertvoll und kritisch. Auch wenn es in Summe sehr viele waren und ich zunächst nur die wichtigsten berücksichtigen wollte, am Ende habe ich doch alles umgesetzt und auch die Struktur des Dokuments verändert. Dadurch kann ich die Dissertation in einem Zustand veröffentlichen, mit dem ich überaus zufrieden bin.

Ein weiterer großer Dank gilt Dr.-Ing. Dejan Petkow, der damals am Institut für Raumfahrtantriebe ein Fachmann für DSMC-Simulationen war. Neben den bereits erwähnten DSMC-Simulationen, die er mit mir aufsetzte, ist er Co-Autor der entstan-

denen Veröffentlichungen und leistete auch über das Simulations-Thema hinaus wertvolle Beiträge, vor allem bei den Veröffentlichungen.

Auch Herrn Dr.-Ing. Stefan Lein möchte ich gezielt danken. Er half mir, an meiner Anlage spektroskopische Untersuchungen an einer Reihe von Plasmaprozessen in der Sackloch-Hohlkathode durchzuführen und wertete die Spektren aus.

Meinen Eltern, Jürgen Hoffmann und Evi Penttinen-Hoffmann, gilt der fundamentalste Dank, denn sie ermöglichten mir zu lernen, was meinen Interessen entsprach, und unterstützten mich in jeder Sekunde meines Lebens. Von beiden habe ich technisches und handwerkliches Verständnis erhalten und die Vision, dass mir alle Möglichkeiten offen stehen. Danke euch!

Ich danke zudem meinem langjährigen Lebensgefährten und Vater meines Sohnes, Patrick-Dennis Lindner, der mich unterstützte und immer Verständnis hatte, wenn ich meine Freizeit für die Erstellung der Dissertation und der Veröffentlichungen opferte. Außerdem drängte er mich nicht aufzugeben, als mich Rückschläge während der Veröffentlichungsphase ereilten. Auch heute treibt er mich, wenn es notwendig ist, an. Dafür danke ich Dir!

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-------------|
| Kurzfassung | ix |
| Abstract | xi |
| Nomenklatur | xiii |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Überblick | 1 |
| 1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise dieser Arbeit | 3 |
| 2 Grundlagen | 7 |
| 2.1 Plasmagrundlagen | 7 |
| 2.1.1 Ionisationsprozesse | 7 |
| 2.1.2 Kapazitive Entladungen | 9 |
| 2.1.3 Charakterisierende Größen von Plasmen | 14 |
| 2.1.4 Zuordnung von Plasmen | 22 |
| 2.1.5 Gaskinetik | 23 |
| 2.1.6 Partikelsimulation mit DSMC | 31 |
| 2.2 Plasmaerzeugung mit einer Hohlkathode | 32 |
| 2.2.1 Der Hohlkathodeneffekt | 33 |
| 2.2.2 Paschengesetz und Ähnlichkeitsbeziehungen in Hohlkathoden | 36 |
| 2.2.3 Die HF-Hohlkathode als reaktive Plasmaquelle | 37 |
| 2.2.4 Die Mikrohohlkathode | 38 |
| 2.3 Diamantartige Kohlenstoffschichten | 39 |
| 2.3.1 Diamantartiger Kohlenstoff | 40 |
| 2.3.2 Schichtwachstum und -härte | 43 |
| 2.3.3 Härte und Verschleißbeständigkeit | 47 |
| 3 Aufbau und Durchführung | 51 |
| 3.1 Plasma- und Beschichtungsversuche | 51 |
| 3.1.1 Aufbau | 51 |
| 3.1.2 Mess- und Prüfmethode | 53 |
| 3.1.2.1 Messmethoden | 53 |
| 3.1.2.2 Methoden zur Schichtprüfung | 58 |
| 3.1.3 Durchführung | 60 |
| 3.1.3.1 Ermittlung der Zündeigenschaften | 61 |
| 3.1.3.2 Erzeugung der Strom-Spannungs-Charakteristiken | 61 |
| 3.1.3.3 Optimierung des Ätzschrittes | 61 |
| 3.1.3.4 Optimierung der Haftschiicht | 62 |
| 3.1.3.5 Optimierung der Funktionsschiicht | 63 |
| 3.2 Partikelsimulation | 64 |
| 3.2.1 Aufbau | 64 |
| 3.2.2 Durchführung | 65 |
| 3.2.2.1 Verifikation der Datenbasis | 66 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4 | <i>Ergebnisse der Prozessentwicklung</i> | 69 |
| 4.1 | Verifizierung der Simulationen | 69 |
| 4.1.1 | Strömungsdichte | 69 |
| 4.1.2 | Transsonische Zonen an engsten Querschnitten | 69 |
| 4.1.3 | Druckverläufe | 71 |
| 4.1.4 | Plausibilitätsprüfung der Leistungsrechnung | 73 |
| 4.2 | Charakterisierung des HC-Plasmas in der Sacklochgeometrie | 75 |
| 4.2.1 | Zündeigenschaften | 75 |
| 4.2.2 | Strom-Spannungs-Charakteristiken | 76 |
| 4.2.3 | Bezug zum Paschengesetz | 78 |
| 4.2.4 | Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen | 80 |
| 4.2.5 | Skalierung auf andere Abmaße | 81 |
| 4.2.6 | Schlussfolgerungen | 85 |
| 4.3 | Prozessoptimierung | 89 |
| 4.3.1 | Ätzschritt | 89 |
| 4.3.1.1 | Schlussfolgerungen | 94 |
| 4.3.2 | Haftschicht | 95 |
| 4.3.2.1 | Schlussfolgerungen | 98 |
| 4.3.3 | Funktionsschicht | 99 |
| 4.3.3.1 | Schichtraten- und Härteverläufe | 99 |
| 4.3.3.2 | Härte- und Verschleißbeständigkeits-Charakteristiken | 104 |
| 4.3.3.3 | Parameteroptimierung | 111 |
| 4.3.3.4 | Schlussfolgerungen | 116 |
| 5 | <i>Serientaugliches Anlagenkonzept</i> | 119 |
| 5.1 | Konzeptionelle Überlegungen | 119 |
| 5.2 | Prozessüberwachung | 121 |
| 5.2.1 | Optische Emissionsspektroskopie | 121 |
| 5.2.2 | Farbsensor-Überwachung | 123 |
| 6 | <i>Zusammenfassung</i> | 125 |
| | <i>Literaturverzeichnis</i> | 128 |
| | <i>Lebenslauf</i> | 133 |

Kurzfassung

Die Abscheidung von diamantartigen Kohlenstoffschichten in schmalen Sacklöchern mit einem Aspektverhältnis > 1 wird untersucht. Dabei dient das zu beschichtende Sackloch als Hohlkathode. Das Bauteil, welches das Sackloch enthält, wird an eine gepulste Gleichspannung angeschlossen. Das zur Plasmaerzeugung gewählte Gas ist Argon und wird dem Loch zentrisch zugeführt. Die Parameter werden so gewählt, dass ein Hohlkathodenplasma im gewünschten Modus entsteht. Tetramethylsilan und Acetylen werden dem Argonplasma in geringen Mengen zugeführt. Auf diese Weise kann das Bauteil von innen beschichtet werden.

Das Plasma wird charakterisiert und sowohl plasmaphysikalisch als auch gasdynamisch eingeordnet. Die Eigenschaften der erzeugten Funktionsschichten werden zu charakteristischen Parametern in Bezug gesetzt und ein Skalierungsgesetz der Sackloch-Hohlkathode wird mit Hilfe jener charakteristischen Parameter, die Ähnlichkeitseigenschaften bilden, definiert.

Zur experimentellen Untersuchung des reinen Argonplasmas werden Strom-Spannungs-Charakteristiken und Zündspannungen aufgezeichnet sowie Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen des Plasmas im Sackloch und axiale Ablationsprofile angefertigt. Die Entladungsmodi Glimmen und Hohlkathodenentladung werden mittels optischer Emissionsspektroskopie untersucht.

Partikelsimulationen werden mit einem DSMC (**D**irect **S**imulation **M**onte **C**arlo) Verfahren durchgeführt. Zur Bestimmung sämtlicher Einlassparameter werden fehlende Daten durch experimentelle Untersuchungen ermittelt. Bei den Daten handelt es sich um die Gastemperatur des austretenden Plasmas, den Staudruck am Sackloch-Ende und der Verlustleistung durch Erwärmung der Hohlkathoden-Halterung.

Des Weiteren werden die Simulationen verifiziert. Zum einen werden getroffene Annahmen mit den Ergebnissen abgeglichen (Strömungszustand, Schalldurchgänge und Druck) zum anderen wird eine Leistungsbilanz aufgestellt, an deren Ende die Elektronentemperatur abgeschätzt werden kann, welche zur Plausibilitätsprüfung herangezogen wird.

Die Simulationen geben Aufschluss über Druck- und Teilchenverteilung in der Sackloch-Hohlkathode. Diese Daten finden Verwendung im Skalierungsgesetz und dienen vor allem dazu, zusammen mit den Daten aus den experimentellen Untersuchungen, einen Bezug zum Paschengesetz zu erarbeiten. Die erhaltenen Paschenbeziehungen liefern eine wertvolle Datenbasis für das Gesamtverständnis der beobachteten Plasmavorgänge in der Sackloch-Hohlkathode.

Der Prozessschritt Ätzen zum Vorbereiten der Substratoberfläche wird mittels axialer Ablationsprofile optimiert. Die reaktiven Schritte Haftung und Funktion zum Auftragen der Schicht werden ebenfalls experimentell optimiert. Dazu werden die Schichtprüfverfahren Haftungseindruck, Kalottenschliff, Mikrohärtetest und Schwingverschleißtest eingesetzt. Ein weitreichendes Verständnis der Schichtbildung innerhalb solch einer Sackloch-Geometrie wird mit Hilfe der charakteristischen Größen erarbeitet.

Zuletzt wird ein grobes Konzept für ein serientaugliches Verfahren erarbeitet. Hauptaugenmerk wird hierbei auf die Möglichkeit der optischen Prozessüberwachung gelegt, da diese aufgrund der geometrischen Unzugänglichkeit zum Plasma eine besondere Herausforderung darstellt. Dazu werden die emissionsspektroskopischen Untersuchungen verwendet und zusätzlich einfache Farbsensoren untersucht.

Abstract

Deposition of diamond-like carbon inside narrow blind holes with an aspect ratio > 1 is examined. Therefore, the blind hole is used as a hollow cathode. The component containing the narrow blind hole is connected to a pulsed dc generator. Argon is used for plasma generation and centrally supplied to the blind hole. The parameters are adjusted in order to enable a hollow cathode discharge. By adding a small amount of Tetramethylsilane and Acetylene the blind hole can be internally coated.

The hollow cathode plasma is classified in terms of plasma-physical and gas-dynamical characteristics. A relation between the properties of the functional layers and those characteristic parameters addressed by similarity laws for plasma discharges is established. Accordingly, a scaling law for the blind hollow cathode is defined.

For experimental investigation of the argon plasma current-voltage-characteristics, ignition voltages, high speed videos of the plasma inside the blind hole and axial ablation profiles are recorded. The discharge modes glow and hollow cathode discharge are examined using optical emission spectroscopy.

Particle simulations are performed using a DSMC (**D**irect **S**imulation **M**onte **C**arlo) algorithm. In order to determine all required flow parameters several series of measurements are conducted; the gas temperature of the outflowing plasma, the stagnation pressure at the end face of the blind hollow and the thermal power loss to the mounting structure.

Furthermore the simulations are verified. On the one hand made assumptions are compared to the results (flow state, sonic barriers and pressure) on the other hand electron temperatures are derived from a power balance calculation and compared to data found in the literature.

The simulations return pressure and density distribution information. In combination with the experimental data they are used for developing a relationship to Paschen law. The Paschen connection supplies a valuable database for the comprehension of the observed plasma events in the blind hollow cathode. Pressure and density distribution information is also used for establishing a scaling law.

The process step "etching", which prepares the substrate surface, is optimized using axial ablation profiles. The reactive, layer building steps "adhesion" and "function" are experimentally optimized, too. Therefore, the layer test procedures adherence test, calotte grinding, micro hardness and fretting are used. Comprehension of layer formation inside the blind hole is developed by means of characteristic values.

At least, a rough concept for series production is established. The geometry makes the plasma inaccessible and optical process monitoring challenging. Hence, main focus is set to the possibilities of optical process monitoring. Therefore, the optical emission spectroscopy investigations are performed and complemented by investigations with available colour sensors.

Nomenklatur

Griechische Symbole

| | | |
|---------------|--------------------------|---|
| α | [1/m] | erster Townsend-Koeffizient |
| α | [-] | Ionisationsgrad |
| β | [1/m] | zweiter Townsend-Koeffizient |
| γ | [-] | dritter Townsend-Koeffizient, Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient |
| ζ | [hPa/mm ^{3/2}] | eingeführter Hilfsfaktor |
| κ | [-] | Adiabatexponent |
| λ | [nm] | Wellenlänge |
| λ | [m] | mittlere freie Weglänge |
| λ_D | [m] | Debyelänge |
| μ | [-] | Reibkoeffizient |
| μ | [Ω s/m] | absolute Permeabilitätszahl |
| μ_r | [-] | relative Permeabilitätszahl |
| ν_p | [Hz] | Plasmafrequenz |
| ρ | [kg/m ³] | Gasdichte |
| σ | [m ²] | Wirkungsquerschnitt, Stoßquerschnitt |
| σ_{el} | [A/(Vm)] | elektrische Leitfähigkeit |
| σ_p | [A/(Vm)] | elektrische Leitfähigkeit des Plasmas |
| τ | [s] | mittlere Zeit zwischen Stößen |
| Φ | [V] | elektrisches Potential |
| ψ | [-] | Molanteil eines Stoffes in einem Stoffgemisch |
| ω | [rad/s] | Kreisfrequenz, Schwingfrequenz von Teilchen |
| ω | [-] | Viskositätsparameter im VHS-Modell |
| ω_p | [rad/s] | Plasmaeigenfrequenz |

Lateinische Symbole

| | | |
|-------|-------------------|------------------------------------|
| a | [m] | Radius der Reibungskontaktfläche |
| a | [μ m] | Gitterabstand |
| A | [m ²] | Fläche/Querschnittsfläche |
| b | [mm] | Schwingungsbreite |
| C | [-] | Konstante |
| c_p | [J/(kgK)] | spezifische Wärmekapazität |
| c_s | [m/s] | Schallgeschwindigkeit |
| d | [m] | Distanz (zwischen Elektroden) |
| D | [m] | Durchmesser eines Körpers (der HC) |
| E | [J] [eV] | Energie |
| E | [V/m] | elektrisches Feld |

| | | |
|-----------|-------------------------|--|
| f | [Hz] | Frequenz |
| F_N | [N] | Normalkraft |
| g | [kg] | statistisches Gewicht |
| h | [%] | relative Feuchtigkeit |
| H_{DLC} | [Pa] | Schichthärte |
| H_{Upl} | [GPa] | Schichthärte (H ärte U niversal mit p lastischer Verformung) |
| I | [A] | Stromstärke |
| I | [W] | Strahlungsintensität |
| j | [A/m ²] | Stromdichte |
| K | [W/(mK)] | thermische Leitfähigkeit des Materials |
| K_n | [-] | Knudsenzahl |
| L | [m] | charakteristische Länge |
| l_s | [min/μm] | spezifische Lebensdauer |
| M | [kg/mol] | Molmasse |
| m | [kg] | Masse |
| \dot{m} | [kg/s] | Massenstrom |
| m_0 | [kg] | Ruhemasse |
| Ma | [-] | Machzahl |
| MP | [mm] | Messposition |
| n | [1/m ³] | Anzahlteilchendichte |
| N | [-] | Teilchenzahl |
| \dot{N} | [1/s] | Teilchenstrom |
| p | [Pa, hPa] | Druck |
| q | [C] | Ladung |
| Q_N | [%] | Teilchenquotient |
| R | [m] | Radius eines Körpers |
| r | [m] | Radius/Abstand |
| r_{DLC} | [μm/min] | Abscheidungsrate DLC |
| r_e | [nm/s] | Ätzrate („etching rate“) |
| R_S | [J/(kgK)] | spezielle Gaskonstante |
| T | [K] | Temperatur |
| t | [s] | Zeit |
| T_2 | [K] | gemessene Gastemperatur des Plasmas |
| U | [V] | elektrische Spannung / Potential |
| v | [m/s] | Geschwindigkeit |
| V | [m ³] | Volumen |
| \dot{V} | [m ³ /s] | Volumenstrom |
| w | [mm ³ /(Nm)] | Verschleiß |
| Z | [-] | Zustandssumme |
| z | [mm] | Koordinate der Längsachse der Hohlkathode |

Indizes

| | |
|-------------------------------|---|
| 0 | neutralteilchenbezogen |
| Ar | auf Argon bezogen |
| Atom | atombezogen |
| b | bezogen auf Durchbruch (breakdown) |
| B | Bohm, Übergang Vorschicht zu Raumladungsschicht in Plasma |
| BHC | bezogen auf Sackloch-Hohlkathode |
| C ₂ H ₂ | auf Acetylen bezogen |
| DLC | auf DLC-Schicht bezogen |
| e | elektronenbezogen |
| exc | anregungsbezogen |
| f | auf Fermizustand bezogen |
| Flash | auf Rauigkeitsspitzen bezogen |
| geom | geometrisch |
| HV | bezogen auf das Hauptvolumen der Sackloch-Hohlkathode |
| i | Spezies-Index |
| inel | bezogen auf inelastischen Stoß |
| ion | ionenbezogen |
| ioni | ionisierungsbezogen |
| K | bezogen auf Kapillare |
| k | Quantenzustand |
| Ma1 | bezogen auf kritischen Querschnitt |
| main | auf Hauptvolumen bezogen |
| p | bezogen auf Durchdringung (Penetration) |
| p, Plasma | plasmabezogen |
| ref | Kennzeichnung für Referenzparameter |
| rel | relativistisch |
| σ | wirkungsquerschnittbezogen |
| SE | bezogen auf das Sackloch-Ende |
| sh | plasmarandschichtbezogen (sheath) |
| t | Totalwert |
| Teilchen | teilchenbezogen |
| th | thermisch |
| TMS | auf Tetramethylsilan bezogen |
| zünd | Zündgrenze |

Chemische Zeichen

| | |
|-----------------------------------|------------------------|
| Ar | Argon |
| C ₂ H ₂ | Acetylen |
| Si(CH ₃) ₄ | Tetramethylsilan (TMS) |

Konstanten

| | | |
|-------------------|--------------------------------|---|
| c | $2,997 \cdot 10^8$ m/s | Lichtgeschwindigkeit |
| e | $1,602 \cdot 10^{-19}$ C | Elementarladung |
| ϵ_0 | $8,854 \cdot 10^{-12}$ As/(Vm) | Dielektrizitätszahl |
| E_{ioni} | 1520,8 kJ/mol | Erste Ionisierungsenergie von Argon |
| h | $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js | Plank'sches Wirkungsquantum |
| k_B | $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K | Boltzmann-Konstante |
| m_{Ar} | $6,634 \cdot 10^{-26}$ kg | Masse eines Argonatoms |
| m_e | $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg | Ruhemasse eines Elektrons |
| M_{Ar} | 39,948 g/mol | Molmasse Argon |
| M_e | $5,485 \cdot 10^{-4}$ g/mol | Molmasse Elektronen |
| μ_0 | $4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/(Am) | Magnetische Feldkonstante, Permeabilitätskonstante |
| R | 8,314 J/(molK) | universelle oder molare Gaskonstante |

Abkürzungen

| | |
|---------|---|
| a-C:H | amorpher hydrogenisierter Kohlenstoff |
| BIAS | Konstantes Signal, welches einem Hauptsignal überlagert wird |
| DC | Direct Current – Gleichstrom |
| DLC | Diamond-like Carbon – diamantartiger Kohlenstoff |
| GD | Glow Discharge – Glimmentladung |
| HC | Hollow Cathode – Hohlkathode |
| HCE/HCD | Hollow Cathode Effect/ -Discharge – Hohlkathodeneffekt/ -entladung |
| HF | high frequency – Hochfrequenz |
| HFHC(P) | High Frequency Hollow Cathode (Plasma) – Hochfrequenz-Hohlkathode(nplasma) |
| HRC | hardness Rockwell C |
| OES | optical emission spectroscopy – optische Emissionsspektroskopie |
| PACVD | Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition – Plasmagestützte Gasphasenabscheidung |
| PVD | Physical Vapor Deposition – Physikalische Gasphasenabscheidung |
| RCN | Random Covalent Network |
| ta-C | tetradrischer amorpher Kohlenstoff |
| ta-C:H | tetradrischer amorpher hydrogenisierter Kohlenstoff |
| TMS | Tetramethylsilan |
| ÜE | Überschallexpansion |
| VHS | Variable Hard Sphere Modell |

1 Einleitung

1.1 Überblick

Die Plasmatechnik besitzt sowohl in Forschung und Entwicklung als auch in der industriellen Anwendung einen sehr hohen Querschnittscharakter und zählt zu den Schlüsseltechnologien. Plasmen spielen sowohl bei irdischen Anwendungen wie der Lichterzeugung oder Materialbearbeitung als auch bei nicht-irdischen Forschungsgebieten wie der Kernfusion oder den Vorgängen bei wiedereintretenden Raumflugkörpern in die Erdatmosphäre eine große Rolle.

In der industriellen Fertigung wird beispielsweise mit Plasmen geschnitten, gelötet und geschweißt. Oberflächen können mit Plasmen beschichtet oder durch sogenanntes Ätzen für die Weiterbehandlung gereinigt und vorbereitet werden. In der Pharmazie und in der Lebensmittelbranche werden Plasmen zur Sterilisation von Verpackungen und Behältnissen verwendet.

In speziellen Bereichen ist die Plasmatechnologie sogar inhärent wichtig für den heutigen Entwicklungsstand gewesen. Ohne sie wäre beispielsweise die Mikrochipherstellung nicht möglich und Wiedereintrittsprobleme in der Raumfahrt hätten niemals experimentell erforscht werden können.

Experimentelle Untersuchungen von Wiedereintrittsphänomenen werden in sogenannten Plasmawindkanälen durchgeführt [1]-[3]. Diese Vakuumkammern enthalten Plasmaquellen, welche auch als Plasmaantriebe in der Raumfahrt Verwendung finden. Eine Vielzahl von Plasmaantrieben ist denkbar [4], sogar die Hochfrequenz-Hohlkathode könnte theoretisch anwendbar sein. Ihr einfacher Aufbau führt zu einer hohen Ionisation und einem hohen Impuls. Außerdem kommt die HF-Hohlkathode ohne Elektrodenpaar aus und ist somit vergleichbar zu induktiv betriebenen Plasmaquellen und -antrieben [2]-[4].

Ein klassischer Plasmaantrieb, wie der magnetoplasmadynamische Antrieb, hat das Problem der stark verschleißenden Kathode und auch der verschleißenden Anode. Ein Nachteil, den induktiv betriebene Triebwerke aber eben auch die HF-Hohlkathode umgehen, da keine DC-Entladungen zwischen einer Kathode und einer Anode stattfinden, die in dem benötigten Leistungsbereich zu gewünschten Lichtbogenentladungen führen, welche wiederum lokal stark Material ablatieren. Die Eigenschaft der vernachlässigbar belasteten Elektrode prädestiniert die HF-Hohlkathode dazu, plasmareaktive Gase wie CO_2 als Treibstoff zu verwenden. Gerade die Eignung der CO_2 -Verbrennung in einer Hohlkathode könnte die Hohlkathode als Antriebsquelle für bemannte Missionen, in denen CO_2 als Abfallprodukt der Lebenserhaltungssysteme übrigbleibt, hervorheben.

Die Erzeugung von Plasmen ist mit einem hohen technischen Aufwand verbunden. Dies ist hauptsächlich darin begründet, dass viele Plasmen im Vakuum und teilweise sogar im Hochvakuum erzeugt werden. Das Auspumpen von Rezipienten benötigt viel Energie, weshalb die Plasmaerzeugung mit einem recht hohen Kostenaufwand

einhergeht. Auch für die Erzeugung des Plasmas selber wird je nach Plasmaquelle viel Energie benötigt.

Trotz der hohen Kosten hat die Plasmatechnik mittlerweile einen hohen Stellenwert in der Wirtschaft und dieser steigt mit dem technischen Fortschritt weiter. Man kann in vielen Anwendungsgebieten nicht auf die Plasmatechnik verzichten. Die Beschichtung von Oberflächen ist dafür ein gutes Beispiel. Mithilfe der Plasmatechnik lassen sich verschiedenste Schichten mit auf die Anwendung angepassten Eigenschaften auftragen. Die erzeugten Schichten, wie beispielsweise die diamantartigen Kohlenstoffschichten, lassen sich nur mit Hilfe von Plasmen abscheiden.

Anstatt auf diese Technologie aus Kostengründen zu verzichten, wird folglich die Rentabilität gesteigert. Dies geschieht zum einen durch einen hohen Bauteildurchsatz in hochskalierten Anlagen, die möglichst viele Teile pro Zeit beschichten können, als auch durch die Steigerung der Effektivität der Plasmaquellen selbst.

Eine Anlage effizient zu gestalten, geht am schnellsten durch Erstellung eines geeigneten Anlagenkonzeptes. Die Entwicklung von effizienteren Plasmaquellen hingegen ist zeitaufwendig. Effizienter ist eine Plasmaquelle, wenn sie weniger Leistung benötigt, bzw. einen höheren Wirkungsgrad besitzt, oder zu einer höheren Abscheiderate der Schicht auf den Bauteilen führt.

Während in den Anfangsjahren der Plasmatechnik großflächig beschichtet wurde, geht heute der Entwicklungstrend zu kleinflächigeren Anwendungen. Beim Plasmaätzen für die Mikroelektronik werden heute selektiv Strukturen geätzt, welche im Submillimeterbereich liegen. Auch in der Plasmabeschichtung wird es zunehmend wichtiger, kleinere Teile oder nur gezielte Flächen zu beschichten.

Das Auftragen von Verschleißschutzschichten auf mit Reibung belasteten Teilen in Einspritzsystemen von Benzin- und Dieselmotoren hat erheblich zur Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs geführt und die Lebensdauer vieler Teile verlängert. Da die Forderung nach immer umweltschonenderen Energie- und Antriebsquellen speziell die Kraftfahrzeugindustrie betrifft, liegt es nahe, dass hier weiterhin danach geforscht wird, wie man eine größtmögliche Effizienz des Antriebs erhält.

In Hinsicht auf Verschleiß- und Korrosionsschutzschichten in der Motorentechnik ist es notwendig, die bisherigen Grenzen der Beschichtungsmöglichkeiten zu sprengen, da die Belastung durch höhere Drücke und höhere Temperaturen steigt. Um durch Reibung und Stöße belastete Teile vor frühzeitigem Ausfall durch Verschleiß zu schützen, ist es sinnvoll beide Reibpartner zu beschichten. Doch dazu fehlt in vielen Fällen das Know-how, denn bislang fehlt ein geeignetes Verfahren, um Innenräume kleiner Größenordnung, sowohl durchgehende als auch geschlossene, in Serienfertigung zu beschichten.

Um Verschleißschutzschichten hoher Anforderung zu erhalten, werden vor allem diamantartige Kohlenstoffschichten, kurz DLC-Schichten (**D**iamond-**L**ike **C**arbon), mit PACVD-Verfahren oder PVD-Verfahren (**P**lasma **A**ssistet **C**hemical **V**apor **D**epo-

sition) (**Physical Vapor Deposition**) abgeschieden. Die DLC-Schicht wird als diamantartig bezeichnet, da sie besonders hart ist. Der Kohlenstoff wird zu einem Teil als eben-kristalline sp^2 -Bindung und zu einem weiteren Teil als volumen-kristalline sp^3 -Bindung in die Schicht eingebaut, wobei dieses Kristallgefüge amorph ist [5].

Da zum Abscheiden speziell dieser Schichten meist ein Hochvakuum erzeugt werden muss und die Abscheideraten recht gering sind, werden die Anlagen, die für Serienproduktion verwendet werden, stark hochskaliert für einen möglichst großen Bauteildurchsatz pro Beschichtungsprozess.

Die PACVD-Prozesse scheiden die Kohlenstoffschicht direkt aus einem reaktiven Plasma, in welches spezielle kohlenstoffhaltige Gase als Reaktanden beigemischt sind, ab. Sputter-Prozesse tragen dagegen den gewünschten Kohlenstoff von Kohlenstoff-Targets ab, zum Beispiel mit Hilfe eines Plasmastrahls, und beschleunigen ihn auf das zu beschichtende Substrat.

Es wurden bislang viele verschiedene Plasmaquellen entwickelt, die Plasmen unterschiedlicher Eigenschaften liefern, die mit Erfolg in den verschiedenen Serienanlagen der Industrie, in Plasmawindkanälen in der Forschung oder in elektrischen Antrieben für die Raumfahrt eingesetzt werden. Die Plasmaerzeugung auf die in dieser Arbeit das Augenmerk gerichtet wird, ist die Erzeugung eines Plasmas mit einer Hohlkathode (**Hollow Cathode**).

Ein Hohlkathodenplasma ist besonders effektiv. Durch seine spezielle geometrische Konfiguration oszillieren die Elektronen und es werden die Ionisation beschleunigende und vervielfachende Effekte ausgelöst. Dadurch liegt der Ionisationsgrad in der Hohlkathodenentladung um ein bis zwei Größenordnungen höher als in einer klassischen Gleichstrom- (**Direct Current**) Entladung zwischen zwei Elektrodenplatten, in der die Elektronenbewegung linear ist. Der Begriff Hohlkathode ist weitreichend. Es gehören parallele Plattenanordnungen, zylindrische Anordnungen oder auch ausgefallenerere Anordnungen wie die sphärische dazu. Die Anregung kann sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom erfolgen, wobei hier die Genelektrode überflüssig wird [6]-[8].

1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist zum einen die Beherrschung eines kapazitiv gekoppelten Hochfrequenz-Hohlkathodenplasmas (**High Frequency Hollow Cathode Plasma**) innerhalb einer feinen, zylindrischen Sackloch-Geometrie (Aspektverhältnis $L/D > 1$) und zum anderen die Abscheidung eines DLC-Schichtsystems innerhalb der verwendeten und auch skalierten Geometrien mit möglichst guten Schichteigenschaften am Sackloch-Ende. Zielanwendungen wurden beispielsweise in Einspritzsystemen von Kraftfahrzeugen identifiziert, in denen reibende und stoßende Belastungen in innenliegenden Flächen auftreten. Das zu beschichtende Sackloch dient also als Hohlkathode. Daher wird der Begriff Sackloch-Hohlkathode (**Blind Hollow Cathode**) erstmals definiert.

Zunächst wird in Kapitel 2 eine Übersicht über plasmaphysikalische Grundlagen geschaffen, ergänzt durch ein Kapitel zur Gaskinetik und Partikelsimulation verdünnter Gase (Kapitel 2.1). Dabei wird das vorliegende Plasma kontinuierlich qualitativ und quantitativ plasmaphysikalisch eingeordnet und gaskinetisch untersucht.

Kapitel 2.2 beschäftigt sich mit für diese Arbeit relevanten Grundlagen über Hohlkathodenentladungen und -plasmaquellen.

Außerdem wird in Kapitel 2.3 eine Übersicht über diamantartige Kohlenstoffschichten und relevante Schichtbildungsmodelle geliefert.

In einer vorangegangenen Dissertation von C. Wachtendorf [9] wurde bereits die Abscheidung einer DLC-Schicht in schmalen Durchgangslöchern quadratischen Querschnitts erfolgreich untersucht.

Da bereits nachgewiesen wurde, dass solch ein Schichtsystem in einem Durchgangsloch im Querschnittsflächenbereich von einigen Quadratmillimetern abgeschieden werden kann, können einige Eckdaten aus dieser vorangehenden Arbeit übernommen werden. Andere Werte wie Prozesszeiten, Argondruck in der Sackloch-Hohlkathode und Konzentrationen der reaktiven Komponenten stimmen am Ende der Optimierung hingegen nicht mit den Werten aus [9] überein. Übernommen werden:

- Die zentrische Zuführung des Gasmisches mit Hilfe einer Kapillare. Es wird auf die zuvor verwendete Wolframkapillare (als Gegenelektrode) verzichtet und stattdessen eine Keramikkapillare benutzt (keine Gegenelektrode), um Kurzschlüsse zu vermeiden, vor allem bei in das Sackloch hineingefahrener Kapillare.
- Die direkte Zündung des Plasmas über ein gepulstes 200kHz-Signal, welches ursprünglich als BIAS-Signal dazu dienen sollte, die Ionen an die Substratoberfläche zu beschleunigen. Eine vorgeschaltete Plasmaquelle, welche das Plasma bereits innerhalb der zuführenden Kapillare erzeugt, wird komplett weggelassen, da in [9] bessere Schichteigenschaften bei Monobetrieb des BIAS-Plasmas erzielt wurden.
- Da die in dieser Arbeit zu beschichtende Geometrie ebenfalls eine Querschnittsfläche im Quadratmillimeterbereich besitzt, wird von ähnlichen Massenströmen ausgegangen. Die Anlage wird inklusive aller Komponenten übernommen. Es stellt sich aber später heraus, dass der Acetylen-Volumenstromregler, für ein reaktives Plasma in einer Sackloch-Stauströmung, zu groß ist. Folglich wird ein kleinerer Massenstromregler verwendet.
- Der Spannungsbereich, der für die Abscheidung von Schichten in einem Durchgangsloch verwendet wurde, wurde zunächst übernommen. Nachfolgend stellte sich heraus, dass er auch für das Sackloch geeignet ist.

Zusammen mit dem kompletten experimentellen Aufbau werden die aufgelisteten Punkte in Kapitel 3.1.1 detailliert dargestellt.

Um das Hohlkathodenplasma zu charakterisieren, werden verschiedene Datenbasen erzeugt und zu einem Gesamtbild zusammengefügt (siehe auch Abbildung 1):

- Zündcharakteristika und Strom-Spannungs-Charakteristika werden erzeugt und analysiert (Kapitel 4.2.1 und 4.2.2).
- Paschenkurven werden mithilfe der Druck- und Zünddaten erzeugt und interpretiert (Kapitel 4.2.3).
- Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen des Plasmas im Sacklochinneren werden mithilfe einer Spezialkonstruktion der Geometrie und Einsatz von leitfähigen Gläsern realisiert (Kapitel 4.2.4).
- DSMC-Simulationen (**D**irect **S**imulation **M**onte **C**arlo) werden durchgeführt, um Druckverläufe zu erhalten (Kapitel 4.1.3).
 - Druck- und Temperaturmessungen werden durchgeführt für die Ermittlung der Strömungsrandbedingungen der Simulationen (Kapitel 3.2.2)
 - Die Druckmessungen dienen auch der Verifikation der Ergebnisse der Simulationen.

Dabei erweitern die Simulationen die experimentell erzeugten Daten signifikant:

- Es werden räumliche Strömungsinformationen gewonnen.
- An den Abmaßen der Geometrie können simulativ Veränderungen durchgeführt werden (Skalierungsrechnungen, Kapitel 4.2.5).

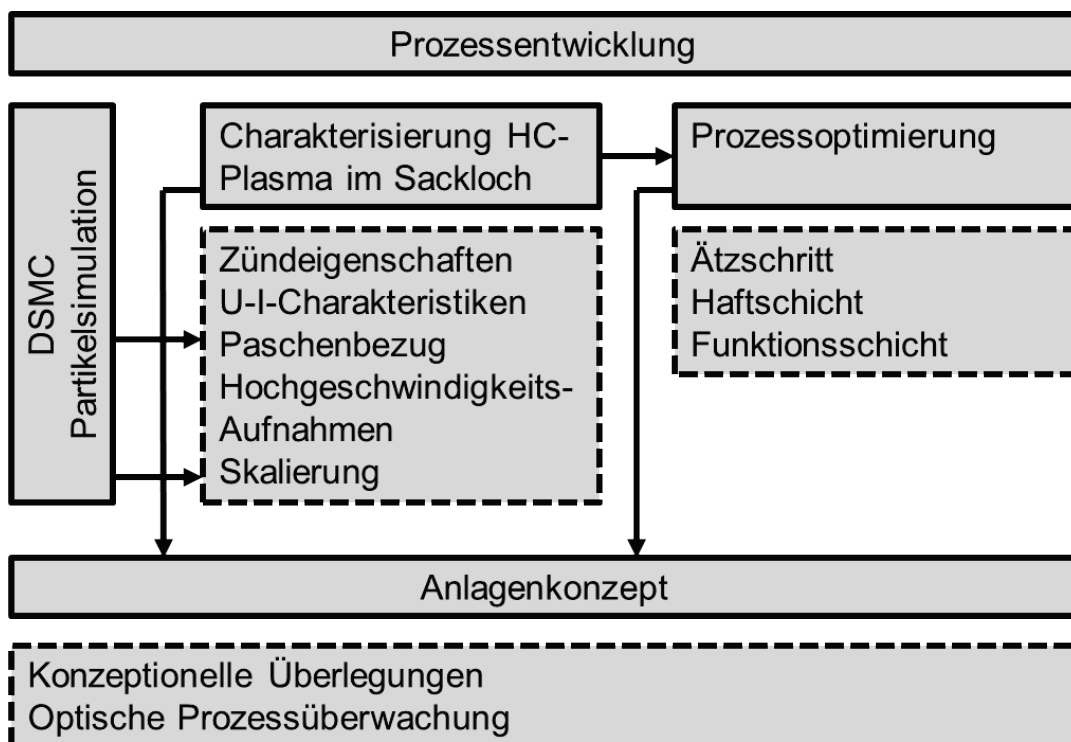


Abbildung 1: Schema der Arbeitspakete.

Um die Schichtabscheidung zu analysieren und zu optimieren, wird eine spezielle Halter- und Probenkonstruktion verwendet, die erlaubt, prüfbare Proben trotz annähernd zylindrischen Querschnitts zu erzeugen. Da die gängigen Schichtprüfverfahren in zylindrischen Flächen nicht anwendbar sind, wird ein geschlitzter Zylinder mit einem Prüfplättchen und einem das Sackloch abschließenden Endstück abgedeckt (beschrieben in Kapitel 3.1.1):

- Ablationsprofile werden durch Verwendung von oxidierten Tantalplättchen, die den geschlitzten Zylinder schließen, angefertigt. Tantaloxid gibt durch Änderung der Farbe Aufschluss über die absolute Höhe der Oxidschicht, so dass man auf geätzten Proben lokale Ätzraten bestimmen kann (Kapitel 4.3.1). Ziel ist eine entlang der Probe homogene Abtragung der Oxidschicht.
- Die Haftschrift wird mithilfe von Haftungseindrücken auf den beschichteten Prüfplättchen optimiert (Kapitel 4.3.2). Hauptziel ist es, die Schicht im gesamten Sackloch möglichst homogen bezüglich Dicke und Haftgüte mit einer besonders hohen Haftgüte am Ende des Sacklochs abzuscheiden.
- Die Funktionsschicht wird sowohl auf Härte als auch auf Lebensdauer optimiert. Dabei sollen Härte und Lebensdauer möglichst homogen entlang der Probe, doch besonders hoch im Bereich des Sackloch-Endes sein. Hierfür ist ein tiefgehendes Verständnis der Schichtbildung von Nöten. Schichtbildung und Schichteigenschaften im Prozess werden daher ausgehend von der geschaffenen Datenbasis analysiert, um den geeigneten Prozessdatensatz zu identifizieren (Kapitel 4.3.3).

Neben den während der Charakterisierungs- und Optimierungsphase gesammelten Erkenntnissen für ein Anlagenkonzept, wie Betriebstemperaturen oder Kammerdruck (aufgelistet in Kapitel 5.1), werden emissionsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt und Farbsensoren online getestet, um mit dieser Datenbasis ein optisches Überwachungskonzept zu erarbeiten (Kapitel 5.2). Schlussendlich liefert dieser konzeptionelle Leitfaden zusammen mit den durch die Prozessentwicklung gewonnenen Ergebnissen ein serientaugliches Anlagenkonzept.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel erfolgt eine erste plasmaphysikalische Einordnung und gaskinetische Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Hohlkathodenplasmen. Dies dient der Erhöhung des Verständnisses für das Plasma. Darüber hinaus wird ein Teil der Parameter für die späteren Analysen der Funktionsschichten verwendet. Ergänzend wird ein Partikelsimulationsverfahren für verdünnte Gase und Plasmen vorgestellt. Es folgt zudem ein Überblick über Hohlkathodenentladungen und -plasmaquellen ebenso wie eine Übersicht über diamantartige Kohlenstoffschichten und relevante Schichtbildungsmodelle.

2.1 Plasmagrundlagen

Mehr als 95 % der Materie im Universum liegen in Form eines Plasmas vor [10]. Demnach ist Materie in der Form, wie wir sie auf der Erde kennen, die Ausnahme.

Gemische aus Ionen, Elektronen und neutralen Gasteilchen, bezeichnet man als Plasma. Das Verhältnis aus der Anzahl an Elektronen und der Summe aus Neutralteilchen und Elektronenanzahl wird dabei als Ionisationsgrad α bezeichnet. Enthält das Gemisch keine Neutralteilchen mehr, wird es als vollständig ionisiert bezeichnet [11].

Sternenwinde, interstellare Nebel oder der Raum zwischen Himmelskörpern bestehen hauptsächlich aus Plasma. Auf der Erde gibt es nur wenige natürlich vorkommende Plasmen, wie Blitze oder die schön anzusehende Aurora Borealis. Die äußerste Atmosphärenschicht der Erde heißt Ionosphäre, da durch den geringen Druck der dort herrscht, Ionen und Elektronen frei in Bewegung sind [12].

Künstlich hergestellte Plasmen finden wir in Leuchtstoffröhren oder in industriell angewandten Plasmageneratoren, mit denen Plasmawindkanäle oder Anlagen für industrielle Fertigungsprozesse betrieben werden [12].

In den folgenden Unterkapiteln werden nun die für diese Arbeit wichtigsten Kenngrößen und Definitionen aus der Fachliteratur [10]-[39] beschrieben und das vorliegende Plasma wird plasmaphysikalisch eingeordnet. Zudem erfolgen die gaskinetische Untersuchung des vorliegenden Plasmas und die Einführung in die verwendete Partikelsimulationsmethode.

2.1.1 Ionisationsprozesse

In einem Plasma finden Prozesse zum einen im Gasraum und zum anderen an der Oberfläche des begrenzenden Raumes und den Elektroden statt. Im Gasraum finden verschiedene Arten von Stoßprozessen statt, welche entweder ionisieren, anregen oder rekombinieren. Bei dem klassischen Zweierstoß werden Energie und Impuls zwischen zwei Teilchen ausgetauscht. Hierbei werden als Teilchen sowohl Neutralteilchen als auch Ionen, Elektronen und Photonen berücksichtigt. Bei dem sogenannten elastischen Stoßprozess bleibt die kinetische Energie des Stoßsystems vollständig als kinetische Energie erhalten, während sie im unelastischen Fall zu

einem Teil in innere Energie, meist thermische Energie, umgewandelt wird. Dies geschieht z.B. durch Anregung von Elektronen des Teilchens, welches die kinetische Energie absorbiert, durch Anhebung von Elektronen auf ein höheres Orbital oder bei Molekülen durch Erhöhung der inneren Schwingungs- und Rotationszustände. Das Teilchen befindet sich im Fall des angehobenen Elektrons auf ein höheres Orbital in einem metastabilen Zustand. Zeitlich versetzt nach dem Stoß fällt das Elektron wieder zurück in seine Ausgangsposition und die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen wird als Photon freigelassen. Aus solch einem unelastischen Zweierstoßprozess können auch spontan drei Teilchen hervorgehen. Entweder ein Photon wird direkt entsandt, oder ein Stoßpartner spaltet ein Elektron komplett ab (wird ionisiert). Sammelt ein Teilchen durch Stoßprozesse mit anderen so viel thermische Energie, dass ein Elektron aus dem Orbital heraus oszilliert, hat die sogenannte thermische Ionisation stattgefunden. Natürlich gibt es zu allen Prozessen auch den umgekehrten Fall, die Rekombination von Teilchen. Im Folgenden werden einige Stoß- bzw. Erzeugungsprozesse im Gasraum stichpunktartig dargestellt [17]:

- Elektronenstoßionisation
Ein schnelles Elektron stößt gegen ein Neutralteilchen, meist gegen ein bereits angeregtes Neutralteilchen, und schlägt ein Elektron aus dessen Elektronenhülle.
- Stoß von metastabilen Teilchen mit Neutralteilchen
Die Energie des Anregungszustands des metastabilen Teilchens kann zur Ionisation des gestoßenen Neutralteilchens führen, ein freies Elektron entsteht (Penning-Effekt).
- Umladungsstöße
Es kann eine Ladungsträgerumladung stattfinden (Wechsel eines Elektrons aus der Hülle des Neutralteilchens auf das Ion) und seltener eine Ionisation
- Photoionisation
Ein Photon trifft auf ein Neutralteilchen oder ein metastabiles Teilchen. Die Energie des Photons führt zur Ablösung eines Elektrons.
- Elektronenanlagerung
Ein freies Elektron lagert sich beim Stoß an ein Ion in der Elektronenhülle an und ein Neutralteilchen entsteht.
- Thermische Ionisation
Durch Stöße akkumuliert sich Energie in Form von Schwingungen (Wärme). Irgendwann ist die Wärme so groß, dass sich ein Elektron abspaltet (SAHA-Gleichung, siehe Kapitel 2.1.3).

An festen Oberflächen, die mit dem Plasma in Kontakt kommen, finden ganz ähnliche Prozesse statt. Sogenannte sekundäre Elektronen können durch auftreffende Teilchen erzeugt werden. Auch Ionen können so aus der Oberfläche herausgelöst werden, wenn die Energie des stoßenden Teilchens hoch genug ist.

Dies wird beim sogenannten Plasmaätzen umgesetzt, dem gezielten Abtrag von Molekülen einer Oberfläche. Elektronen können des Weiteren auch durch hohe thermische Energie oder durch das elektrische Feld aus der Oberfläche herausgelöst werden. Die wichtigsten Prozesse in und an einer Oberfläche sind [17]:

- **Elektronenbeschuss**
Das Elektron wird in die Oberfläche eingebaut und eventuell abgeführt. Die frei werdende Energie führt zur Erwärmung der Oberfläche.
- **Ionenbeschuss**
Es können Ionen aus der Oberfläche herausgerissen werden, dabei kann das Ion aus dem Plasma statt des Oberflächen-Ions in der Oberfläche verweilen, wenn es eine Verbindung bilden kann, oder beide Ionen kehren in das Plasma zurück.
- **Photoeffekt**
Ein Photon trifft auf ein Oberflächenatom oder -molekül und löst ein Elektron in die Umgebung ab.
- **Thermische Emission**
Durch starke Erwärmung der Oberfläche treten spontan Elektronen aus dieser heraus.
- **Feldemission**
Durch ein hohes elektrisches Feld an den Oberflächenspitzen einer Kathode, werden spontan Elektronen aus ihr gelöst (Tunneleffekt).
- **Feldionisation**
Durch aus der Kathode heraus getunnelte Elektronen (durch Feldemission) können in der Nähe der Kathodenwände die ersten Ionisationsprozesse (Elektronenstoßionisation) im Gasraum stattfinden, welche dann lawinenartig zu weiteren Ionisationsprozessen führen.

Entsprechend können an den Oberflächen Umkehrprozesse stattfinden. Dies wird beim Plasmabeschichten umgesetzt, wobei Ionen und Elektronen aus dem Plasma adsorbiert werden.

2.1.2 Kapazitive Entladungen

Das einfachste Beispiel zur Erzeugung eines Plasmas ist das Anlegen einer Spannung zwischen zwei Elektroden, in deren Zwischenraum ein gut ionisierbares Gas in verdünnter Form vorliegt. Es werden zunächst spontan durch das elektrische Feld E_d Neutralteilchen in Kathodennähe ionisiert (Feldionisation) und die frei gewordenen Elektronen beschleunigen in Richtung der Anode. Dabei können die Elektronen durch Elektronenstoßionisation weitere Neutralteilchen ionisieren. Je mehr Elektronen erzeugt werden, desto höher der gemessene Strom [11].

Die Wahrscheinlichkeit pro Längeneinheit, dass ein Elektron auf dem Weg zur Anode genügend kinetische Energie aufnimmt, um bei einem Stoß mit einem Neutral-

teilchen dieses zu ionisieren, wird als erster Townsend-Koeffizient α bezeichnet. Dieser Parameter wurde nach J. S. Townsend [18] benannt, einem der Pioniere auf dem Gebiet der Plasmaphysik. Ist α multipliziert mit dem Elektrodenabstand d wesentlich größer als 1 ($\alpha d \gg 1$) so wird eine Ladungsträgerlawine ausgelöst. Es kommen mehr Elektronen an der Anode an als ursprünglich (primär) erzeugt wurden.

Der zweite Townsend-Koeffizient β gilt analog zum Ersten für Ionen. Da Ionen aber im Vergleich zu Elektronen sehr träge sind, geht er in den meisten Fällen gegen Null und wird im Regelfall nicht berücksichtigt.

Beachtet werden muss jedoch ein weiterer nach Townsend benannter Ladungserzeugungskoeffizient, der sogenannte dritte Townsend-Koeffizient γ , oder in der Fachwelt auch Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient SEE (**S**ekundäre **E**lektronen **E**missions **C**oeffizient) genannt. Dieser stellt ein Maß für die Anzahl der auf der Kathodenoberfläche in den Gasraum emittierten Elektronen durch ein auftreffendes Ion dar. Er hängt hauptsächlich von dem Kathodenmaterial, aber auch von der Gasart selbst ab [19]. Typischerweise liegt γ im Bereich zwischen 0,01 und 0,1 [11]. In dieser Arbeit wird $\gamma = 0,1$ gesetzt, was für eine Stahlelektrode in Argon in etwa gültig ist [20].

Würden an der Kathode keine Sekundärelektronen emittiert werden, so käme ein kontinuierlicher Strom bei der kapazitiven Entladung nicht in Gang. Durch Feldemission oder nachfolgende Elektronenstöße erzeugte Elektronen würden an der Anode durch den Stromkreislauf abwandern, die Ionen würden als Ionenwolke um die Kathode übrig bleiben, sofern keine festen Verbindungen zu dem Kathodenmaterial eingegangen werden können. Die thermische Emission einer kalten Kathode ist gemeinsam mit der Feldemission (beide sind als primäre Prozesse anzusehen) der Sekundäremission quantitativ untergeordnet. Durch eine wachsende Ionenwolke um die Kathode würden die wenigen primär erzeugten Elektronen an der Kathode mit einem Ion zusammenstoßen und neutralisiert werden, ohne ein neues Elektron zu erzeugen.

Durch das kontinuierliche Lösen von Elektronen aus dem Kathodenmaterial durch sekundäre Prozesse (im Falle der Kathode sind diese der Ionenbeschuss und auch der Photoeffekt) wird zum einen ein Gleichgewicht zwischen Ionisation und Rekombination ermöglicht. Einzelne Ionen bilden durch Aufnehmen eines emittierten Elektrons wieder ein neutrales Teilchen, welches in den Gasraum diffundiert. Zum anderen wird der Elektronenstrom zwischen Kathode und Anode aufrechterhalten, indem zusätzliche Elektronen und Ionen des Kathodenmaterials aus der Oberfläche geschlagen werden. Dies nennt man eine selbstständige Entladung.

Eine Hohlkathodenentladung (**h**ollow **c**athode **d**ischarge) ist in diesem Sinne eine selbstständige Entladung, eine Glimmentladung hingegen (**g**low **d**ischarge) ist keine selbstständige Entladung. Die Zündbedingung für eine selbstständige Entladung ist gegeben, wenn gilt:

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) \geq 1. \quad (1)$$

Diese Bedingung kann derart umformuliert werden, dass sie das von F. Paschen [21] durch Variation des Gasdrucks verschiedener Gase gefundene Zündgesetz wiedergibt. Dazu muss α durch seine hinreichenden Parameter ersetzt und diverse Umformungen und Substitutionen an Gleichung 1 durchgeführt werden.

Die Wahrscheinlichkeit α muss proportional zur Anzahlteilchendichte n sein, bzw. bei annähernd konstanter Temperatur T im Plasmaraum proportional zum Druck p . Außerdem durchläuft nur ein Bruchteil der Elektronen die Wegstrecke λ_{ioni} , die zur ausreichenden Beschleunigung auf die benötigte kinetische Energie für die Ionisierung erforderlich ist, ohne vorher durch inelastische Stöße ohne Ionisation des Stoßpartners abgebremst zu werden. Dieser Bruchteil kann beschrieben werden als $\exp(-\lambda_{\text{ioni}} / \lambda_{\text{inel}})$ [11]. Zusammenfassend führen diese Überlegungen zu:

$$\alpha = Ape^{-\left(\frac{\lambda_{\text{ioni}}}{\lambda_{\text{inel}}}\right)} \quad (2)$$

Dabei ist A der erste Paschenkoeffizient. In dieser Arbeit wird der für Argon theoretische Wert $A = 9 \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ aus [13] übernommen.

Ersetzt man nun λ_{ioni} mithilfe des Energieerhaltungssatzes bei einem Ionisationsstoß zu $\lambda_{\text{ioni}} = E_{\text{ion}} / (eE_d) = (E_{\text{ion}} \cdot d) / (eU)$, ersetzt außerdem λ_{inel} mit $(k_B T) / (p\sigma_{\text{inel}})$ und substituiert dann den Term $(E_{\text{ion}}\sigma_{\text{inel}}) / (ek_B T)$ mit B so erhält man die Beziehung:

$$\alpha = Ape^{-\left(\frac{Bpd}{U}\right)} \quad (3)$$

Dabei ist E_{ion} die Ionisationsenergie des Gasmoleküls oder Gasatoms, e die Elementarladung eines Elektrons, σ der Wirkungs- oder Stoßquerschnitt und k_B die Boltzmann-Konstante. Der Substitut B ist der zweite Paschenkoeffizient. Für Argon wird in dieser Arbeit aus [13] der Wert $B = 135 \text{ VPa}^{-1}\text{m}^{-1}$ übernommen.

Setzt man als letztes Gleichung 3 in Gleichung 1 ein und formt nach der Spannung U um, so erhält man das Paschengesetz für selbstständige Entladungen:

$$U \geq \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln\left(\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right)} \quad (4)$$

Trägt man die so definierte minimale Zündspannung $U_{\text{zünd}}$ über das Produkt aus Gasdruck und Elektrodenabstand pd in einem Diagramm auf, so erhält man die sogenannte Paschenkurve. Im folgenden Diagramm ist diese für Argon und planare Stahlelektroden gezeigt. Diese hat ihr Minimum bei etwa 7,5 hPa mm.

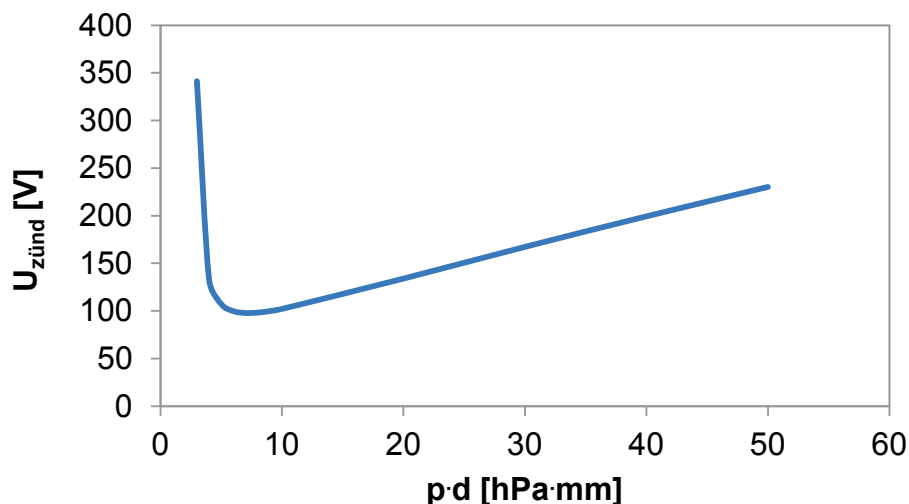


Abbildung 2: Paschenkurve für eine lineare Gleichstromentladung mit Argon und planaren Stahlelektroden.

Der Ort des Paschen-Minimums variiert je nach Gas, Kathodenmaterial und Kathodengeometrie. Auf der linken Seite des Paschen-Minimums sind die mittleren freien Weglängen der Teilchen sehr groß im Vergleich zum Abstand der Elektroden. Die Elektronen erreichen zwar sehr viel Energie aufgrund der relativ stoßfreien Beschleunigung im elektrischen Feld, jedoch kommt eine Ionisationslawine sehr schwer, also nur bei hoher Spannung, in Gang. Je mehr der Druck ansteigt, desto mehr Teilchen können durch Stöße ionisiert werden und zum Entladungsstrom beitragen, wodurch die minimale Entladungsspannung fällt. Rechts vom Paschen-Minimum steigt der Druck derart an, dass die ebenfalls weiter zunehmenden Stöße beginnen den Entladungsvorgang mehr und mehr zu hemmen. Das Optimum an Teilchen, welche die Entladung fördern ohne sie zu hemmen, liegt genau am Paschen-Minimum.

Plasmarandschicht

Elektronen können am schnellsten und einfachsten von leitenden Oberflächen aufgenommen oder auch emittiert werden, weil sie eine wesentlich höhere Mobilität besitzen als Ionen. Es bildet sich daher entlang der Oberfläche ein Bereich aus, der keine Elektronen enthält, aber Ionen und Neutralteilchen. Dieser Bereich ist die sogenannte Plasmarandschicht. Sie teilt sich auf in eine Vorschicht, die etwa die Dimension der freien Weglänge der Ionen besitzt, aber noch etwa gleich viele Ionen wie Elektronen besitzt (Quasineutral ist), und in die eigentliche Randschicht, in der der Anteil der Elektronen verschwindet [9][16].

Diese positiv geladene Raumladungsschicht schirmt die Elektrode von dem Plasma teilweise ab. Das negative Potential der Elektrode wird gegenüber dem Plasma um einen bestimmten Potentialwert ΔU_{sh} , nämlich dem der Raumladungsschicht, herabgesetzt [17]. Er kann errechnet werden über:

$$\Delta U_{sh} = \frac{1}{2} \frac{k_B T_e}{e} \ln \left(\frac{m_{ion}}{2\pi m_e} \right). \quad (5)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T_e die Elektronentemperatur, e die Elementarladung eines Elektrons, m_e die Elektronenmasse und m_{ion} die Ionenmasse. In dieser Arbeit beträgt der Potentialabfall bei den Beschichtungsversuchen etwa 12 V bis 40 V bei Elektronentemperaturen zwischen 3,5 eV und 10 eV (siehe Kapitel 3.2.2.1). In einer stoßfreien oder auch Child-Langmuir genannten Randschicht werden Ionen innerhalb der Vorschicht auf die sogenannte Bohm-Geschwindigkeit v_B

$$v_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_{ion}}} \quad (6)$$

beschleunigt (hier liegt v_B bei gut $5 \cdot 10^{-21}$ m/s) und treten dann in die eigentliche Raumladungsschicht ein. Für eine stoßfreie HF-Randschicht gilt [17]:

$$d_{sh} = \frac{2^{5/4}}{3} C \lambda_D \left(\frac{e \Delta U_{sh}}{k_B T_e} \right)^{3/4} \quad 1 \leq C \leq 1,36 \quad (7)$$

Mit d_{sh} als Randschichtdicke, λ_D als Debye-Länge und den weiter oben benannten Parametern e , ΔU_{sh} , k_B und T_e .

Bei einer DC-Entladung ist d_{sh} statisch ($C = 1$ für eine DC-Elektrode), bei frequenter Elektrodenanregung oszilliert die Ausdehnung der Randschicht um einen erhöhten statischen Wert herum, je nachdem wie hoch die Frequenz ist. Nach Biehler [22] kann die mittlere Ausdehnung einer HF-Plasmarandschicht über die Ausdehnung einer DC-Entladung durch

$$d_{sh,HF} \approx \sqrt{2} d_{sh,DC} \quad (8)$$

abgeschätzt werden. Dabei geht Biehler allerdings von einer Frequenz von 13,56 MHz aus. Da in dieser Arbeit mit einer sehr geringen Frequenz gearbeitet wurde, wird der Wert C für Gleichung 7 durch lineare Interpolation abgeschätzt zu 1,005 ($= 200 \text{ kHz} \cdot 0,36 / 13560 \text{ kHz}$). Es ergeben sich danach Randschichtdicken von 0,2 μm bis 1,5 μm .

Die Stoßfreiheit in der Randschicht wäre damit gegeben, wenn die mittlere freie Weglänge λ der Ionen und Neutralteilchen größer ist als die Dicke der Randschicht. In dieser Arbeit ist dies der Fall (vgl. λ in Kapitel 2.1.5), wenn davon ausgegangen wird, dass die klassische Randschichttheorie gilt.

Gegensätzlich zu der hier aufgeführten Theorie wurden invers proportionale Abhängigkeiten von Anregungsfrequenz und Randschichtdicke festgestellt, allerdings für Frequenzen die höher als 13,56 MHz liegen [23]. Das könnte darauf hindeuten, dass es eine Grenze für die Frequenz gibt, ab der die Randschichtdicke durch die Frequenz wieder zu fallen beginnt, da sie nach Gleichung 7 und Gleichung 8 steigt.

Außerdem ergaben andere Untersuchungen an linearen HF-Entladungen [24][25], dass die Randschichtdicke vom Druck abhängt. Die Ergebnisse von Mutsukura et al. [24] liefern die Abhängigkeit $d_{sh} = 4 \text{ mm} \cdot \text{hPa}^{0,5} / p^{0,5}$ für Argonentladungen mit 13,56 MHz in einem Druckbereich von ca. 0,04 hPa bis 1 hPa. Bei höheren Drücken deutet sich an, dass die Abhängigkeit invers proportional wird, d.h. es gilt $d_{sh} \sim 1/p$. Rechnet man in dieser Arbeit die Randschichtdicke über die letzte Beziehung aus, so erhält man Randschichtdicken von etwa 1 mm. Bei dieser Größenordnung wäre die vorliegende Randschicht plötzlich stoßbestimmt. Die Ergebnisse von Chan et al. [25] liefern auch kein deutlich anderes Ergebnis, obwohl deren Untersuchungen mit einer 500 kHz Entladung dem hier untersuchten Fall sehr nahe kommen.

Generell ist zu sagen, dass die Plasmaforschung noch Lücken bezüglich der Randschichttheorien aufweist, und zwar speziell beim Betrachten von Hohlkathodenentladungen kleiner Dimension und damit (relativ) hohen Druckes.

Söderström et al. [26] modellierten eine Hohlkathodenentladung in Argon mit 13,56 MHz Anregungsfrequenz, um die Ausdehnung der Randschicht bei verschiedenen Drücken, von Atmosphärendruck bis hin zu etwa 1 hPa Vakuum, zu simulieren. Deren Randschicht beträgt bei Atmosphärendruck etwa 200 μm , bei 133 hPa etwa 400 μm und bei 1,33 hPa sogar 1,25 mm.

An der Stelle passen die Ergebnisse von Söderström et al. mit denen von Mutsukura et al. quantitativ und qualitativ zusammen.

Für diese Arbeit bedeutet dies, dass keine genaue Aussage über die Randschichtdicke getroffen werden kann. Es kann abgeschätzt werden, dass die maximale Ausdehnung der Randschicht etwa 1 mm betragen könnte, während sie nach der klassischen Theorie nur etwa 1 μm betragen sollte.

2.1.3 Charakterisierende Größen von Plasmen

Identifikationsgrößen

Nicht jedes ionisierte Gasgemisch wird als Plasma bezeichnet, denn jedes Gas besitzt einen sehr geringen Teil an geladenen Teilchen. Geht der Ionisationsgrad gegen Null, ist das Gemisch eher als Gas zu bezeichnen. Das Verhalten des Gemisches ist wichtig für die Definition eines Plasmas. In den meisten Fällen wirkt das Plasma nach außen elektrisch neutral, denn die Ladungen der Elektronen und Ionen sind etwa in gleicher Menge vorhanden. Da aber im Gemisch selbst elektrische und magnetische Felder vorliegen, bezeichnet man ein nach außen neutrales Plasma als „quasineutral“.

Auch zeigen die Teilchen in einem Plasma meistens kollektives Verhalten. Separiert man einen Teil des Plasmas von dem anderen, so verringern sich zwar die Kräfte

(Coulomb-Kräfte) durch die elektrischen Ladungen aufeinander um den Faktor $1/r^2$, jedoch sind sie weiterhin vorhanden und beeinflussen den jeweils anderen Teil des Plasmas in seinen Teilchenbewegungen.

Die Rede war sowohl bei der Quasineutralität als auch bei dem kollektiven Verhalten von „meistens“, denn mittlerweile gibt es technische Anwendungen von sogenannten Mikroplasmen, bei denen aufgrund der kleinen Dimensionen diese Eigenschaften verloren gehen. Das bekannteste Beispiel einer Mikroplasma-Anwendung ist der Plasmabildschirm, in dem jeder einzelne Pixel durch ein Mikroplasma erzeugt wird. In dieser Arbeit spielen Mikroplasmen eine untergeordnete Rolle, jedoch werden sie als unerwünschte Nebenprodukte in möglichen Mikrokanälen in zu beschichtenden Bauteilen untersucht.

Wie bereits erwähnt, herrschen zwischen den Teilchen in einem Plasma Coulomb-Kräfte, welche bewirken, dass das Potential Φ jedes geladenen Teilchens durch die Potentiale anderer Teilchen abgeschirmt wird. Das Potential eines Teilchens nimmt somit nicht nur mit dem Abstand r ab, sondern auch mit der für ein Plasma charakteristischen Größe λ_D , der Debye-Länge [11].

Der Potentialverlauf errechnet sich aus der Poissongleichung für eine Punktladung zu

$$\Phi(r) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(\frac{-\sqrt{2}r}{\lambda_D}\right) \quad (9)$$

mit der Debye-Länge

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}}. \quad (10)$$

Die Debye-Länge ist ein Maß für die Abschirmungsdistanz. Dabei bezeichnen ϵ_0 die Dielektrizitätszahl, k_B die Boltzmann-Konstante, T_e die Elektronentemperatur, e die Elementarladung und n_e die Elektronendichte. Aus dieser Gleichung ist direkt abzulesen, dass die Debye-Länge umso kleiner ist, je höher die Plasmadichte ist, also je mehr Ladungsträger in unmittelbarer Nähe eines anderen sind und es abschirmen. Ebenso ist abzulesen, dass die Debye-Länge größer ist bei hohen Temperaturen, welche die Beweglichkeit der Teilchen beeinflusst und somit zu höheren mittleren Abständen der Teilchen zueinander führt. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen liegt die Elektronentemperatur während eines Beschichtungsprozesses zwischen 3,5 eV und konservativ geschätzt 10 eV (siehe Kapitel 3.2.2.1). Die Elektronendichte ist mit bis zu $1,4 \cdot 10^{22} \text{ 1/m}^3$ (vgl. Tabelle 3) im Vergleich zu den meisten Plasmaanwendungen sehr hoch. Doch noch höhere Plasmadichten sind mit der in dieser Arbeit verwendeten Sackloch-Hohlkathode möglich. Der Beschichtungsprozess läuft hier im energetisch moderaten Bereich ab,

da dort die besten Beschichtungsergebnisse erzielt werden (siehe Kapitel 2.1.6 und 4.2). Es ergeben sich Werte für die Debye-Länge von mindestens $0,1 \mu\text{m}$ (für $T_e = 3,5 \text{ eV}$ und $n_e = 1,4 \cdot 10^{22} \text{ 1/m}^3$).

Über die Debye-Länge lässt sich ein erstes Plasmacharakteristikum, die Quasineutralität, berechnen. Hat das Plasma eine begrenzte Ausdehnung, kann ihm eine charakteristische Länge L zugeordnet werden. In dieser Arbeit ist $L = 3,5 \text{ mm}$.

Ist diese Ausdehnung L groß im Vergleich zur Debye-Länge, so wie bei dem untersuchten Plasmasystem, so wirkt das Plasma nach außen neutral. Es ist folglich quasineutral [13] [14], der folgende Zusammenhang gilt:

$$\lambda_D \ll L. \quad (11)$$

Bei Mikroplasmen ist die Plasmaausdehnung so klein, dass meist keine Quasineutralität erreicht wird. Die lokalen elektrischen Felder zwischen den Ladungsträgern sind von außen messbar, da sie nicht abgeschirmt und durch benachbarte Felder relativiert werden. Es liegt der umgekehrte Fall der Beziehung 11 vor.

Liegt Quasineutralität vor, kann man bei annähernd einfach vorliegender Ionisation davon ausgehen, dass die Dichte der Elektronen n_e in etwa gleich der Dichte der Ionen n_i ist:

$$n_e \approx n_{ion}. \quad (12)$$

Die Anzahl der Teilchen N_D in einer Kugel mit dem Radius λ_D , der so genannten Debye-Sphäre, errechnet sich zu

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 n_e. \quad (13)$$

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum, nämlich das des kollektiven Verhaltens, wird erfüllt, wenn innerhalb der Debye-Sphäre mehrere Ladungsträger vorhanden sind, so dass sie durch das elektrostatische Potential der anderen beeinflusst werden [11]. Dazu muss gelten:

$$N_D \gg 1. \quad (14)$$

In dieser Arbeit wird diese Bedingung erfüllt. Die Teilchenzahl N_D innerhalb der Debye-Sphären liegt bei mindestens 95. Das hier vorliegende Plasma ist folglich ein quasineutrales Plasma mit kollektivem Verhalten.

Plasmadynamische Größen

Weitere wichtige Kenngrößen zur Bestimmung eines Plasmas sind die Plasmaeigenfrequenz ω_p , mit der die Teilchen in einem Plasma schwingen, und die mittlere Zeit τ zwischen Kollisionen mit Neutralteilchen.

Der Unterschied zwischen einem Gas und einem Plasma ergibt sich aus den Kräften, die die Bewegung der Teilchen bestimmen. Während in einem Gas hauptsächlich hydrodynamische Kräfte zwischen den Teilchen wirken, sind es in einem Plasma elektromagnetische Kräfte. Diese bewirken, dass sich bei Störungen, wie beispielsweise einer kurzzeitigen Ladungstrennung oder sonstigen Fluktuationen, Rückstellkräfte durch die elektrischen Felder einstellen. Nach einer Störung schwingen die Teilchen mit ihrer lokalen Eigenfrequenz $\omega_{p, \text{Teilchen}}$ zurück in ihre ursprüngliche Verteilung. Ist die Störung groß, ist die Amplitude der Rückschwingung entsprechend groß und wird mit jeder halben Schwingung kleiner, bis sich das Teilchen um seine Gleichgewichtsposition eingeschwungen hat.

Wirkt eine konstante Störung auf das Plasma, ein elektromagnetisches Feld einer benachbarten Plasmaquelle beispielsweise, so wirkt das Plasma wie ein harmonischer Oszillator. Störfrequenzen unterhalb der Eigenfrequenz des Plasmas werden reflektiert, Störfrequenzen oberhalb der Plasmaeigenfrequenz werden transmittiert [11].

Da ein einzelnes Teilchen niemals in einem Zustand völligen Kräftegleichgewichts sein wird, befindet es sich kontinuierlich in einer Schwingbewegung, dessen Amplitude sich annähernd konstant hält, wenn das Teilchen seine Gleichgewichtsposition erreicht hat [16]. Die Eigenfrequenz der Elektronen errechnet sich dann zu

$$\omega_{p,e} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad (15)$$

und analog die Eigenfrequenz der Ionen zu

$$\omega_{p,ion} = \sqrt{\frac{q_{ion}^2 n_{ion}}{\epsilon_0 m_{ion}}} \quad (16)$$

Da die Masse der Ionen m_i wesentlich größer ist als die Masse der Elektronen m_e , sind die Ionen sehr träge im Vergleich zu den Elektronen. Die Gesamtplasma-Eigenfrequenz, welche sich aus der Überlagerungsgleichung für Schwingungen mit $\omega_p^2 = \omega_{p,e}^2 + \omega_{p,i}^2$ ergibt, kann angenähert werden mit

$$\omega_p \approx \omega_{p,e} \quad (17)$$

Durch die hohe Plasmadichte in der Sackloch-Hohlkathode, die hier verwendet wird, ergeben sich Plasmaeigenfrequenzen von ca. $5 \cdot 10^{12}$ rad/s. Dies entspricht mit

$\nu_p = \omega_p/(2\pi)$ etwa 750 GHz (siehe rote Markierung in Abbildung 3). Die blaue Markierung ist der Bereich der ermittelten Elektronentemperatur und -dichte.

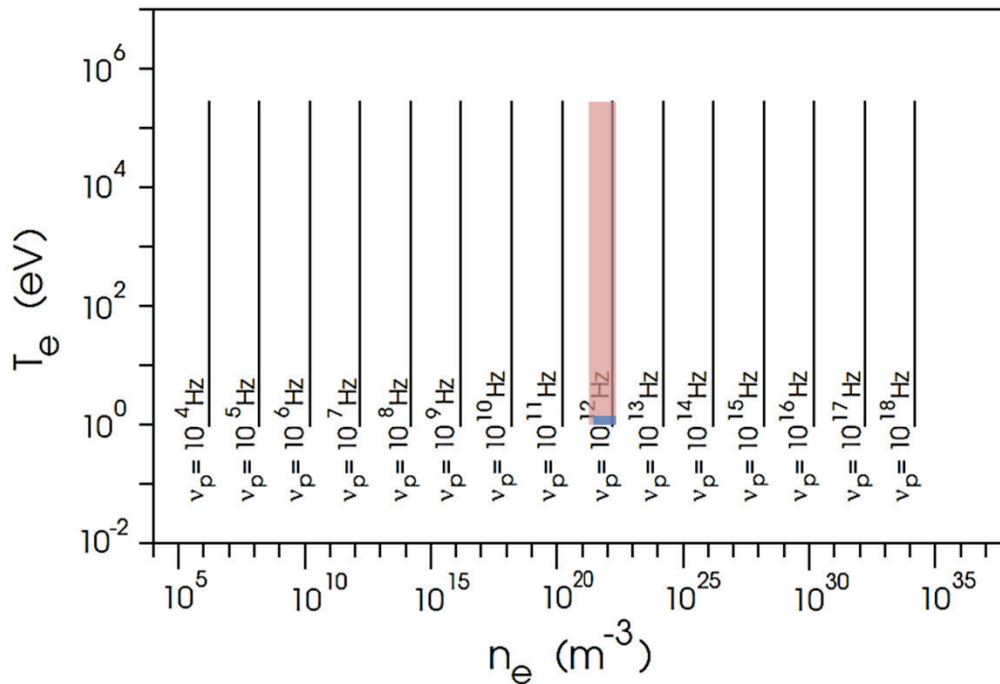


Abbildung 3: Elektronen-Plasmafrequenz in einem n_e - T -Diagramm [11].

Kennt man neben der Plasmaeigenfrequenz auch die bereits erwähnte mittlere Zeit τ zwischen Kollisionen mit Neutralteilchen, kann man nun ein weiteres Plasmacharakteristikum berechnen.

In einem Plasma, in dem elektrodynamische Kräfte die Bewegung der Teilchen bestimmen, machen die Elektronen nämlich mehr als eine Periode der Schwingung mit, bevor sie mit Neutralteilchen kollidieren, andernfalls handelt es sich nur um ein Gas, in dem hydrodynamische Kräfte überwiegen. Folglich muss für ein Plasma gelten:

$$\omega_p \tau_{e,0} > 1. \quad (18)$$

Die Zeit $\tau_{e,0}$ kann abgeschätzt werden über die mittlere freie Weglänge $\lambda_{e,0}$ zwischen Elektronen und Neutralteilchen sowie die Geschwindigkeit der Elektronen [11]. Da bei den Elektronen die thermische Energie den Bewegungszustand dieser hauptsächlich bestimmt, kann aus der Energiegleichung $E_{\text{kin}} = E_{\text{th}}$ die somit dominierende thermische Geschwindigkeit $v_{\text{th},e}$ der Elektronen abgeleitet werden zu

$$v_{\text{th},e} = \sqrt{\frac{3k_B T_e}{m_e}}. \quad (19)$$

Mit einer mittleren freien Weglänge $\lambda_{e,0}$ (Kapitel 2.1.5) über $40 \mu\text{m}$ und mit $v_{th,e}$ etwa $1,5 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ ergeben sich durch

$$\tau_{e,0} = \frac{\lambda_{e,0}}{v_{th,e}}. \quad (20)$$

Kollisionszeiten von mehr als $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ s}$. Setzt man die Werte in Gleichung 18 ein, so ergibt sich, dass rein hydrodynamisches Verhalten ausgeschlossen werden kann. Vielmehr dominieren die elektrodynamischen Kräfte.

Mit den bislang ermittelten plasmadynamischen Größen lässt sich eine weitere wichtige Größe berechnen: die elektrische Leitfähigkeit des Plasmas σ_p . Da die Anregungsfrequenz der Hohlkathodenentladung deutlich unterhalb der Elektronen-Plasmafrequenz $\omega_{p,e}$ und deutlich unterhalb der Stoßfrequenz $\nu_{e,0} = 1/\tau_{e,0}$ liegt, kann folgende Gleichung verwendet werden [27]:

$$\sigma_p = \varepsilon_0 \omega_{p,e}^2 \tau_{e,0}. \quad (21)$$

Die in dieser Arbeit ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten liegen mit den in den vorigen Abschnitten gefundenen Werten bei mindestens 5 kA/(Vm) . Die ermittelten Maximalwerte bei hohen Plasmadichten liegen bei 40 kA/(Vm) .

Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsplasmen

Ein Plasma befindet sich im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Temperatur der Elektronen gleich der Temperatur der Ionen ist. Dieser Zustand tritt insbesondere dann schnell ein, wenn der Druck des Plasmas und somit die Stoßrate der Teilchen untereinander hoch genug ist, dass sich die thermischen Energien der verschiedenen Spezies in kurzer Zeit angleichen können. Die meisten Plasmen, speziell künstlich erzeugte Plasmen, sind eher sogenannte Nichtgleichgewichtsplasmen. Die Definition von Plasmen im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht und im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht wird im Folgenden nur angerissen.

Vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht ist durch folgende vier Bedingungen definiert [28]:

- Auf die Geschwindigkeitsverteilung der Spezies i trifft die Maxwell-Boltzmann-Verteilung oder auch Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung zu

$$f(v_i) = \frac{4n_i v_i^2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_i}{2k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T} \right). \quad (22)$$

(v : Geschwindigkeit; n : Anzahlteilchendichte; m : Teilchenmasse;
 k : Boltzmannkonstante; T : Gastemperatur des Plasmas)

- Die Quantenzustände k der Spezies i werden analog zur Boltzmann-Statistik oder auch Gibbs-Boltzmann-Verteilung besetzt:

$$n_{i,k} = n_i \frac{g_{j,k}}{Z_i(T)} \exp\left(-\frac{E_{i,k}}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad Z_i(T) = \sum_k g_{i,k} \exp\left(-\frac{E_{i,k}}{k_B T}\right). \quad (23)$$

($g_{i,k}$: statistisches Gewicht der Spezies im Zustand k ; $E_{i,k}$: Energie der Spezies im Zustand k ; $Z_i(T)$: Zustandssumme)

- Der Ionisierungsgrad ist abhängig von der Temperatur und kann durch die Eggert-Saha-Gleichung errechnet werden:

$$\frac{n_e n_{ion}}{n} = \frac{g_e g_{ion}}{g_0} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{ion}}{k_B T}\right). \quad (24)$$

(g : statistische Gewichte der Elektronen/Ionen/Neutralen; h : Planck'sches Wirkungsquantum; E_{ion} : Ionisierungsenergie)

- Die emittierte Strahlung des Plasmas folgt dem Planck'schen Strahlungsgesetz und ist somit vergleichbar mit der eines schwarzen Strahlers:

$$I_f(T) = \frac{2hf^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{hf}{k_B T}\right) - 1}. \quad (25)$$

(I : Strahlungsintensität; f : Lichtfrequenz; c : Lichtgeschwindigkeit)

Bei dem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht entfällt der letzte Punkt.

Nichtgleichgewichtsplasmen können keine der vorigen Punkte erfüllen. Die Temperaturen der Ionen sind meist sehr niedrig, die der Elektronen sehr hoch und liegen bei mehreren eV, also mehreren 10000K. Genauso verhält es sich mit den Geschwindigkeiten. Die Elektronen sind, wie bereits beschrieben, die Hauptakteure der dynamischen Prozesse.

Ähnlichkeitsbeziehungen und Entladungsgrößen

Plasmaentladungen im gleichen Gas und mit gleichem Elektrodenmaterial können anhand von Ähnlichkeitsgesetzen miteinander verglichen werden. Als ähnlich werden diese bezeichnet, wenn bei gleichem Entladungsstrom zwischen den Elektroden die gleiche Potentialdifferenz herrscht [13].

Wird der Abstand zwischen zwei Elektroden um n verändert ($x_1 = n \cdot x_2$), so gelten beispielsweise folgende Ähnlichkeitsgesetze für die mittlere freie Weglänge λ , die Gasdichte ρ und die Stromdichte j :

$$\lambda_1 = n\lambda_2, \quad (26)$$

$$\rho_1 = \frac{\rho_2}{n}, \quad (27)$$

$$j_1 = \frac{j_2}{n^2}. \quad (28)$$

Sturges und Oskam [29] führten diese Gesetze als „Townsend similarity law“ weiter fort zu einem Gesetz, welches direkt die Abhängigkeit der Spannung vom Gasdruck p , dem Elektrodenabstand d und der Stromdichte j beschreibt:

$$U = f(pd, j/p^2). \quad (29)$$

Sie definierten auch einen Zusammenhang für nicht-lineare Entladungen, indem sie sich auf die Arbeiten von Allis [30] und White [31] bezogen, die sphärische Hohlkathoden untersuchten, und zusammenfassend das „Allis-White-law“ benannten. Dieses gilt für nichtlineare Entladungen in der Form

$$U = f(pd, j/p). \quad (30)$$

Nicht-lineare Prozesse spielen speziell bei kleinen Plasmadimensionen eine dominante Rolle. Osmokrović et al. [32] schreiben deshalb in ihren Untersuchungen zur Gültigkeit der Ähnlichkeitsbeziehungen, dass die Variable $p \cdot d$ höchstens ausreichend beim Betrachten homogener Gleichstromentladungen ist.

Andere Arbeiten führen die Abhängigkeit von der Spannung nicht auf den Druck sondern auf die Gasdichte ρ [33] oder die Partikeldichte n [34] zurück.

Aus Gleichung (29) kann eine Ähnlichkeitsgröße abgeleitet werden, die sehr häufig Verwendung findet bei der Charakterisierung von Plasmaentladungen. Das reduzierte Feld E/p ergibt sich aus:

$$\frac{U}{pd} = \frac{E}{p}. \quad (31)$$

Aus den Überlegungen zum ersten Townsend-Koeffizienten α (Kapitel 2.1.2), wonach dieser proportional sein muss zur Anzahlteilchendichte n bzw. bei annähernd konstanter Temperatur T im Plasmaraum zum Druck p , ergibt sich folgende Größe, die als Entladungscharakteristikum dient:

$$\frac{\alpha}{p} = const. \quad (32)$$

2.1.4 Zuordnung von Plasmen

Neben den bereits vorgestellten charakteristischen Größen zur Identifikation eines Plasmas, wie die Debye-Länge oder die Plasmafrequenz, gibt es noch charakteristische Temperaturen, die verschiedene Plasmazustände definieren. Dazu wird eine Energiebetrachtung zwischen einer charakteristischen Energie und der thermischen Energie E_{th} durchgeführt sowie die zugehörige Temperaturgrenze ermittelt [12].

Es ergibt sich daraus eine Übersicht (Abbildung 4), welche die Plasmazustände nach idealen und nicht-idealen Plasmen, relativistischen Plasmen und Quantenplasmen einteilt. Dazu werden nun folgende Energien betrachtet:

Vergleichsenergie ist die thermische Energie

$$E_{th} = \frac{3}{2} k_B T . \quad (33)$$

Liegt die relativistische Ruheenergie E_{rel} unterhalb der thermischen Energie, so liegt ein relativistisches Plasma vor, in dem relativistische Effekte beachtet werden müssen:

$$E_{rel} = m_0 c^2 . \quad (34)$$

$$E_{rel} < E_{th} \quad \rightarrow \quad \text{relativistisches Plasma}$$

Liegt die Coulomb-Energie E_C unterhalb der thermischen Energie so liegt ein ideales Plasma vor, in dem die thermische Energie die elektrostatischen Kräfte dominiert. Ideale Plasmen besitzen eine niedrige Elektronendichte:

$$E_C = \frac{e^2 n_e^{3/2}}{4\pi\epsilon_0} . \quad (35)$$

$$E_C < E_{th} \quad \rightarrow \quad \text{ideales Plasma}$$

Liegt die thermische Energie unterhalb der Fermi-Energie E_F so liegt ein Quantenplasma vor. Auch Quantenplasmen besitzen eine hohe Elektronendichte. Der Bereich der Quantenplasmen und der nicht-idealen Plasmen überschneidet sich stark. Es kann in diesem Bereich auch von entarteten Plasmen gesprochen werden:

$$E_F = \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2 n_e)^{2/3} . \quad (36)$$

$$E_F > E_{th} \quad \rightarrow \quad \text{Quantenplasma}$$

Ergänzend kann noch ein Vergleich zwischen Plasma und Nicht-Plasma gestellt werden, indem man nun noch die Ionisationsenergie E_{ion} des Gases betrachtet. In Abbildung 4 ist die Ionisationsgrenze für Wasserstoff skizziert. Die Ionisationsgrenze von Argon liegt mit $1,2 \cdot 10^5$ K knapp über der von Wasserstoff.

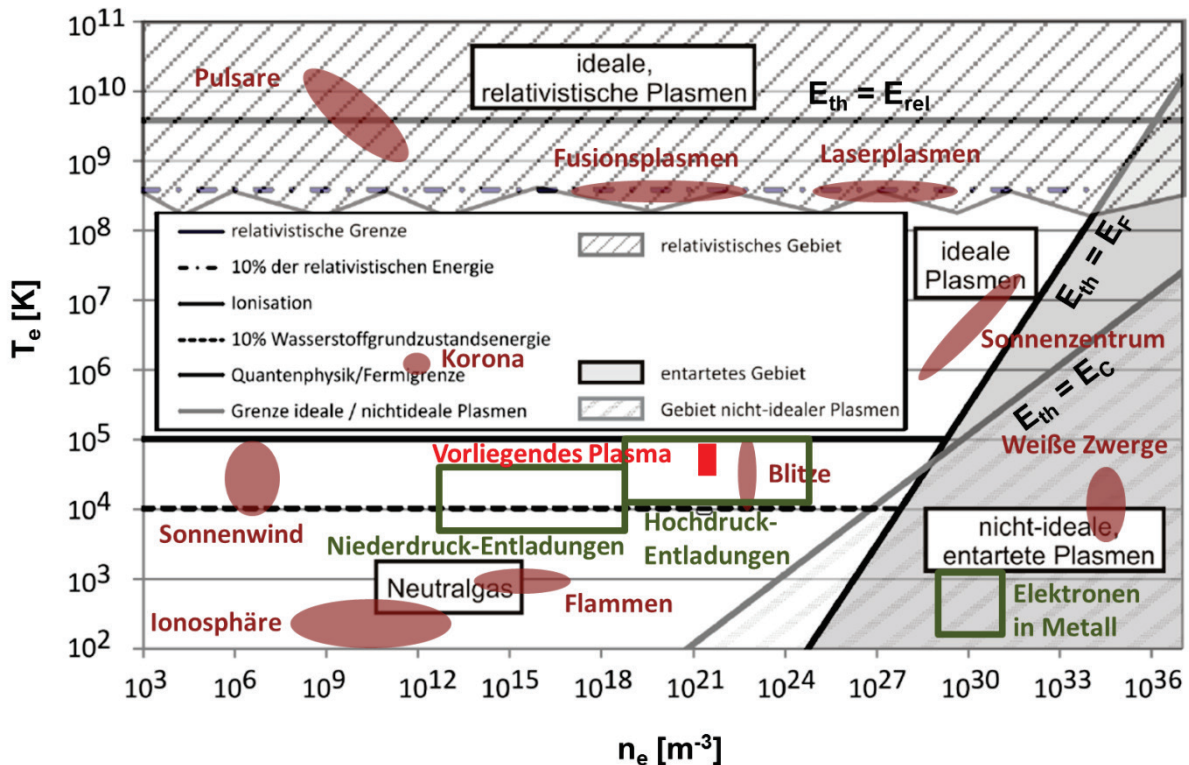


Abbildung 4: Energiegrenzendiagramm zur Klassifizierung von Plasmen nach [12] mit Markierungen bekannter Plasmaarten (purpur). Ergänzung durch [17] (grün). Das Sackloch-Hohlkathoden-Plasma dieser Arbeit ist in rot eingezeichnet.

In Abbildung 4 sind sowohl alle Energiegrenzen als auch die bekanntesten Plasmaphänomene eingezeichnet. Mit den im vorigen Kapitel festgehaltenen und tabellarisch in Kapitel 3.2.2.1 dargestellten Werten für T_e und n_e kann der für diese Arbeit gültige Bereich dargestellt werden (rote Markierung).

2.1.5 Gaskinetik

Für strömende Gase gelten sowohl die Gesetze der klassischen Thermodynamik als auch die Gesetze der Strömungsmechanik. Zumindest solange die Gasdichte hoch genug ist, dass ständige Wechselwirkungen der Gasteilchen untereinander stattfinden, und das Verhalten somit das eines „Kontinuums“ (lat. lückenlos zusammenhängend) ist. Da diese Frage bei Vakuumanwendungen, speziell wenn man diese simulieren möchte, von Relevanz ist, soll als erstes auf die Beschreibung von Gaszuständen eingegangen werden, um dann auf die für diese Arbeit relevanten Theorien der klassischen Thermodynamik und der Strömungsmechanik einzugehen.

Klassifizierung von Gasströmungen

Eine der wichtigsten Größen im Umgang mit Gasen ist die mittlere freie Weglänge λ . Diese beschreibt die Distanz, die ein Teilchen zurücklegen kann ohne in Wechselwirkung mit anderen Teilchen zu treten:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} = \frac{4k_B T}{\sqrt{2}\pi D_\sigma^2 p}. \quad (37)$$

Dabei ist σ der Wirkungsquerschnitt, n die Teilchendichte, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, D_σ der Durchmesser des Wirkungsquerschnitts und p der Druck. Je höher die Temperatur und/oder je niedriger der Druck, desto größer ist die mittlere freie Weglänge. Weniger einfach ist die Abhängigkeit vom Wirkungsquerschnitt zu betrachten, denn der Wirkungsquerschnitt hängt davon ab, welche Art von Teilchen interagieren (z.B. Ion, Elektron, Photon) und auf welche Weise dies geschieht (z.B. kinetische Energie, elektrische Energie, elastischer Stoß, inelastischer Stoß, Streuung). Im einfachsten Fall ist der sogenannte geometrische Wirkungsquerschnitt σ_{geom} in einem einatomigen Gas oder Gasgemisch zu errechnen, denn dieser ist die umschließende Kreisfläche um zwei sich berührende Teilchen:

$$\sigma_{\text{geom}} = \pi(R_{\text{Teilchen1}} + R_{\text{Teilchen2}})^2 = \pi R_\sigma^2 = \frac{1}{4}\pi D_\sigma^2. \quad (38)$$

In dieser Arbeit werden Argonplasmen betrachtet, die mit den reaktiven Gasen Acetylen (C_2H_2) und/oder Tetramethylsilan ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), im Weiteren mit TMS abgekürzt, ergänzt werden. Für die Stoßbetrachtung der schweren Gaskomponenten (Neutralteilchen und Ionen) kann aufgrund der vorliegenden Schwerteilchentemperaturen der geometrische Wirkungsquerschnitt verwendet werden. Dabei ist $R_{\text{Ar}} = 188 \text{ pm}$ ($\rightarrow \sigma_{\text{geom}} \approx 2,8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) [35]. Die Molekülradien von C_2H_2 und TMS werden über einen volumenäquivalenten Radius abgeschätzt:

$$R_{\text{Teilchen}} = \sqrt[3]{R_{\text{Atom1}}^3 + R_{\text{Atom2}}^3}. \quad (39)$$

Der volumenäquivalente Molekülradius von C_2H_2 wird somit errechnet zu 101 pm und der von TMS zu 160 pm. Würden die drei Gemischkomponenten in gleichen Teilchenverhältnissen vorliegen, würden sich aus den Radien und den Wirkungsquerschnitten miteinander folgende Verhältnisse der mittleren freien Weglängen ergeben: Die meisten Stöße geschehen unter den Argonatomen miteinander, gefolgt von Stößen zwischen Argon und TMS, gefolgt von TMS mit TMS und so weiter. Die wenigsten Stöße liegen aufgrund des geringsten Wirkungsquerschnitts und der somit größten freien Weglänge zwischen den Acetylenmolekülen vor.

Da die reaktiven Komponenten jedoch nur zu einem kleinen Prozentsatz im Argon vorliegen, kann man sagen, dass die meisten Stöße in Form von Stößen zwischen

Argonatomen vorliegen. Darüber hinaus finden Stöße zwischen Argon und reaktiven Komponenten um bis zu einer Größenordnung seltener statt. Bei dem in dieser Arbeit erzeugten Argon-Acetylen-Plasma wurden mittlere freie Weglängen für Stöße zwischen Argonatomen von 20 μm bis 70 μm , für Stöße zwischen Argonatomen und Acetylenmolekülen von 30 μm bis 110 μm und für Stöße zwischen Acetylenmolekülen untereinander von 1 mm bis 70 mm berechnet.

In einem Plasma spielen vor allem Stöße zwischen Elektronen und Atomen bzw. Molekülen eine Rolle. Je größer die Gasmoleküle oder -atome, desto weniger Elektronen durchlaufen das Gas stoßfrei. Aber auch die kinetische Energie der Elektronen spielt eine Rolle. Der Wirkungsquerschnitt, also die Wahrscheinlichkeit von Stößen, sollte zunehmen, wenn die Elektronen langsamer sind und so mehr auf die elektrischen Felder der Atomkerne reagieren. Elektronen mit hoher kinetischer Energie lassen sich weniger von den elektrischen Feldern ablenken, der Wirkungsquerschnitt fällt (Abbildung 5).

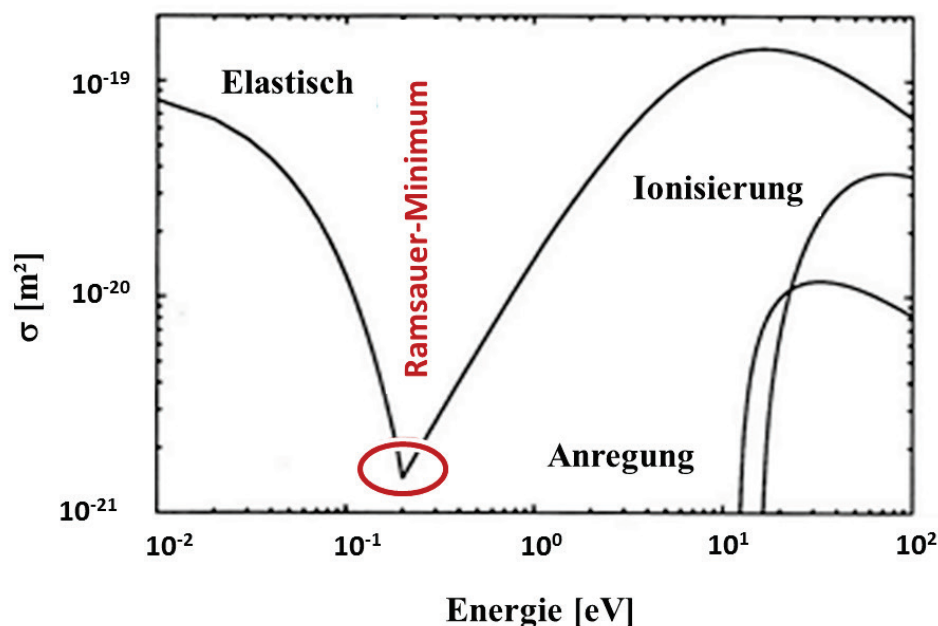


Abbildung 5: Wirkungsquerschnitt von Argonatom-Elektron-Stoßpaaren für elastische Stöße, Ionisation und Anregung in Abhängigkeit von der Elektronenenergie [36].

Bei einatomigen Gasen aber fällt in der Realität der Wirkungsquerschnitt bei steigender Elektronenenergie erst ab und steigt dann wieder an. Das sogenannte Ramsauer-Minimum liegt meistens um etwa 1 eV und der Wirkungsquerschnitt liegt weit unter dem gaskinetischen Wirkungsquerschnitt (Abbildung 5). Ein quantenmechanischer Effekt verursacht diese Eigenart. Die De-Broglie-Wellenlänge der Elektronen, die in Abhängigkeit von der kinetischen Energie jedem Teilchen zugeordnet werden kann, ist im Bereich des Ramsauer-Minimums etwa genauso groß wie der Atombdurchmesser. Das Elektron kann störungsfrei transmittiert werden [38][39].

In dem betrachteten reaktiven Argonplasma liegen die Elektronentemperaturen zwischen 3,5 eV und geschätzt 10 eV (siehe Kapitel 3.2.2.1), der Wirkungsquerschnitt für Stöße zwischen Argonatomen und Elektronen liegt somit nach Abbildung 5 bei etwa $0,8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ bis $1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$. Die mittlere freie Weglänge ergibt sich dabei zu 80 μm bis 200 μm .

Das Verhalten der Gasmoleküle untereinander verändert sich, wenn das Gas in stark verdünnter Form vorhanden ist. Von einem Kontinuumszustand ausgehend, wie er bei normal dünnen Gasen und Fluiden existiert, folgt bei weiterer Verdünnung zunächst die sogenannte Gleitströmung, dann die Übergangsströmung und letztendlich die freie Molekularströmung, bei der die Moleküle frei voneinander agieren. Diese Zustände können durch die sogenannte Knudsenzahl Kn eingeordnet werden. Sie ist der Quotient aus der mittleren freien Weglänge λ und dem charakteristischen kleinsten Abmaß des Gasvolumens L :

$$Kn = \frac{\lambda}{L} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma nL}. \quad (40)$$

| | |
|-------------------------|---------------------------------------|
| $Kn \leq 0,01$ | \Rightarrow Kontinuumsströmung |
| $0,01 \leq Kn \leq 0,1$ | \Rightarrow Gleitströmung |
| $0,1 \leq Kn \leq 2$ | \Rightarrow Übergangsströmung |
| $2 \leq Kn$ | \Rightarrow Freie Molekularströmung |

Für die Simulationen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde von einem Nichtkontinuum ausgegangen, weswegen ein Partikelsimulationsverfahren verwendet wurde. Es bestätigte sich (Kapitel 4.1.1), dass im Ausströmbereich aus der Sackloch-Hohlkathode in die Vakuumkammer der Kontinuumszustand verlassen wird. In der Sackloch-Hohlkathode herrscht ein Kontinuum und in der Vakuumkammer herrscht eine Übergangsströmung (siehe Abbildung 26).

Thermodynamische und Strömungsmechanische Grundgleichungen

Das folgende Kapitel enthält die wichtigsten Gleichungen zur Bestimmung der Einströmparameter für die durchgeführten Simulationen.

Zur Beschreibung der verschiedenen Größen eines Gases, die es in einem fest definierten Zustand besitzt, ist die Zustandsgleichung der idealen Gase bei idealen Plasmen essentiell. Sie bezieht die Größen Druck p , Volumen V , Masse m , Molmasse M , die universelle Gaskonstante R und die Temperatur T aufeinander. Verändert man eine der Größen, müssen sich die anderen auch entsprechend verändern [40]:

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (41)$$

Da in dieser Arbeit ein strömendes Gas oder auch Gasgemisch betrachtet wird, ist es sinnvoll, die zeitliche Ableitung dieser Gleichung zu betrachten. Mit dem Volumenstrom \dot{V} und dem Massenstrom \dot{m} wird aus Gleichung 41

$$p\dot{V} = \frac{\dot{m}}{M}RT . \quad (42)$$

Eine weitere nützliche Schreibweise der Zustandsgleichung idealer Gase ist

$$pV = Nk_B T , \quad (43)$$

mit der Teilchenzahl N und der Boltzmannkonstante k_B . Die Teilchendichte n folgt daraus zu

$$n = \frac{p}{k_B T} . \quad (44)$$

Wird ein stehendes Medium in Bewegung versetzt, ändern sich seine Zustandsgrößen. Strömende Gasteilchen setzen einen Teil ihrer inneren Energie in kinetische Energie um. Ihre statische Temperatur und der statische Druck nehmen ab. In einer Strömung, in die keine Energie von außen ab- oder zugeführt wird, sind die einzigen konstanten Zustandswerte der Totaldruck p_t und die Totaltemperatur T_t :

$$p_t = p + \frac{\rho}{2}v^2 , \quad (45)$$

$$T_t = T + \frac{v^2}{2c_p} . \quad (46)$$

Dabei sind p und T statische Werte, v ist die Strömungsgeschwindigkeit und c_p ist die spezifische Wärmekapazität.

Ein weiterer konstanter Wert ist der Massenstrom. Dieser ist selbst bei äußerer Energiezufuhr auf die Strömung konstant. Er ist somit der einzige kontinuierliche Strömungsparameter. Über den Strömungsquerschnitt A bei konstantem Massenstrom verändern sich die Dichte ρ und die Geschwindigkeit v des Fluids. Die so genannte Kontinuitätsgleichung lautet:

$$\dot{m} = \rho Av = \rho\dot{V} = const . \quad (47)$$

Bei Unterschallströmungen mit veränderlichem Querschnitt existiert ein Querschnitt, an dem eine Strömung ganz besondere Eigenschaften annimmt. Die Rede ist vom engsten Querschnitt, an welchem die Strömungsgeschwindigkeit exakt den Wert der

Schallgeschwindigkeit annimmt. Die Unterschallströmung wird also über den engsten Querschnitt hinweg in den Überschall beschleunigt. Die Geschwindigkeit v errechnet sich über die Schallgeschwindigkeit c_s mit:

$$v = c_s = \sqrt{\kappa R_s T} . \quad (48)$$

Dabei ist κ der Adiabatenexponent und R_s die spezifische Gaskonstante. Die den Strömungszustand charakterisierende Machzahl Ma ist das Verhältnis aus Strömungsgeschwindigkeit v zu Schallgeschwindigkeit c_s :

$$Ma = \frac{v}{c_s} = \frac{v}{\sqrt{\kappa R_s T}} . \quad (49)$$

Es ist von Vorteil eine Strömung am engsten Querschnitt zu berechnen, da sich viele der Zustandsgleichungen einer Strömung vereinfachen. So zum Beispiel die der Totaltemperatur. Diese ist am engsten Strömungsquerschnitt, der auch als kritischer Querschnitt bezeichnet wird, nur noch abhängig von der statischen Temperatur T und dem Adiabatenexponenten κ . Letzterer besitzt für Argon den Wert 1,667.

$$T_t = T \frac{\kappa + 1}{2} \quad \text{für } Ma = 1. \quad (50)$$

Eine Besonderheit bei Kontinuumsströmungen durch einen kritischen Querschnitt ist, dass durch den Schalldurchgang die Druckbereiche vor dem kritischen Querschnitt und nach ihm voneinander entkoppelt sind. Dieses Phänomen war für diese Arbeit hilfreich, denn für die Simulationen musste berechnet werden, unter welchen Parametern das Gas von der Kapillare, in der Kontinuumsströmung vorausgesetzt werden konnte, in das Sackloch einströmt. Da die Kapillare den engsten Querschnitt darstellt, konnte hier $Ma = 1$ angenommen werden und es musste nur der Zustand an diesem engsten Querschnitt ermittelt werden, um die Einströmbedingungen zu kennen. Das Strömungsfeld im Sackloch ist unabhängig vom Strömungsfeld vor dem engsten Querschnitt.

Die einzige Größe, die einen Einfluss auf die Strömung nach dem kritischen Querschnitt hat, ist die Totaltemperatur des Mediums. Da die Totaltemperatur des Gases bekannt ist (annähernd 300 K) kann über Gleichung 50 auf die statische Temperatur T_{Ma1} an jedem kritischen Querschnitt der Strömung geschlossen werden, sofern im System keine Wärme- oder Kältequellen die Totaltemperatur verändern. Die statische Temperatur beträgt somit 225 K. Daran anknüpfend kann mit Gleichung 48 auf die Strömungsgeschwindigkeit an jedem kritischen Querschnitt, den die Strömung passiert, geschlossen werden. Diese errechnet sich hier zu 279 m/s. Die Größe A des Querschnittes kennend, wird über $\dot{V} = A v$ der Volumenstrom am engsten Querschnitt berechenbar.

Der Massenstrom am Volumenstromregler, der nach Gleichung 47 überall konstant ist, kann über die Normdichte von Argon berechnet werden. Diese beträgt $1,782 \text{ kg/m}^3$. Damit wären nun auch alle Größen zur Bestimmung der Gleichungen 42 und 44 gegeben.

Leistungsbetrachtung

Da in dieser Arbeit dem strömenden Gas eine Leistung, zunächst in Form von elektrischer Leistung, zugeführt wird, werden abschließend ein paar wichtige Formeln zur Berechnung von Leistungsbilanzen, zur Berechnung der Enthalpie und zur Berechnung der Totaltemperaturerhöhung angeführt. Dazu wird das reine Argonplasma betrachtet, da die Anteile von reaktiven Molekülen im späteren Beschichtungsprozess vernachlässigbar klein sind.

Die dem Gas in der kapazitiven Entladung zugeführte elektrische Leistung P_{el} wird zu einem Teil in Ionisationsleistung P_{ioni} , zu einem anderen Teil in thermische Leistung P_{th} auf das Gas und zu einem kleinen Teil in thermische Verlustleistung $P_{th,V}$ auf das Hohlkathodenmaterial und dessen Halterung aufgeteilt. Es wird angenommen, dass die Ionisierung meist durch Mehrfachkollisionen stattfindet, so dass in P_{ioni} bereits die Anregungsleistung P_{exc} steckt. Da es sich um ein Nichtgleichgewichtsplasma handelt, muss die thermische Leistung P_{th} auf die Schwerteilchen und die Elektronen aufgeteilt werden. Die Leistungsbilanz sieht somit wie folgt aus:

$$P_{el} = P_{ioni} + P_{th} + P_{th,V} = P_{ioni} + P_{th,Ar,Ar+} + P_{th,e} + P_{th,V}. \quad (51)$$

Die zugeführte thermische Leistung auf die Argonatome und -ionen $P_{th,Ar,Ar+}$ wird mithilfe von Temperaturmessungen des Plasmas am Sacklochaustritt abgeschätzt. An diesem Querschnitt strömt das Plasma aus dem Sackloch in die Vakuumkammer. Da im Sackloch Unterschall herrscht und der Querschnitt durch die zentrische Kapillare verengt wird, kann angenommen werden, dass im Bereich des Sacklochaustritts wieder ein Schalldurchgang stattfindet. Details dazu in den Kapiteln 3.1.1. und 3.2.

Es kann folgende Gleichung mit der gemessenen Temperatur-Differenz verknüpft werden:

$$P_{th,Ar,Ar+} = \dot{m} c_p \Delta T_t = \dot{m} c_p \frac{\kappa + 1}{2} \Delta T = \dot{m} c_p \frac{\kappa + 1}{2} (T_2 - T_1) \quad \text{für } \text{Ma} = 1. \quad (52)$$

Dabei ist c_p die spezifische Wärmekapazität, T_2 die Temperatur des Plasmas nach zugeführter Leistung und T_1 die Temperatur des Gases vor der Plasmaerzeugung.

Die auf die Halterkonstruktion übertragene thermische Leistung $P_{th,V}$ konnte über dessen Temperatur, die mithilfe eines Pyrometers gemessen wurde (Kapitel 3.1.1),

berechnet werden. Dazu wird ein Plasma im Sackloch über einen Zeitraum t_{Plasma} gezündet, die Temperaturdifferenz ΔT_t des Halters gemessen und die Masse m und Wärmekapazität c_p des Materials bestimmt:

$$P_{th,V} = \frac{m_{\text{Material}} c_{p,\text{Material}}}{t_{\text{Plasma}}} \Delta T_t . \quad (53)$$

Da die elektrische Leistung vorgegeben wird, kann über Gleichung 51 die Energie, die zur Aufheizung und Ionisierung beiträgt, abgeschätzt werden. In Kapitel 3.2.2.1 wird diese zur Abschätzung des Ionisationsgrades benötigt. In isothermen Plasmen wird dieser nämlich über die Enthalpie h berechnet. Diese ist der Quotient aus gekoppelter Leistung und Massenstrom:

$$h = \frac{P}{\dot{m}} = \frac{P_{\text{ioni}} + P_{th}}{\dot{m}} . \quad (54)$$

Nachdem der Ionisationsgrad bzw. der Molanteil ψ_e der Elektronen und Argonionen bekannt ist, kann die Ionisationsleistung P_{ioni} über den Gesamtmassenstrom \dot{m} , die Molmasse von Argon M_{Ar} und die erste Ionisierungsenergie von Argon E_{ioni} errechnet werden:

$$P_{\text{ioni}} = \psi_e \frac{\dot{m}}{M_{\text{Ar}}} E_{\text{ioni}} . \quad (55)$$

Außerdem ergibt sich die Elektronentemperatur zu:

$$T_e = \frac{P_{th,e}}{\dot{m}_e \cdot c_{p,e}} = \frac{P_{el} - P_{th,V} - P_{\text{ioni}} - P_{th,Ar,Ar+}}{\psi_e \frac{M_e}{M_{Ar}} \dot{m} \cdot c_{p,e}} . \quad (56)$$

Dabei ist M_e die Molmasse der Elektronen und $c_{p,e}$ die spezifische Wärmekapazität der Elektronen, welche zunächst nicht bekannt ist.

Üblicherweise wird die Wärmekapazität von Elektronen im Elektronengas von Metallen berechnet, deren Fermienergien E_f am absoluten Nullpunkt ($T = 0$ K) bekannt sind oder einfach berechnet werden können. Die Fermitemperatur T_f , die sich aus der Fermienergie ergibt, wird dabei zu der Elektronentemperatur in Relation gesetzt [37]:

$$c_{p,e} = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{R}{M_e} \cdot \frac{T_e}{T_f} . \quad (57)$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante. Wie man sieht, ist $c_{p,e}$ abhängig von der Temperatur der Elektronen, wodurch an der Stelle mit Gleichung (56) eine iterative Rechnung benötigt wird.

Um T_f für Argon zu bestimmen, wird die Dichte der freien Elektronen von Argon am absoluten Nullpunkt benötigt. Festes Argon bildet eine kubisch flächenzentrierte Metallstruktur aus, mit dem kleinsten Gitterabstand $a = 526 \text{ pm}$ bei $T = 4 \text{ K}$. Mit der Atommasse $m_{Ar} = 6,634 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ und einer mittleren Atomanzahl pro Einkristall von 4 ergibt sich die Anzahlteilchendichte n_{Ar} von Argonkristallen nahe $T = 0 \text{ K}$ zu:

$$n_{Ar} = 4 \frac{1}{a^3} = 2,748 \cdot 10^{28} \frac{1}{m^3}. \quad (58)$$

Unter der Annahme, dass jedes Argonatom genau ein Elektron abgeben kann, ist die Dichte der freien Elektronen von Argon am absoluten Nullpunkt $n_e = n_{Ar}$. Mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h , der Boltzmannkonstante k_B und der Elektronenmasse m_e kann die Fermitemperatur berechnet werden und Gleichung 56 iterativ mit Gleichung 57 gelöst werden. Die Fermitemperatur berechnet sich über:

$$T_f = \frac{E_f}{k_B} = \frac{h^2}{8k_B m_e} \cdot \left(\frac{3n_e}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (59)$$

Die sich ergebenden Wärmekapazitäten der Elektronen liegen dabei in einer Größenordnung von $1 \cdot 10^8 \text{ J/kgK}$.

2.1.6 Partikelsimulation mit DSMC

Übliche Strömungslöser sind für Kontinuumsströmungen geeignet, bis zu einer Knudsenzahl von etwa 0,1 (siehe Abbildung 6). Sie verwenden Navier-Stokes- und Euler-Gleichungen, welche im Bereich der freien Molekularströmung und in der Übergangsströmung ($Kn > 0,1$) nicht mehr geschlossen lösbar sind.

Der DSMC-Code (**D**irect **S**imulation **M**onte **C**arlo) Las Vegas [41] löst die Boltzmann-Transportgleichung. Er wird üblicherweise zum Simulieren von hochenthalpen Strömungen, wie sie in Wiedereintrittsmanövern auftreten, verwendet. Ihm wird ein Anzahlteilchendichte-Verteilungsfeld im Rechengitter initial vorgegeben. Teilchen werden dann solange am Einlass hinzugegeben, bis sich nach Lösen der Transportgleichungen ein Gleichgewicht entlang der Randbedingungen einstellt und eine stationäre Lösung gefunden ist. Die Anzahl der zu rechnenden Partikel wird aus ressourcentechnischen Gründen mittels eines Makropartikelfaktors verringert. Ein Simulationspartikel entspricht also einer definierten Zahl von realen Partikeln, wodurch Las Vegas ein statistisches Verfahren ist.

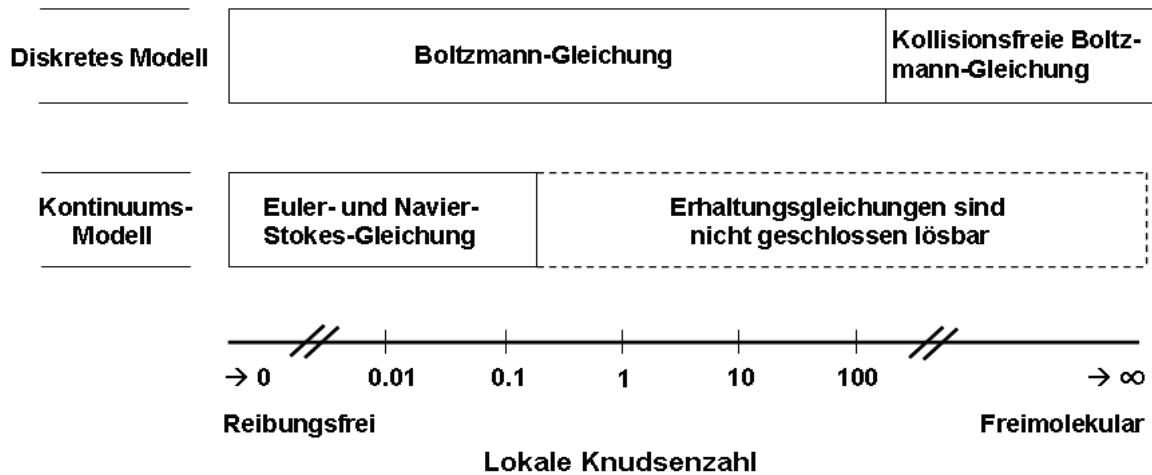


Abbildung 6: Übersicht der Anwendung verschiedener numerischer Gleichungen zum Lösen von fluiden Problemen in Abhängigkeit von der Knudsenzahl [42].

Die Simulationspartikel kollidieren mit der Wand und weiteren Simulationspartikeln, wobei sich die Geschwindigkeiten und bei chemischen Reaktionen die beteiligten Spezies ändern können. Die Partikelbewegung (geradlinig) und der Stoß (binär) werden getrennt betrachtet. Auf Basis der Newtonschen Bewegungsgleichungen werden dann die neuen Positionen der Partikel errechnet.

Die Vorgänge Stoß und Bewegung können getrennt betrachtet werden, indem der Zeitschritt kleiner gesetzt wird als die mittlere Kollisionszeit. Eine detaillierte Beschreibung ist zu finden in [43].

Ursprünglich war der Code nur für neutrale Spezies ausgelegt. Erweitert wurde das Model 1985 von Bird [44]. Er beseitigte das Problem verschiedener Zeitskalen zwischen Elektronen und Ionen oder Atomen, indem er die Elektronen an die Mutter-Ionen band. Dadurch mussten nur noch Atome und Ionen räumlich bewegt werden.

2.2 Plasmaerzeugung mit einer Hohlkathode

Die Hohlkathode ist eine sehr effektive Plasmaquelle, mit der eine um ein bis zwei Größenordnungen höhere Plasmadichte erreicht werden kann als mit konventionellen Glimmentladungen [45]. Ihre Eigenschaft hinsichtlich der, durch ihre Geometrie bedingten, einfachen Erzeugung hoch reaktiver Plasmen ist einzigartig [46]. Auch die Elektronentemperaturen können mit mehreren eV sehr hoch liegen [47].

Es existieren verschiedene Hohlkathoden-Konfigurationen. Die am häufigsten und bereits früh untersuchte Konfiguration ist die Anordnung zweier sich gegenüberliegender Kathoden mit externer Anode, welche an einer Gleichspannung anliegen (Abbildung 7 rechts). Diese Konfiguration ist sehr gut dazu geeignet grundlegende Untersuchungen am Hohlkathodenplasma (u.a. Zusammenwachsen der Glimmsäume, Verengung des Kathoden-Dunkelraums im HC-Modus, spektroskopische Untersuchungen der Emission, Untersuchungen der Plasmarandschicht) durchzu-

führen. Die bekanntesten Arbeiten mit dieser Konfiguration sind von Sturges und Oskam [29] [48] sowie von Little und von Engel [45].



Abbildung 7: Schematischer Vergleich zwischen einer linearen DC-Entladung (links) und einer Hohlkathoden-DC-Entladung (rechts).

Nicht zu verwechseln ist diese Konfiguration mit der Standard DC-Entladung zwischen einer Kathode und einer Anode (Abbildung 7 links), wie sie von Paschen [21], Townsend [18] und vielen anderen wie z.B. [20][49]-[54] verwendet wurde, um allgemeine grundlegende Untersuchungen am Plasma durchzuführen. Diese betrafen hauptsächlich Entladungsvorgänge und den Sekundärelektronen-Emissions-Koeffizienten γ (seine Abhängigkeiten zu Gas, Kathodenmaterial oder auch bei schwachen Feldern zum Elektrodenabstand).

Neben der linearen DC-Entladung, welche sich zwischen einem planaren, gleichgroßen Kathode-Anode-Paar einstellt, gibt es eine Vielzahl von nichtlinearen Entladungen. In Kapitel 2.1.2 wurden bereits die Untersuchungen an sphärischen Hohlkathoden von White und Allis [30][31] erwähnt. Die Anordnung eines langen Zylinders (Aspektverhältnis > 1) als Kathode mit zentrisch und extern positionierter Anode (gleiches Prinzip wie Abbildung 7 rechts) hat etwas häufiger Beachtung gefunden. So erfolgte dies beispielsweise im Rahmen der Arbeiten von Lisovskiĭ et al. [55][56], die eine Änderung des Paschen-Gesetzes für ihren Fall vorschlugen. Dieser lautete $U = f(pL, L/R)$ mit dem Zylinderradius R und dem Abstand L zur Anode. Pillow [57] sprach bei der gleichen Konfiguration von einer komplizierten Abhängigkeit zwischen den verschiedenen Entladungsparametern.

Während Hohlkathoden-DC-Entladungen häufig Verwendung fanden, um grundlegende Untersuchungen durchzuführen, kristallisierte sich die frequent angeregte Hohlkathode als besonders interessant heraus, denn sie hat den entscheidenden Vorteil, dass man keine Gegenelektrode benötigt (vgl. Kapitel 2.2.3). Daher haben Bárdoš et al. [6][58]-[62] genau dieses Konzept gewählt, um Plasmaquellen zu entwickeln, mit denen man aus einem aus der Hohlkathode austretenden reaktiven Plasmastrahl Schichten auf einem Substrat abscheiden kann.

2.2.1 Der Hohlkathodeneffekt

Steigert man schrittweise die Spannung an einer Hohlkathode, egal welcher geometrischer Konfiguration, sowohl bei DC als auch bei frequenter Anregung, so kann man beobachten, wie zuerst ein Glimmsaum um alle unter Spannung gesetzten metallischen Teile herum entsteht. Bei weiterer Steigerung der Spannung wächst dieser weiter, bis sich die in der Hohlkathode gegenüberliegenden Glimmsäume überlappen und verschmelzen.

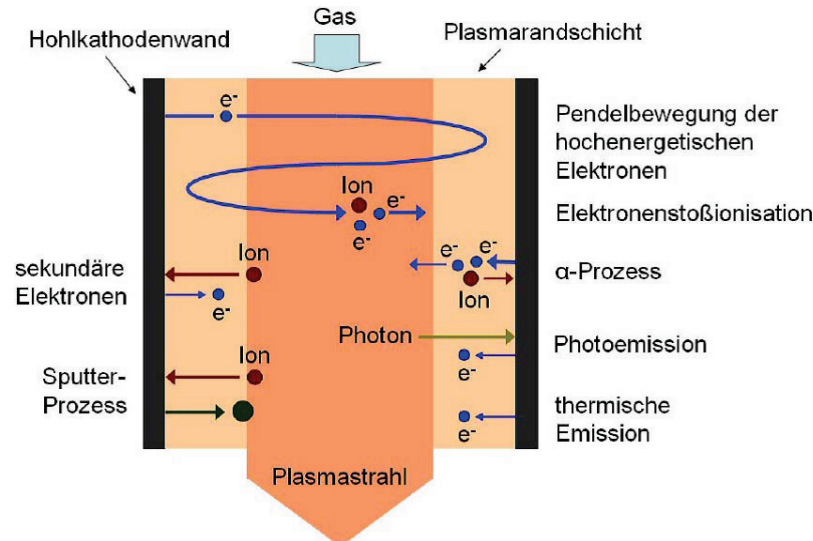


Abbildung 8: Schematische Darstellung der wichtigsten Prozesse bei der Hohlkathodenentladung nach Bárdoš et al. [58].

Das entstandene Kernplasma wird durch die Prozesse, die bereits das Glimmplasma erzeugen, verursacht und durch den Pendeleffekt verstärkt (siehe Abbildung 8). Bárdoš fasst die wichtigsten Prozesse in der Hohlkathodenentladung wie folgt zusammen [58]:

- Der Pendeleffekt: Aus der Kathodenwand austretende Elektronen können durch die positiv geladene Plasmarandschicht derart beschleunigt werden, dass sie bei dem Eintritt in das Kernplasma hochenergetisch sind. Diese hochenergetischen Elektronen oszillieren dann zwischen den abstoßenden Potentialen der Kathodenwände und verursachen zahlreiche inelastische Stöße, solange bis ihre kinetische Energie nahezu verbraucht ist. Durch ihr Vermögen, zahlreiche Stöße, die u.a. zur Ionisation beitragen, zu vollführen, sind sie die Hauptursache für den signifikanten Ionisationsgrad eines Hohlkathodenplasmas. In der Plasmarandschicht werden durch Stöße weitere Elektronen erzeugt und durch die Potentialdifferenz innerhalb der Randschicht beschleunigt. Die derartig beschleunigten Elektronen sind ebenfalls hochenergetisch. Der Pendeleffekt ist als dominanter Prozess zu betrachten. Er wurde erstmals von Little und von Engel beschrieben [45].
- α - Prozesse: In der Plasmarandschicht werden Neutralteilchen hauptsächlich durch Stöße mit Elektronen, die aus der Kathode austreten, ionisiert. Der Prozess ist druckabhängig und gehorcht dem Paschengesetz [60].
- γ - Prozesse: Sekundäre Elektronen werden hauptsächlich durch Ionen, die aus dem Kernplasma oder der Randschicht in Richtung Kathodenwand beschleunigt werden, aus dem Kathodenmaterial gelöst.
- Photoemission: Hochenergetische Photonen aus dem Plasma (bzw. hauptsächlich aus den Kathodendunkelräumen [45][63]) treffen auf der Kathodenwand auf und lösen Elektronen aus dem Material heraus.
- Thermische Emission: Durch den Ionenbeschuss der Kathodenwände kann sich diese derart erhitzen, dass Elektronen emittiert werden. Bei hoher

elektrischer Leistung kann dieser Prozess dominieren und sich selbst verstärken, so dass lokal Bogenentladungen stattfinden können. Der dominierende Prozess wird begleitet durch einen exponentiellen Anstieg des Entladungsstroms bei gleichzeitig fallender Entladungsspannung, wenn die Leistung konstant gehalten wird.

- Sputter-Prozesse: Das Kathodenmaterial kann durch Auftreffen von Ionen aus dem Plasma abgetragen werden. Bei diesem Prozess kann auch von Plasmaätzen gesprochen werden.

In der Hohlkathode existieren zwei Arten von Elektronen: Die schnellen, hochenergetischen, die eine Pendelbewegung ausführen, und die langsamen Elektronen, die z.B. durch klassische Stoßprozesse im Kernplasma erzeugt werden. Die langsamen Elektronen haben eine typische Maxwell-Verteilung bei Temperaturen von unter 1 eV. Sie erzeugen die Plasmadichte, den Stromtransport und das Potential-Profil im Plasma [64]. Die schnellen Elektronen besitzen eine Durchschnittsenergie von mehreren eV und sind wesentlich für die Ionisationsprozesse verantwortlich. Folglich sind sie auch verantwortlich für das Niveau der Plasmadichte.

Die Hohlkathode ist eine Art elektrostatische Falle für Elektronen [64], aber auch die geometrische Begrenzung einer Hohlkathode führt zu einzigartigen Effekten, welche die Hohlkathodenentladung erzeugen. So ist die Wahrscheinlichkeit, dass metastabil angeregte Atome oder erzeugte Photonen nicht verloren gehen sondern die Kathodenwand treffen und so zur Elektronenemission aus der Wand beitragen, durch die geschlossene Geometrie sehr hoch [8][45][57].

Ein weiterer Effekt der räumlichen Begrenzung in einer Hohlkathode ist die Einschnürung des Kathodendunkelraums, welche vor allem bei kleinen Kathodenabständen relevant wird (siehe Abbildung 9). Der Kathodendunkelraum ist hauptverantwortlich für die Produktion von hochenergetischen (ultravioletten) Photonen, daher spielt dieser Bereich eine wichtige Rolle [45][63]. Diese räumlichen Effekte sind bei zylindrischen Hohlkathoden aufgrund der Geometrie noch relevanter als bei parallel angeordneten Hohlkathoden. Aufgrund dessen sollte der Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient γ auch eigentlich nicht als konstant angesehen werden, wie Auday et al. [49] feststellen.

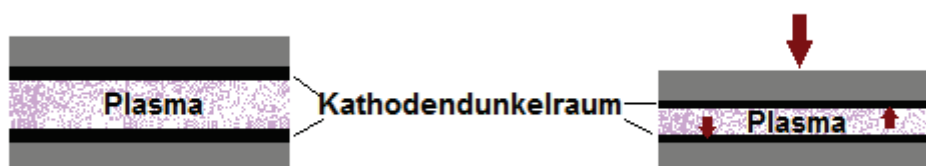


Abbildung 9: Einschnürung des Kathodendunkelraums.

Aufgrund der beschriebenen einzigartigen Effekte, die sich in der Nähe der Kathodenwände abspielen, hat die Temperatur der Hohlkathode einen entschei-

denden Einfluss auf das Plasma. Sturges und Oskam [29] schreiben, dass der Entladungsstrom bzw. primär die Anzahlteilchendichte an der Wand von der Kathodentemperatur abhängt, weshalb diese zum Zweck der Reproduzierbarkeit der Anwendungsbedingungen im Temperaturbereich von 25 °C bis 35 °C gehalten wurde.

2.2.2 Paschengesetz und Ähnlichkeitsbeziehungen in Hohlkathoden

Das Paschengesetz und die Ähnlichkeitsbeziehungen (Kapitel 2.1.2 und 2.1.3) sind auf Hohlkathodenentladungen mit Einschränkungen übertragbar, wie in diesem Kapitel verdeutlicht werden soll. Es wurde schon früh erkannt, dass die definierten Ähnlichkeitsgesetze (und damit auch die Entladungsgesetze) abweichen können, wenn nichtlineare Prozesse im Plasma eine dominierende Rolle spielen. Dies geschieht insbesondere, wenn die geometrischen Dimensionen schrumpfen [29].

Im Jahr 1991 untersuchten Pak et al. [65] erstmals analytisch nichtlineare Entladungsprozesse (sowohl HC-ähnliche als auch konventionelle Entladungen ohne Hohlkathode) im Millimeter-Bereich und beschrieben, dass die durch Ioneneinschlag entstandenen Sekundärelektronen ein größeres effektives $p \cdot d$ - Produkt besitzen und somit den Entladungsdurchbruch fördern. Noch aufschlussreicher für diese Arbeit sind die Untersuchungen von Mixon et al. [63]. Im Jahr 1993 veröffentlichten sie die Ergebnisse zu experimentellen Untersuchungen über die Skalierungseigenschaften von zylindrischen Hohlkathodenentladungen im Millimeter-Bereich. Sie stellten fest, dass die minimale Durchbruchspannung (das Paschen-Minimum) steigt, wenn der Durchmesser der zylindrischen Hohlkathode fällt. Dies wird mit der gleichzeitigen Einschnürung des Kathodendunkelraums erklärt, wodurch die Entstehung von ultravioletten Photonen abgeschwächt wird (siehe Abbildung 9). Sie bezeichnen die Kurven die sie erhalten als Kurvenschar, die sich durch ein DC-Offset unterscheiden. Des Weiteren stellen sie fest, dass man den Durchmesser der Hohlkathode eigentlich nicht mit dem im Paschengesetz geforderten Elektrodenabstand einer linearen Entladung gleichsetzen darf und dass das Aspektverhältnis der zylindrischen Hohlkathode keinen Einfluss auf die Entladung hat.

Einen zu [63] gänzlich anderen Zusammenhang zwischen Durchbruchspannung und Plasmadimension fanden im Übrigen Ledernez et al. [66]. Sie variierten in einer konventionellen linearen Entladung zwischen Kathode und Anode den Abstand im Zentimeter-Bereich. In dieser Anordnung fällt das Paschen-Minimum mit fallendem Elektrodenabstand.

Das Paschengesetz und die Ähnlichkeitsbeziehungen, ebenso die Randschichttheorien (siehe Kapitel 2.1.2), können in Hohlkathodenentladungen also höchstens als Anhaltspunkt dienen. Die Analytik der Hohlkathode muss in Zukunft noch weiter entwickelt werden.

2.2.3 Die HF-Hohlkathode als reaktive Plasmaquelle

Ein unter Hochfrequenz erzeugtes Hohlkathodenplasma kann je nach Zielanwendung entscheidende Vorteile haben. Wie zu Beginn des Kapitels 2.1.6 bereits erwähnt wurde, ist die frequent angeregte zylindrische Hohlkathode besonders geeignet, wenn man einen hochenergetischen Plasmastrahl erzeugen möchte.

Die HFHC benötigt keine Gegenelektrode, um ein Plasma zu erzeugen. Durch das hochfrequente Spannungssignal werden in allen metallischen Oberflächen (in der Hohlkathode, in Substrathaltern, in elektrischen Leitungen und sonstigen metallischen Teilen im Rezipienten) elektrische Ströme induziert, welche einen Glimmsaum um diese Oberflächen erzeugen. Die Plasmarandschicht des Glimmplasmas um die Hohlkathode übernimmt beim Zünden des Hohlkathodenplasmas die Rolle der Gegenelektrode, danach ist das Hohlkathodenplasma selbst die virtuelle Anode. Nach dem Zünden sind alle metallischen Oberflächen innerhalb des Rezipienten weiterhin von einem Glimmsaum umgeben [6][60][62]. Jedoch ist dieser schwächer, als er während der Glimmentladung ist, denn der Großteil der elektrischen Leistung fließt in das Hohlkathodenplasma, welches einen geringeren elektrischen Widerstand besitzt als die Glimmplasmen.

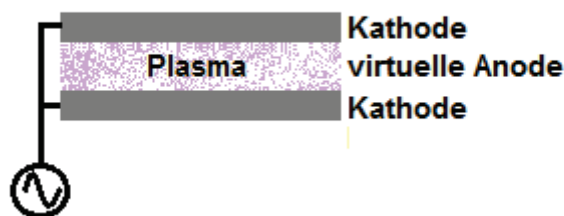


Abbildung 10: Schema einer hochfrequent angeregten Hohlkathode.

Durchströmt man die Hohlkathode mit einem eingestellten Massenstrom, so wird das Hohlkathodenplasma nach außen getragen und es entsteht ein Plasmastrahl. Dieser ist sehr gut dazu geeignet, die Oberfläche eines Substrats zu beschichten oder zu ätzen.

Doch auch an den Innenflächen der Hohlkathode finden Ätz- und Beschichtungsprozesse statt, weswegen nach einer Substratbeschichtung üblicherweise die Hohlkathode des Plasmajets wieder frei geätzt werden muss.

In dieser Arbeit ist die sonst unerwünschte Beschichtung der Innenkonturen der Hohlkathode das Ziel. Die Hohlkathode selbst ist das zu beschichtende Substrat.

Der Skin-Effekt

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, induziert das hochfrequente Signal in allen Oberflächen leitender Materialien, also in metallischen Oberflächen oder der Oberfläche eines Plasmas, einen Strom. Dieser Strom dringt aber je nach Frequenz und Material nur bis zu einer bestimmten Tiefe, der so genannten Skin-Tiefe, in die

Oberfläche ein. Dabei gilt je niedriger die Frequenz ist, desto höher ist die Eindringtiefe.

Da in dieser Arbeit die HFHC mit einer vergleichsweise niedrigen Frequenz, nämlich im Bereich einiger hundert Kilohertz, gearbeitet wird, ist es sinnvoll, die Eindringtiefe des Signals zu kennen. Diese könnte recht hoch sein und damit relevant werden im Hinblick auf die Parallelisierbarkeit des Plasmaprozesses (siehe Kapitel 5.1).

Bei gut leitenden Materialien errechnet sich die Eindringtiefe δ über den einfachen Ausdruck

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\sigma_{el} \omega \mu}} = \sqrt{\frac{1}{\sigma_{el} \pi f \mu_0 \mu_r}}, \quad (60)$$

wobei σ_{el} die elektrische Leitfähigkeit des Materials, ω die Kreisfrequenz bzw. f die absolute Frequenz des Signals und μ , μ_r , μ_0 die absolute Permeabilitätszahl, relative Permeabilitätszahl und die Permeabilitätskonstante sind. Die Größe μ_0 ist die Permeabilität (= Durchlässigkeit) von magnetischen Feldern im Vakuum. Die relative Permeabilität ist ein dimensionsloser Faktor, der die absolute Permeabilität eines Materials auf die des Vakuums bezieht.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Frequenz beträgt die Skin-Tiefe auf Edelstahloberflächen einige μm . Die Eindringtiefe in Kupfer liegt bei etwa $150 \mu\text{m}$.

Auch für das Hohlkathodenplasma lässt sich die Skin-Tiefe berechnen. Mit der minimalen elektrischen Leitfähigkeit des Plasmas von 5 kA/(Vm) aus Kapitel 2.1.3 und $\mu_r \approx 1$ wird eine maximale Eindringtiefe des HF-Signals von 16 mm erreicht.

2.2.4 Die Mikrohohlkathode

In Hinblick auf zukünftige Anwendungen ist es sinnvoll, die Bildung von Hohlkathodenentladungen in Mikrometerspalten oder Mikrometerlöchern zu erörtern.

Das Verhalten von Mikrohohlkathoden-Entladungen (**Micro Hollow Cathode Discharge**) unterscheidet sich stark von konventionellen Entladungen. Mikrohohlkathoden besitzen, wie der Name schon sagt, eine Ausdehnung der Kathoden und des Plasmas im Mikrometer-Bereich. Ab einer bestimmten kritischen Größe, mit ungünstigem Verhältnis aus Plasmaoberfläche zu Plasmavolumen, findet eine Transformation des kollektiven Plasmas in einen Zustand mit größenabhängigen Eigenschaften statt [67]. Hourdakis et al. [68] und Sismanoglu et al. [71] stellten in ihren Untersuchungen zu MHC-Entladungen starke Abweichungen vom Paschengesetz fest. Sismanoglu et al. belegen, dass mit sinkenden Dimensionen das Paschen-Minimum sinkt und immer weiter nach links verschoben wird. Gleichzeitig wird die üblicherweise steil nach links ansteigende linke Seite der Paschenkurve abgeschwächt. Grund dafür ist ein quantenmechanischer Effekt.

Durch das extrem hohe elektrische Feld tunneln Elektronen aus den Kathodenwänden in die Gasphase [71][72], und zwar bereits in der Dunkelentladungsphase, also bevor eine Entladung sichtbar wird.

Untersuchungen zur Skalierbarkeit von Mikroplasmen wurden von Smy und Clements [70] und Greenan et al. [69] unternommen. Smy und Clements schlagen eine Abhängigkeits-Formulierung für die Entladungsspannung U vor, welche den Faktor Bp/E berücksichtigt, welcher ein Maß für die Ionisation darstellt. Greenan et al. beobachten, neben Oszillationen von Strom und Spannung zwischen verschiedenen Entladungsregimes, Skalierungsbeziehungen zwischen Stromdichte j und Druck p die eher dem Faktor j^2p gehorchen als dem üblicherweise verwendeten Faktor j/p^2 (siehe Kapitel 2.1.3).

Betrachtet man unerwünschte MHC-Entladungen in einer normalen HC-Anwendung, die Spalte und Löcher im Mikrometerbereich aufweist (vgl. Abbildung 11), mit vorgegebener Spannung und festem maximalen Druck, können zwei gegenläufige Effekte auftreten und eine eindeutige Aussage ohne experimentelle Untersuchungen unmöglich machen.

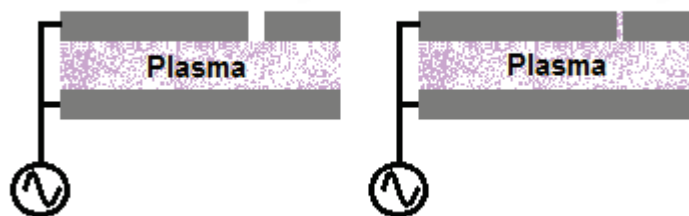


Abbildung 11: Schema einer HFHC mit Spalt. Links: keine MHC-Entladung im Spalt. Rechts: mit MHC-Entladung im Spalt.

Der eine Effekt besteht in der Anforderung eines höheren Drucks, als er im Referenzvolumen (der Hauptentladung der HC) vorliegt, um den gleichen Wert $p \cdot d$ zu erreichen. Der andere Effekt ist das Auftreten von gesteigertem Elektronen-Emissions-Vermögen des Kathodenmaterials bei ausreichend hohem elektrischen Feld E ($= U/d$). Der erste Effekt verhindert eine unerwünschte Entladung in Mikrospalten, der andere Effekt fördert die Entladung. Daher ist es sinnvoll, experimentell zu untersuchen, ab welcher Spaltgröße bei vorgegebener Gasart Spannung und Druckbereich eine unerwünschte Mikroentladung (Abbildung 11 rechts) auftritt und ab welcher Spaltgröße nicht mehr (Abbildung 11 links).

2.3 Diamantartige Kohlenstoffschichten

Obwohl die ersten diamantartigen Kohlenstoffschichten erst 1987 von Aisenberg und Chabot [73] erzeugt wurden, gibt es bereits ein sehr umfangreiches Wissen um dieses in der Natur nicht vorkommende Material. Diamantartiger Kohlenstoff besitzt derart nützliche Eigenschaften, dass weltweit bereits viele Untersuchungen durchgeführt und gute Nachschlagewerke wie [5][74][75] verfügbar sind. Robertson [5] hat

aus über 500 Quellen ein detailliertes Nachschlagewerk über diamantartigen Kohlenstoff, seine Herstellung, Anwendung und Eigenschaften, zusammengetragen. Die Informationen in diesem Kapitel stammen hauptsächlich aus jenem Nachschlagewerk, daher werden Textinhalte aus [5] nur bei einigen, wichtigen Aussagen einzeln gekennzeichnet.

2.3.1 Diamantartiger Kohlenstoff

Kohlenstoff kann eine Vielzahl von kristallinen und ungeordneten Netzwerkstrukturen bilden, da es in drei verschiedenen Hybridstufen vorkommen kann. Eine Hybridstufe ist einer von mehreren möglichen Zuständen des Atoms, deren Valenzelektronen in Orbitalen (Aufenthaltswolken) mit verschiedenen Energieniveaus vorliegen können.

Die sp^3 -Konfiguration ist diejenige, die in Diamantkristallen vorkommt. Das Kohlenstoffatom bildet eine tetraedrische Anordnung von vier starken σ -Bindungen zum benachbarten Kohlenstoffatom (siehe Abbildung 12 links). Es bildet sich so ein festes, dreidimensionales Kristallgitter (kubisch-flächenzentriert). Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ist dieses Kristallgitter thermodynamisch metastabil. Das bedeutet, dass sich diese tetraedrischen Kohlenstoffstrukturen nur unter Einfluss von hohem Druck und/oder hohen Temperaturen bilden. Diese Kristallstrukturen besitzen ganz besondere Eigenschaften. So besitzt Diamant das höchste E-Modul und die höchste Härte, die höchste Atomdichte, bei Raumtemperatur die höchste thermische Leitfähigkeit und den kleinsten thermischen Expansionskoeffizienten im Vergleich zu anderen Stoffen.

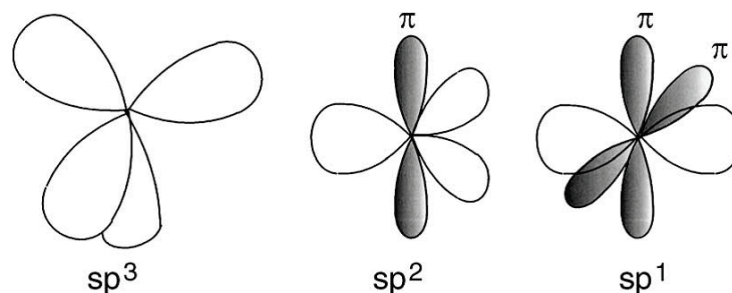


Abbildung 12: Hybridorbital-Konfigurationen von Kohlenstoff [5].

Die sp^2 -Konfiguration, welche bei Graphit vorliegt, bildet drei planar angeordnete σ -Bindungen im Winkel von 120° . Diese σ -Bindungen verbinden die Kohlenstoffatome untereinander in Form von Sechsecken. Das vierte Valenzelektron des Kohlenstoffatoms liegt in einem π -Orbital und kann so eine lockere π -Bindung (Van-der-Waals-Bindung) zu den benachbarten Kohlenstoffatomen der darüber oder darunter liegenden Kristallebenen ausbilden. Graphit ist dadurch anisotrop. Innerhalb der aus Sechsecken aufgebauten Kristallebenen besitzt es eine hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit. Zwischen den Ebenen besitzt es diese Fähigkeiten eher weniger. Durch die schwachen Bindungen zwischen den Schichtebenen können

diese gegeneinander gleiten. Graphit besitzt deshalb einen geringen Reibkoeffizienten.

Die letzte Hybridkonfiguration ist die sp^1 -Konfiguration, in welcher zwei der vier Valenzelektronen eine σ -Bindung eingehen und die anderen zwei eine π -Bindung. Mit dieser Konfiguration sind keine festen Strukturen zu bilden.

Aus der Gasphase eines kohlenstoffhaltigen Plasmas lassen sich so genannte DLC-Schichten abscheiden, in denen sowohl sp^3 -Bindungen als auch sp^2 -Bindungen in verschiedenen Verhältnissen vorliegen. Der Anteil an Wasserstoff, welcher sich aus den oft verwendeten Kohlenwasserstoffen ergibt, ist zudem ein wichtiges Merkmal. Abbildung 13 zeigt dazu das ternäre Phasendiagramm von DLC-Schichten. Entlang der drei Achsen sp^2 - sp^3 , sp^2 -H und sp^3 -H kann man die Art der Schicht bestimmen.

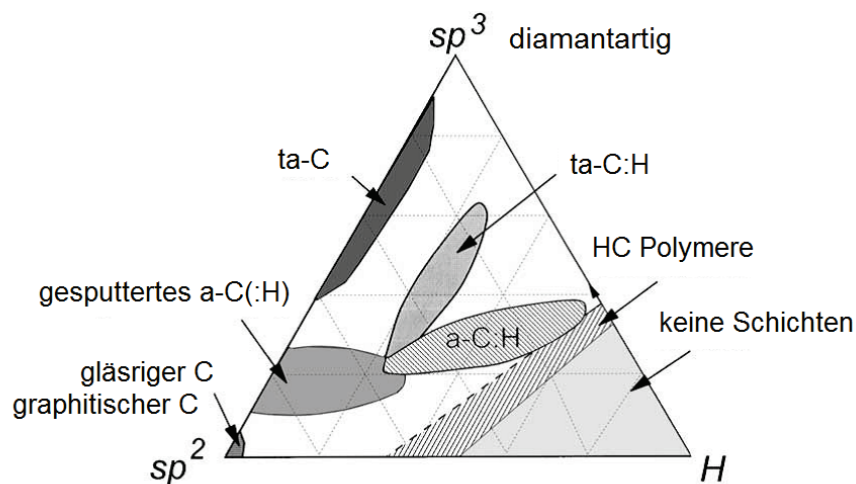


Abbildung 13: Ternäres Phasendiagramm von DLC-Schichten [5].

DLC hat zwar teilweise Eigenschaften von Diamant, wie hohe Härte (bis zu 50% der von Diamant), E-Modul und chemische Resistenz, doch lässt es sich wesentlich einfacher und günstiger herstellen als Diamant. Deshalb ist es sehr gut dazu geeignet, Oberflächen vor Verschleiß oder Korrosion zu schützen, wie es bereits in einem breiten Spektrum von Anwendungen geschieht. Es ist jedoch zu beachten, dass eine DLC-Schicht durch die sp^3 -Bindungen ebenfalls metastabil ist. Bei Temperaturen über 250 °C - 350 °C beginnen sich die sp^3 -Bindungen allmählich in sp^2 -Bindungen umzuwandeln [5]. Die so genannte Regraphitisierung findet statt. Bei amorphen, hydrogenisierten DLC-Schichten ($a\text{-C:H}$ -Schichten) tritt zusätzlich bei hohen Temperaturen allmählich der Wasserstoff aus der Schicht heraus. Dieser Prozess beginnt bei 300 °C [76] und erreicht bei Temperaturen um 450 °C signifikante Ausmaße [77].

Durch Herausschlagen von Kohlenstoff aus Graphitplatten mithilfe eines Plasmastrahls (Absputtern) lassen sich auf einem Substrat wasserstofffreie Schichten mit hohem sp^3 -Anteil abscheiden. Durch Erhöhung der Leistung des Plasmas, z.B. durch Erzeugen von Lichtbogenentladungen (auch als „Arcen“

bezeichnet, lat. Arcus = Bogen), können die Bruchstücke aus der Graphitplatte soweit verkleinert werden, dass sich auf dem Substrat, welches zur Beschleunigung der Ionen an ein gepulstes DC-Signal (BIAS) angeschlossen ist, mehr sp^3 -Bindungen bilden können. Ein hoher Anteil an sp^3 -Bindungen kann erreicht werden, wenn möglichst viele C^+ -Ionen mit Energien um die 100 eV zur Verfügung stehen [5]. So genannte tetraedrische Kohlenstoffschichten (ta-C) entstehen (Abbildung 13 links oben). Diese besitzen eine sehr hohe Härte und Verschleißbeständigkeit. Die Wachstumsraten der so erzeugten Schichten sind jedoch sehr gering, die Dichte der Schicht analog dazu sehr hoch.

Durch PACVD-Prozesse (**P**lasma **A**ssisted **C**hemical **V**apor **D**eposition) lassen sich wasserstoffhaltige DLC-Schichten herstellen. Der Wasserstoff ist dabei eigentlich nicht erwünscht, denn dieser führt dazu, dass die Schicht relativ zu wasserstofffreien Kohlenstoffstrukturen weicher wird. In konventionellen PACVD-Prozessen können die bereits erwähnten amorphen, hydrogenisierten Kohlenstoffschichten (a-C:H, siehe Mitte Abbildung 13) erzeugt werden. PACVD-Reaktoren, die höhere Plasmadichten als konventionelle Reaktoren erreichen, sind im Stande wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten mit geringerem Wasserstoffanteil und höherem sp^3 -Anteil zu erzeugen (ta-C:H).

Der Vorteil von PACVD-Prozessen gegenüber Sputter-Prozessen ist die Einfachheit des Prinzips. In einem PACVD-Prozess werden einem Trägergas wie Argon, welches sich leicht ionisieren lässt, kohlenstoffhaltige Gase in geringen Anteilen beigemischt und somit ein reaktives Plasma erzeugt.

Bei den verwendeten kohlenstoffhaltigen Gasen handelt es sich um Kohlenwasserstoffe. Meistens wird Methan (CH_4) oder Acetylen (C_2H_2) verwendet, wobei hier das Acetylen ein für die Schicht, in der möglichst wenig Wasserstoff vorhanden sein soll, günstigeres Verhältnis aus C-Atomen und H-Atomen besitzt. Außerdem besitzt Acetylen einen weiteren Vorteil. Seine starke Dreifach-Kohlenstoff-Bindung ($C\equiv C$), die beim Beschichten mit Niederdruckplasmen, meist ohne zerstört zu werden, in die Schicht eingebaut wird, verleiht der Schicht Beständigkeit. Auch hat Acetylen eines der geringsten Ionisationspotentiale aller Kohlenwasserstoffe [5] Es wird daher gerne als reaktives Gas für DLC-Schichten mit mechanischer Anwendung verwendet. Für elektronische Anwendungen ist Acetylen nicht geeignet, da es schwer in sehr reiner Form zu bekommen ist. Es besitzt substantiell Beimengungen von Stickstoff, welcher speziell bei hohen Plasmadichten mit in die Schicht eingebaut wird.

In dieser Arbeit wird die Abscheidung von a-C:H -Schichten mit PACVD im Inneren der Sackloch-Hohlkathode aus einem Argon-Acetylen-Plasma untersucht.

Man kann sich so eine Schicht als ein ungeordnetes Netzwerk aus verschiedenartig miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen vorstellen. Es liegen diamantartige sp^3 -Bindungen und graphitartige sp^2 -Bindungen in einer amorphen Struktur vor. Außerdem sind $C\equiv C$ -Bindungen, die aus dem Acetylen stammen, eingebaut. Zu einem geringen Anteil können auch sp^1 -Bindungen vorhanden sein. Der Wasserstoff

in der Struktur kann über eine Valenzelektronen-Verbindung fest eingebunden oder auch lose im Netzwerk eingeflochten sein.

Nach der RCN-Theorie (**R**andom **C**oalent **N**etwork) sind die Bedingungen in der Schicht dann optimal, wenn die durch Bindungen vorgegebenen Randbedingungen der Zahl der mechanischen Freiheitsgrade der Atome entsprechen. Sind die Atome durch Bindungen zu stark in ihren Bewegungsmöglichkeiten eingeschränkt, ist die Schicht zwar hart aber auch aufgrund der inneren Spannungen instabil, was unter anderem zu einer schlechten Haftung führen kann [5][78][79].

Robertson trägt die wichtigsten Daten bekannter Kohlenstoffschichten tabellarisch zusammen. Ein Auszug davon ist unten dargestellt. Die Härte der in dieser Arbeit abgedruckten a-C:H-Schichten liegt zwischen 10 und 20 GPa (Kapitel 4.3.2.1). Demnach sind die Schichten den harten a-C:H-Schichten zuzuordnen.

Tabelle 1: Auszug einiger von Robertson [5] zusammengetragener Daten amorpher Kohlenstoffschichten und weiteren Kohlenstoffstrukturen.

| | sp ³ [%] | H [%] | Dichte [g/cm ³] | Härte [GPa] |
|---------------------|---------------------|-------|-----------------------------|-------------|
| Diamant | 100 | 0 | 3,515 | 100 |
| Graphit | 0 | 0 | 2,267 | |
| ta-C | 80-88 | 0 | 3,1 | 80 |
| a-C:H hart | 40 | 30-40 | 1,6-2,2 | 10-20 |
| a-C:H weich | 60 | 40-50 | 1,2-1,6 | <10 |
| ta-C:H | 70 | 30 | 2,4 | 50 |
| Gläseriger C | 0 | 0 | 1,3-1,55 | 3 |
| Polyethylen | 100 | 67 | 0,92 | 0,01 |

2.3.2 Schichtwachstum und -härte

Es existieren verschiedene Schichtbildungsmodelle. Am einfachsten zu verstehen ist die Schichtbildung durch reinen Ionenbeschuss auf das Substrat, wie es bei der Bildung von ta-C-Schichten der Fall ist.

Das Subplantationsmodell beschreibt diese Vorgänge anschaulich und wurde von Lifshitz et al. [80] durch Analyse des Tiefenprofils von Schichten, die mit C⁺-Ionen mittlerer Energie erzeugt wurden, belegt.

Durch Anlagern von C⁺-Ionen an der Schichtoberfläche bilden sich nur sp²-Bindungen aus, denn weder Druck noch Temperatur sind hier ausreichend für Bildung von sp³-Bindungen. Erzeugt man in einem Plasma also nur schwach energetische C⁺-Ionen, so bildet sich nur eine Graphitschicht. Erhöht man sukzessive die Ionenenergie auf einen bestimmten Wert, so sinkt der effektive Wirkungsquerschnitt zwischen Ionen und Schichtoberfläche so weit, dass ein Ion durch die Schichtoberfläche dringen kann und sich so unterhalb der Oberfläche einnistet. Dabei kann es ein bereits vorhandenes Atom aus einer Verbindung lösen und in der Umgebung die Bildung neuer Verbindungen erzwingen. Diese Energiegrenze wird „penetration threshold“ E_p genannt und liegt bei C⁺-Ionen bei etwa 100 eV. Daher ist in der Literatur der Wert 100 eV, auch bekannt als die benötigte Ionenenergie zur

Bildung harter DLC-Schichten. Durch den höheren Druck unterhalb der Schicht, der durch die Subplantation verursacht wird, wird die Bildung von sp^3 -Bindungen erzwungen, auch wenn nach dem Eindringen eines Ions und der resultierenden Druckerhöhung eine Entspannung folgt. Abbildung 14 stellt die Vorgänge der Subplantation graphisch dar: direkte Subplantation, indirekte Subplantation durch Stoßübertragung (knock-on) und Entspannung der Verdichtungszone.

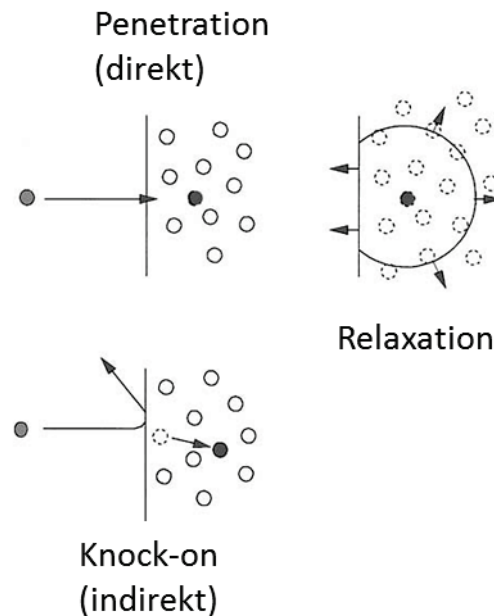


Abbildung 14: Schema der Prozesse während der Subplantation [5]. Direkte und indirekte Subplantation sowie Entspannung der verdichteten Regionen.

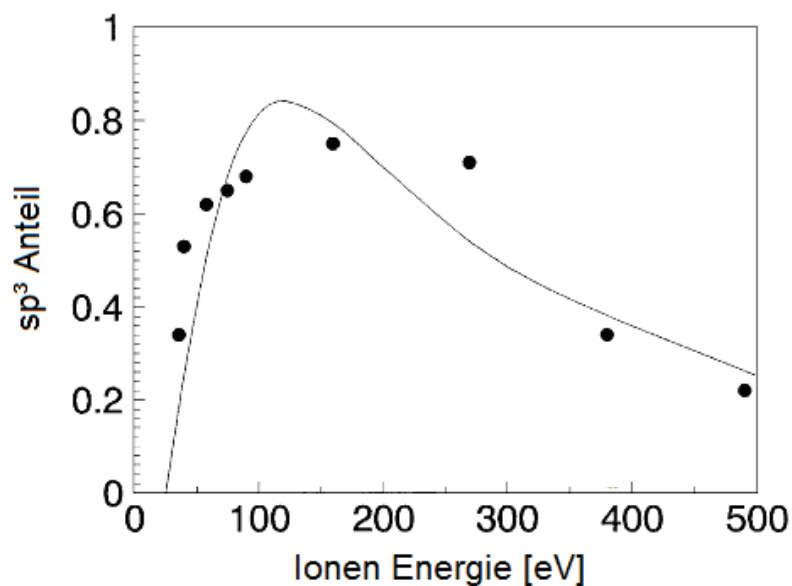


Abbildung 15: Vergleich von experimentellen Daten (Punkte) der Anteile von sp^3 -Bindungen (entspricht qualitativ der Härte der Schicht) in einer ta-C -Schicht mit der theoretischen Kurve aus dem Subplantationsmodell [81].

Steigt die Ionenenergie weiter an, dringen die Ionen zum einen tiefer in die Schicht ein und strukturieren dort das Netzwerk um, was zunächst gut für die Schicht zu sein

scheint. Doch zum anderen besitzen sie weiterhin ein Übermaß an Energie, welches nur abgebaut werden kann, indem das Ion Energie in Form von infraroten Photonen abstrahlt. Diese thermischen Spitzen verursachen eine Regraphitisierung von sp^3 -Bindungen, wodurch diese Stück für Stück abgebaut werden (siehe Abbildung 15).

Beim Wachstum von a-C:H-Schichten spielen verschiedene Mechanismen eine Rolle. Ein großer Anteil des Gesamt-Massenstroms auf die Oberfläche ist durch Adsorption von Radikalen gegeben. Im Gegensatz zu ta-C-Schichten beträgt der Ionenstrom nur einen Bruchteil des Gesamt-Massenstroms. Diese werden weiterhin durch Subplantation in die Schicht eingebaut und verdichten diese. Dies geschieht mit einzelnen C^+ -Ionen und H^+ -Ionen. Letztere dringen aufgrund ihrer geringen Größe tiefer in die Schicht ein als C^+ -Ionen. Auch Radikale, beispielsweise C_2^{++} oder C_2H^+ , die genügend Energie besitzen, können beim Auftreffen auf der Oberfläche durch Aufspaltung in einzelne Ionen die Oberfläche passieren, so dass Ionen der vormaligen Radikale ebenfalls subplantiert werden. Da der in der Schicht eingebaute Wasserstoff, aufgrund seiner geringen Größe, das Schichtnetzwerk leicht passieren kann, kommt es vor, dass ein in die Schicht eindringendes H^+ -Ion ein bereits in der Schicht gebundenes H^+ -Ion herausschlägt und sich mit ihm zu Wasserstoff verbindet. Es sei hier zu erwähnen, dass Wasserstoff leicht aus einer bereits bestehenden Verbindung herausgerissen werden kann. Seine Bindung an C-Atome ist aufgrund seiner geringen Größe recht schwach. So können offene Verbindungen innerhalb der Schicht entstehen.

Diese offene Verbindung kann wieder geschlossen werden, wenn ein C^+ -Ion oder ein anderes H^+ -Ion an der gleichen Stelle in die Schicht eindringt. Dabei ist es natürlich von Vorteil, wenn ein C^+ -Ion an Stelle von dem H^+ -Ion tritt. Bei höheren Substratspannungen fällt so der Wasserstoffgehalt der Schicht.

Abbildung 16 veranschaulicht die beschriebenen Prozesse beim Schichtwachstum von a-C:H-Schichten.

Ein großer Teil der Prozesse findet unmittelbar an der Oberfläche der Schicht statt (Adsorbed Layer Modell). Die Schichtoberfläche ist üblicherweise voller C-H-Verbindungen, wie in Abbildung 16 dargestellt, und somit eigentlich chemisch passiv. Radikale können sich so nicht direkt mit der Oberfläche verbinden. Es sei denn es existiert, wie dargestellt, eine offene Verbindung zu einem im Netzwerk integrierten C-Atom an der Oberfläche. Durch Einbau von Radikalen wächst die Schicht am schnellsten, was nicht unbedingt wünschenswert ist.

Diese offenen Verbindungen, an welchen sich die Radikale setzen können, entstehen, wenn sich H^+ -Ionen aus dem Plasma mit H^+ -Ionen der Oberfläche zu Wasserstoff verbinden. Die H^+ -Ionen aus dem Plasma sind also im Stande, die Oberfläche der Schicht vom bereits gebundenen Wasserstoff frei zu ätzen. C^+ -Ionen, welche nicht genügend Energie besitzen um die Oberfläche zu passieren, können ein Oberflächen- H^+ -Ion aus einer bestehenden C-H-Verbindung lösen und sich selbst an seine Stelle setzen.

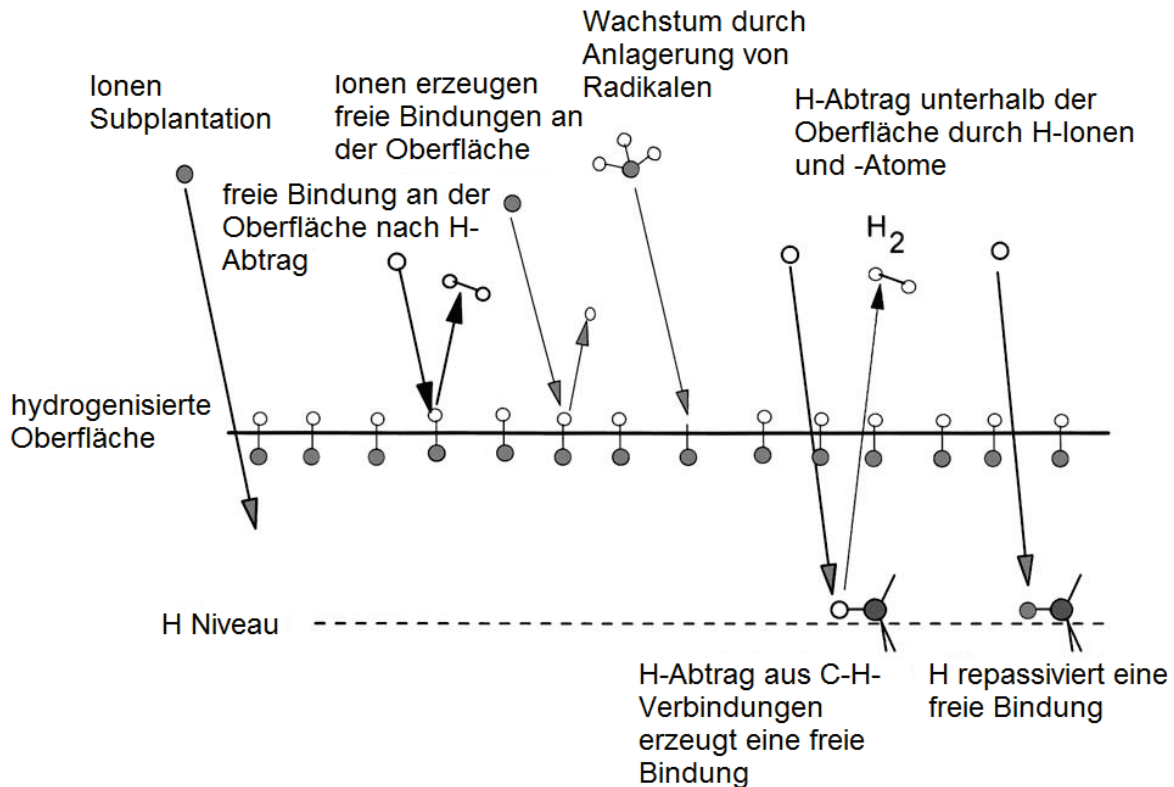


Abbildung 16: Prozesse während des Schichtwachstums von $a\text{-C:H}$ -Schichten [5].

Der Wasserstoff scheint eine wichtige Rolle beim Entstehen und Stabilisieren von sp^3 -Verbindungen zu spielen [82], somit sind die Wachstumsprozesse von $a\text{-C:H}$ -Schichten sehr komplex.

Um eine möglichst hohe Dichte und Härte zu erzielen, müssen möglichst viele C^+ -Ionen in die Schicht eingebaut werden, welche möglichst viele sp^3 -Verbindungen bilden. Analog zum Subplantationsmodell muss ein bestimmtes Energieniveau gewährleistet sein.

Abbildung 17 zeigt die Dichte von $a\text{-C:H}$ -Schichten in Abhängigkeit von der Substratspannung pro Kohlenstoffatom. Die erhaltenen Kurven sind qualitativ ähnlich der Kurve aus Abbildung 15. Dies bestätigt die Relevanz des Subplantationsmodells für die Bildung von $a\text{-C:H}$ -Schichten. Auch hier setzt bei zu hoher Ionenenergie eine Regraphitisierung und somit eine Ausdehnung und Aufweichung der Schicht ein.

Ein weiterer wichtiger Prozess tritt auf, wenn die Temperatur des Plasmas so hoch ist, dass Wasserstoff hauptsächlich in ionisierter Form vorliegt. Dadurch wird die Schichtoberfläche kontinuierlich geätzt und die Wachstumsrate der Schicht fällt.

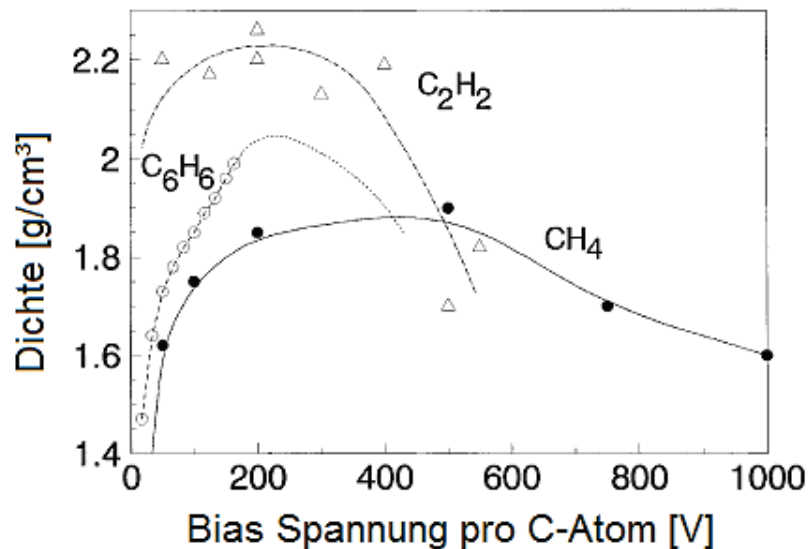


Abbildung 17: Dichte einer a-C:H-Schicht für verschieden Reaktivgase in Abhängigkeit von der Substrat-Spannung (BIAS) pro C-Atom [83].

Bezieht man nun die Fakten aller vorangehenden Kapitel bezüglich der Spannung auf die in dieser Arbeit von innen zu beschichtende Sackloch-Hohlkathode, so kann man folgendes festhalten:

- Die nach Abbildung 17 optimale Spannung pro Kohlenstoffatom für Acetylen beträgt 200 V, also 400 V gesamt.
- Die minimale Spannung ist durch die Bedingung für den Hohlkathodeneffekt vorgegeben.
- Die Spannung an der Hohlkathode gibt die Plasmadichte, die Ionenenergie und die Gastemperatur des Plasmas vor.
- Die Spannung, unter der das Hohlkathodenplasma erzeugt wird, ist gleichzeitig die Substrat-Spannung (das BIAS).
 - ➔ Die Vereinigung von optimalen Bedingungen des Plasmas mit optimalen Bedingungen des Schichtwachstums kann zu Kompromissen führen (siehe Kapitel 4.3.2.1).

2.3.3 Härte und Verschleißbeständigkeit

Wie eine Schicht möglichst hart wird, ergibt sich aus den im vorigen Kapitel beschriebenen Wachstumsmodellen. Man kann zusammenfassen:

Ein hoher Anteil an sp^3 -Verbindungen innerhalb der Schicht bedeutet eine hohe Härte. Je weniger Wasserstoff innerhalb der Schicht an Kohlenstoff gebunden ist, desto mehr Kohlenstoffverbindungen können entstehen. Diese C-C-Verbindungen sind höher energetisch und damit resistenter als Verbindungen zwischen Kohlenstoff und dem flüchtigen Wasserstoff, aber dafür können mehr Spannungen in der Netzstruktur entstehen, denn ein Kohlenstoffatom benötigt mehr Platz als Wasserstoff. Findet eine Anbindung eines Kohlenstoffatoms in das Netzwerk unter nicht

optimalen Bedingungen statt, so ergeben sich große Spannungen innerhalb des Netzwerks, welche zwar einen hohen Widerstand gegen statische Belastungen aufweisen (Härte), jedoch einen geringen Widerstand gegen komplexere Belastungsformen, wie bei der durch Reibung vorkommenden Kombination aus Scher-, Druck- und thermischer Belastung [5].

Die Vorgänge während der Reibung zwischen der DLC-Schicht und einem Gegenkörper sind stark von der Schicht abhängig. Daher hat es in der Vergangenheit sehr viele Untersuchungen über die Reibungs- und Verschleißmechanismen in DLC-Schichten gegeben. Aber nicht nur wegen der Komplexität, sondern auch wegen der besonders guten Reibeigenschaften von DLC-Schichten, welche gerne als fester Schmierstoff bezeichnet werden, wurden diese Vorgänge ausführlich untersucht oder zusammengetragen [5][74][75][84]-[92] oder auch modelliert [93][94]. Grundlegende Einflussparameter auf den Verschleiß einer Schicht sind Material und Form des Gegenkörpers (üblicherweise nimmt man in Tests eine Stahlkugel), der Normdruck F_N , die Reibgeschwindigkeit v und das Umgebungsklima (Temperatur T und relative Feuchtigkeit h). Die charakteristischen Größen einer reibenden Belastungsform sind der Reibkoeffizient μ und die Schichtverschleißrate w .

Das Verhalten der chemischen Bindungen (Formieren und Brechen) an der Grenzfläche zwischen den Reibpartnern bestimmt die Reibung, während das Brechen von größeren Teilen der Schicht den Verschleiß bestimmt [84]. Bis zu einem gewissen Punkt sinken der Reibkoeffizient und die Verschleißrate bei steigenden Reiblastparametern (v , F_N). Dabei hat die Reibgeschwindigkeit einen größeren Einfluss als die Normalkraft [85]. Durch die Reibung wird an den Rauheitsbergen der Schicht eine lokale Temperatur T_{Flash} induziert. Übersteigt diese Temperatur die Regraphitisierungs-Temperatur von 250 °C bis 350 °C, so bildet sich an dieser Stelle Graphitstaub. Dieser Effekt ist erwünscht, denn der Graphitstaub wirkt wie ein Schmiermittel und verlangsamt so den Prozess des Verschleißens. Daher kann es vorkommen, dass Schichten eine bessere Verschleißbeständigkeit aufweisen, wenn die Last erhöht wird.

Die an den Rauheitsbergen der Schichtoberfläche induzierte Temperatur kann berechnet werden über [86]:

$$T_{Flash} = \frac{\mu F_N v}{4(K_1 + K_2)a} \quad (61)$$

Sie hängt neben den bereits erwähnten Parametern Reibkoeffizient μ , Normdruck F_N und Reibgeschwindigkeit v noch von der thermischen Leitfähigkeit K der beiden Materialien und dem Radius der realen Kontaktfläche a ab, welche wiederum von der Normalkraft F_N und der Schichthärte H_{DLC} abhängt und sich wie folgt berechnen lässt:

$$a = \left(\frac{F_N}{\pi H_{DLC}} \right)^{1/2} \quad (62)$$

Der Reibkoeffizient und damit auch die Verschleißrate werden zusätzlich noch von den Umgebungsbedingungen beeinflusst [84].

Der Einfluss von Luftfeuchtigkeit hängt zum Beispiel stark von der Schicht ab. Einer wasserstofffreien Schicht wie ta-C nützt es zum Beispiel, wenn die Umgebung feucht ist. Einer stark wasserstoffhaltigen Schicht, wie weichere a-C:H-Schichten, nützt es wenn die Luft trocken ist. Die chemischen Vorgänge in einer sogenannten Triboschicht, die zwischen den Reibpartnern entsteht, sind sehr komplex.

In Triboschichten von a-C:H gegen Metall finden sich neben Graphit auch vermehrt a-C:H-Staub und Oxidverbindungen vom Gegenkörper. Solange der Gegenkörper nicht zu sehr oxidiert ist, kann sich a-C:H-Staub anlagern und durch seine hydrophoben Eigenschaften vor dem Oxidieren schützen [5]. Zum einen ist das wünschenswert, weil ein Metalloxid bis zu drei Mal härter sein kann als das Metall selbst [95], und zum anderen ist so der Reibkoeffizient sehr niedrig, weil dadurch zwei gleiche Materialien aufeinander reiben.

Wird der Reibkontakt durch Wasser geschmiert, so reagieren ta-C-Schichten mit einem geringeren Reibkoeffizienten und a-C:H-Schichten mit einem schnellen Versagen darauf, während beide Schichtformen auf eine Ölschmierung mit einer Lebensdauererhöhung reagieren [74].

Steht die Schicht unter sehr hohen Eigenspannungen, können Scher- und Druckbelastungen schnell zum Versagen der Schicht führen. Es lösen sich größere Bruchstücke die den Reibkoeffizienten und somit den Verschleiß der Schicht erhöhen. Auch möglich ist das Abplatzen ganzer Schichtfragmente bis hinunter auf die Haftschrift oder das blanke Substrat. Je nach Anwendungsziel ist es daher möglicherweise nicht sinnvoll, die DLC-Schicht derart zu optimieren, dass sie möglichst hart ist, sondern dass sie einen möglichst hohen Widerstand gegen komplexe Belastungsformen aufweist (vgl. Kapitel 4.3.2.1).

3 Aufbau und Durchführung

In diesem Kapitel werden zunächst die experimentellen Aufbauten, Methoden und die Durchführung der einzelnen Versuchsreihen, die relevant für die Prozessentwicklung (Kapitel 4) und die Prozessüberwachung (Kapitel 5.2) sind, beschrieben. Danach folgt die Beschreibung der im Rahmen der Prozessentwicklung durchgeführten Simulationen.

3.1 Plasma- und Beschichtungsversuche

3.1.1 Aufbau

Zunächst wurden eine Probenvorrichtung und Proben aus Edelstahl angefertigt, die ein sowohl auswechselbares wie prüfbares Sackloch bilden. Für Plasmauntersuchungen ohne Schichtabscheidung, oder zumindest ohne Prüfvorhaben, wurden immer zwei Rohrhälften in einem dazu konzipierten Halter eingespannt und von einem die Stirnfläche des Sacklochs bildendem Endstück abgeschlossen. Dieses Proben-Konzept 1 ist in Abbildung 18 links mit einer Rohrhälfte in Grün und dem Endstück in Gelb dargestellt. Für Plasmauntersuchungen mit Schichtabscheidung wurden statt zweier Rohrhälften für jeden Prozess ein geschlitztes Rohr und eine Prüfplatte verwendet, welche den Schlitz des Rohres abdeckt (Proben-Konzept 2). Die Prüfplatte (siehe Abbildung 18 rechts, grün-transparent) bildete somit eine ebene Fläche in Richtung der Längsachse der zylinderähnlichen Sackloch-Geometrie. Dies war notwendig, da jegliche Arten der Qualitätsprüfung der Schichten auf ebenen Flächen durchzuführen sind.

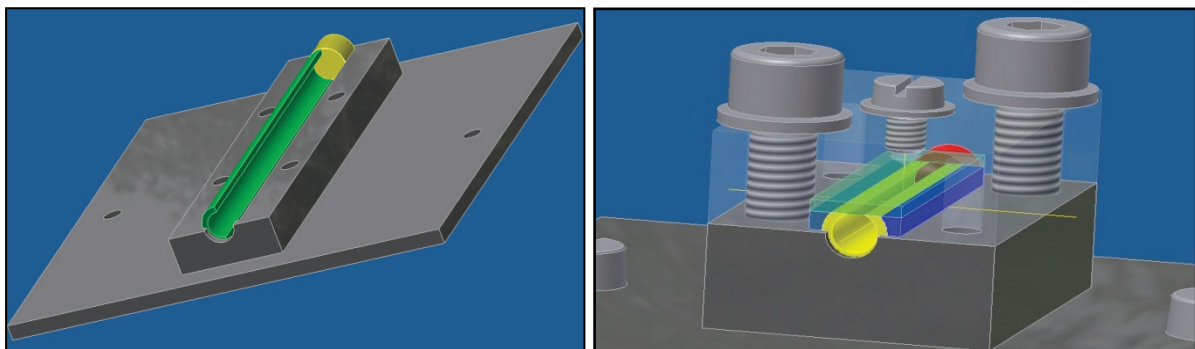


Abbildung 18: Proben-Konzepte.

Der Zustand der Proben war fest definiert. Die Teile wurden jeweils in einem Isopropanol-Bad vorgereinigt, um Schmutzrückstände zu entfernen. Außerdem wurde die Temperatur der Proben zu Beginn eines Plasmaversuchs konstant zwischen 25 °C und 30 °C gehalten, um die sich einstellenden Plasmaeigenschaften gleich zu halten (vgl. Kapitel 2.2.1).

Die Proben-Halter-Konstruktion wurde auf einem elektrisch ansteuerbaren Lineartisch der Firma Bosch Rexroth montiert (siehe Abbildung 19). Dabei verlief die Längsachse z der Sackloch-Hohlkathode horizontal und die Öffnung befand sich links aus Sicht des Betrachters. Die Linearantriebsrichtung (Pfeil in Abbildung 19) entsprach der Längsachsenrichtung des Sacklochs. Die Position der Kapillare auf der Längsachse z war somit ein elektrisch ansteuerbarer Parameter. Die x - und y -Positionen mussten manuell eingestellt werden und dienten der Zentrierung der von links kommenden Kapillare. Der Lineartisch ist mit dem Boden des Vakuumrezipienten verschweißt.

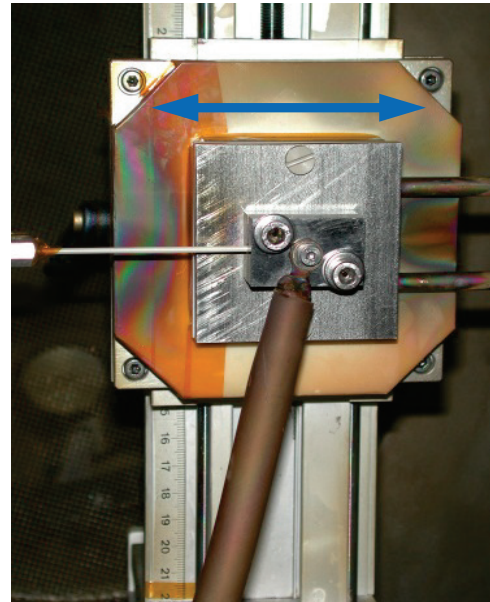


Abbildung 19: Halterung auf Lineartisch mit Kapillare und elektrischem Anschluss.

Die Kapillarenposition z_K wurde über die z -Achse definiert mit dem Anfangsquerschnitt des Sacklochs als $z_K = 0$ mm (siehe Abbildung 20, Sackloch grau, Kapillare gelb). Die Keramik war aufgrund der isolierenden Eigenschaften erforderlich. Auf diese Weise wurden Funkenüberschläge zwischen Sackloch-Hohlkathode und Kapillare verhindert.

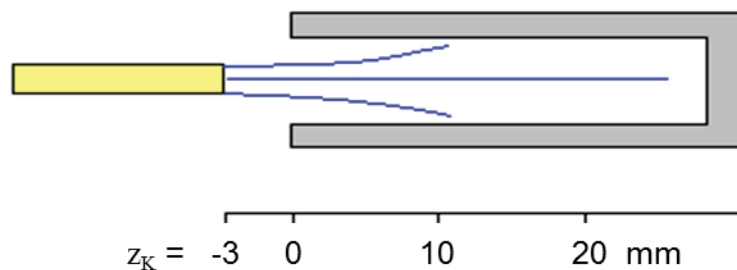


Abbildung 20: Definition der Kapillarenpositionen.

Außerhalb der Vakuumkammer waren vier Volumenstromregler der Firma MKS Instruments montiert. Zwei davon regelten das Gas Argon, wobei einer von ihnen Argon mit 30 bis 1000 sccm in die Kapillare transportierte während der andere Argon mit 1000 bis 10000 sccm zum Spülen des Rezipienten bereitstellte. Jeweils ein Volumenstromregler lieferte Acetylen und einer Tetramethylsilan (jeweils 0,2 bis 10 sccm), welche als reaktive Gase dem Argon-Volumenstrom in die Kapillare entsprechend beigemischt wurden.

Ein Vakuumpumpensystem der Firma Leybold (Typen DK200 und WS1001) stellte ein Grobvakuum in der Kammer her. Der minimale Druck lag bei knapp unter 0,1 hPa. Der Druck in der Kammer wurde mit einer Pirani-Druckmesssonde und einem Baratron gemessen.

Ein Pinnacle Spannungsgenerator (Pinnacle Plus 5x5 kW) erzeugte die gepulste Wechselspannung mit 200 kHz (siehe Abbildung 21). Das Signal war durch Induktivitäten im Aufbau deformiert [9].

Das Spannungskabel in der Kammer war von einem Isoliermantel umhüllt (siehe Abbildung 19 von unten). Dessen Ende wurde mit einer Schraube an der dafür vorgesehenen Stelle an der Halterung der auswechselbaren Sackloch-Hohlkathode befestigt. Letztere war jeweils das zu behandelnde Substrat stellte aber gleichzeitig die Plasmaquelle dar. Aus Sicherheitsgründen wurden der Strom auf 0,5 A und die Spannung auf 400 V begrenzt und ein automatisches Abschalten des Gerätes bei Stromspitzen, wie sie bei Kurzschlüssen oder Lichtbogenentladungen auftreten, voreingestellt.

Die geerdete Vakuumkammer ist eine Einzelanfertigung. Ihr Volumen beträgt etwa 0,3 m³. Mit Hilfe von Flanschvorrichtungen wurden mehrere Vakuumdurchführungen und diverse kleine Sichtfenster zur Verfügung gestellt. Eines davon war in der frontal angeordneten Kammertür eingebettet. Durch dieses Sichtfenster konnten visuelle Beobachtungen vorgenommen werden.

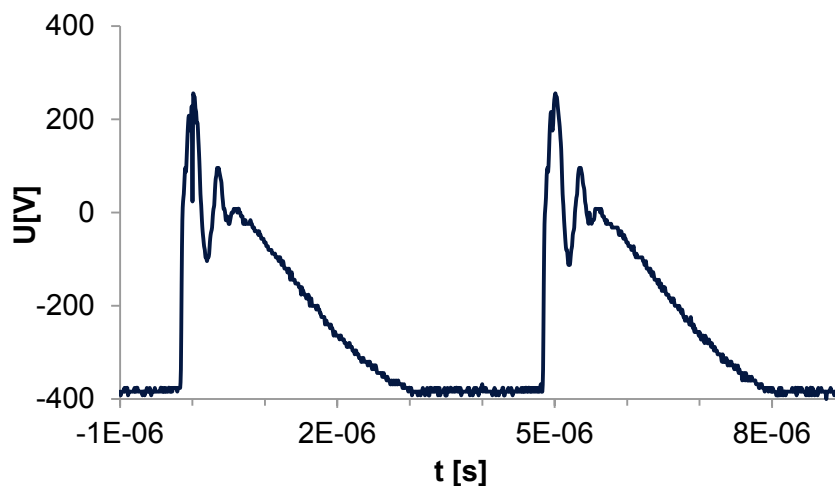


Abbildung 21: Plot des gepulsten 200 kHz Spannungssignals.

Über einen Desktop-PC konnte die komplette Anlage gesteuert werden. Das Steuertool InControl der Firma Invensys Systems Inc. war an die Steuer- und Regeleinheiten der oben aufgeführten Komponenten angeschlossen.

3.1.2 Mess- und Prüfmethoden

3.1.2.1 Messmethoden

Um möglichst viele Informationen über den Zustand des Argonplasmas, der reaktiven Plasmen und der Gasströmung bei variierenden Gasvolumenströmen und/oder variierender Spannung/variierendem Strom zu sammeln, wurden diverse Testreihen durchgeführt. Die Anordnungen der hierzu eingesetzten Messverfahren ist in Abbildung 22 und Abbildung 23 schematisch dargestellt.

Gastemperatur des Plasmas

Zum Messen der Gastemperatur des Plasmas am Rand der Ausströmung wurde die Spitze eines Thermoelements in der Nähe des Sacklochaustrittes platziert (Abbildung 22). Angenommen wurde, dass die Dichte noch ausreichend hoch ist, um näherungsweise Temperaturen messen zu können. Der in Kauf genommene Fehler einer zu niedrig gemessenen Temperatur führt rechnerisch zu einem niedrigeren Druck (Kapitel 2.1.5 Gleichungen 42, 47 und 49). Die an dieser Stelle gemessene Temperatur entspricht daher mindestens der Gastemperatur des Plasmas nach vollständig zugeführter elektrischer Leistung, da es sich um ein Austrittsplasma handelt, dem keine oder kaum weitere Energie zugeführt wird. Des Weiteren ist sie die Temperatur der Plasmaströmung in der Nähe des engsten Querschnitts der Sackloch-Hohlkathode. An diesem Querschnitt beträgt die Machzahl näherungsweise eins, wodurch ein besonderer Strömungszustand vorliegt (vgl. Gleichung 50 in Kapitel 2.1.5 und vgl. Kapitel 4.1.1). Die hier gemessenen Gastemperaturen des Plasmas T_2 sind essentiell für die Auslegung der Einlassbedingungen der Partikelsimulationen (Kapitel 2.1.5, Kapitel 3.2.2). Die elektrische Leistung P_{el} und der Argon-Volumenstrom \dot{V} wurden variiert und die Temperaturen aufgezeichnet.

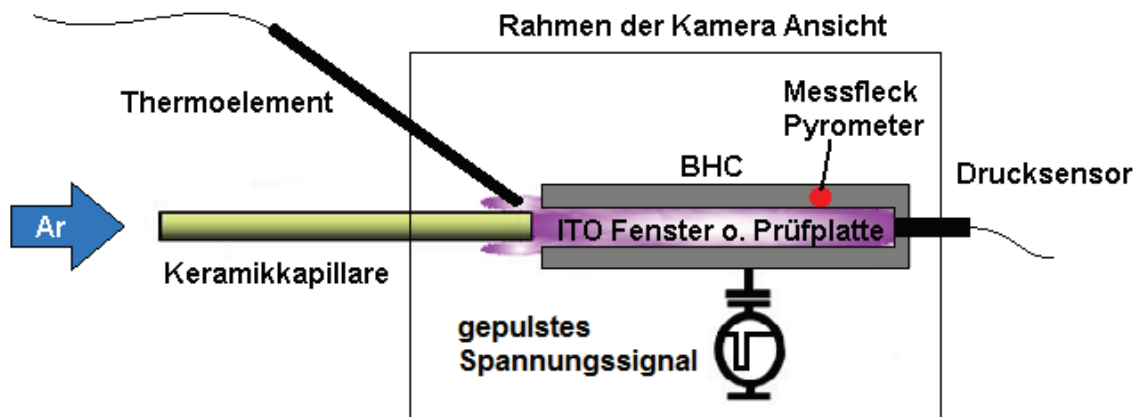


Abbildung 22: Schema des Aufbaus zum Zünden eines Hohlkathodenplasmas in einem Sackloch und sämtliche experimentelle Methoden das Plasma bzw. die Strömung betreffend.

Wärmeverlust

Ein Pyrometer der Firma Raytek lieferte Informationen über die auf die Proben und die Halterung übertragenen Wärmeströme bei verschiedenen Leistungs- und Argon-Volumenstrom-Parametern. Dazu wurde ein Hohlkathodenplasma unter eingestellten Parametern erzeugt und für bestimmte Zeiträume (30 s, 60 s, 120 s und 240 s) betrieben. Eine Minute nach der Auslöschung des Plasmas wurde die Temperatur der Halterung an verschiedenen Stellen mit dem Pyrometer gemessen. Es wurde eine Minute gewartet, da zum einen das Fluten der Kammer so lange dauerte und zum anderen, damit sich die an der Innenkontur entstandene Wärme über die gesamte Halterung möglichst homogen verteilen kann.

Über die Temperatur, die Wärmekapazität und das gesamte Volumen des Körpers, konnten die Wärmeverluste $P_{th,V}$ (Kapitel 2.1.5, Gleichung 53) nach verschiedenen

Zeitpunkten ermittelt werden. Mit fortlaufender Zeit nimmt der positive Temperaturgradient aufgrund der Kühlwirkung durch Wärmestrahlung ab. Da diese nicht getrennt messbar ist, ist der in der Leistungsbilanz (Kapitel 2.1.5, Gleichung 51) zur Berechnung der Verifikationsgröße T_e (vgl. Kapitel 3.2.2.1) berücksichtigte Wärmeverlust der für den Zeitpunkt 0 s interpolierte Wert aus den Messkurven.

Staudruck

Es wurde ein Miniatur-Drucksensor der Firma Kulite verwendet, um den Staudruck am Sackloch-Ende zu messen. Dazu wurde eines der Endstücke durchbohrt, so dass der Drucksensor in das Endstück geklemmt werden konnte (Abbildung 22). Dabei wurde Teflonband zur Abdichtung eingesetzt. Die Information des Druckes am Sackloch-Ende dient unter anderem der Verifikation der Ergebnisse der Partikelsimulationen. Es wurde der sich einstellende Druck bei variierendem Argon-Volumenstrom \dot{V} und variierender Kapillarenposition z_K (Abbildung 20) aufgezeichnet.

Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen

Das Plasma im schwer zugänglichen Inneren der Sackloch-Hohlkathode sollte visualisiert werden. Dazu wurde eine Halterung des Proben-Konzeptes 2 (Abbildung 18, rechts), derart modifiziert, dass ein Sichtfenster entstand. Anstelle der Prüfplatte konnten passend angefertigte Glasplättchen mit einer Indium-Zinn-Oxid-Beschichtung (Indium Tin Oxide), welche transparent und elektrisch leitend ist, eingesetzt werden. Durch die modifizierte Halterung und das ITO-Plättchen war ein Blick in das Innere der Sackloch-Hohlkathode möglich (Abbildung 22). Die ITO-beschichtete Seite wurde in Richtung des Plasmas platziert, so dass die Schicht die elektrische Funktion der sonst verwendeten Prüfplatte übernimmt.

Da die sehr dünne ITO-Schicht nicht nur das Plasma kapazitiv speist, sondern auch dem Ionenbeschuss des Plasmas ausgesetzt ist, musste das ITO-Plättchen nach jeder Aufnahmephase durch ein neues ersetzt werden.

Eine Hochgeschwindigkeits-Kamera der Firma Motion Pro wurde außerhalb des Vakuumrezipienten so aufgestellt, dass man durch ein Sichtfenster des Rezipienten den kompletten experimentellen Aufbau beobachten konnte. Es wurde die Maximalfrequenz der Aufnahmezeit eingestellt. Diese betrug 5128 Hz, also konnten Zeiträume von 195 μ s aufgelöst werden. Die Blende musste soweit geschlossen werden, dass man Intensitätsunterschiede in der Sackloch-Hohlkathode ausmachen konnte.

Die Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen wurden für alle definierten Kapillarenpositionen z_K , Leistungen von $P = 50$ und 70 W und für Volumenströme von $\dot{V} = 100$ bis 300 sccm durchgeführt.

Die Aufnahmen dienten der Klärung, ob bei einem bestimmten Parametersatz eine Hohlkathodenentladung im Sackloch stattfindet, ob sie im gesamten Volumen stattfindet und ob man einen Ort, an dem das Plasma zu entstehen beginnt, identifizieren kann.

Die Aufnahmen dienten außerdem der Stützung aller anderen Ergebnisse und lieferten einen entscheidenden Beitrag zum Erklären einiger Phänomene.

Optische Emissionsspektroskopie

Mithilfe von OES (**O**ptischer **E**missionsspektroskopie) können Emissionsspektren von Lichtquellen wie Plasmen aufgezeichnet und ausgewertet werden. Über eine Kollimationsoptik wird das Licht des Plasmas auf das Ende eines Lichtwellenleiters gebündelt. Der Lichtwellenleiter führt zum Spektroskop, welches mithilfe einer Prismenoptik die verschiedenen Wellenlängen des emittierten Lichts auffächert und auf eine CCD-Zeile wirft. Die einzelnen CCD-Pixel werten die Menge an auftreffenden Photonen, also die Lichtintensität, der ihr zugeordneten Wellenlänge aus. Dadurch kann das Lichtspektrum des Plasmas grafisch dargestellt werden und Unterschiede zwischen verschiedenen Plasmamodi optisch verifiziert werden.

Zu jedem Prozessschritt wurde ein Satz möglicher Parameter spektroskopisch aufgezeichnet und hinsichtlich der Plasmazusammensetzung und der Intensitäten ausgewertet. Dazu wurde ein Ocean Optics Spektrometer des Typs PlasCalc-2000-UV/VIS/NIR verwendet. Die Spektren wurden mit dem Programm PlasCalc ausgewertet.

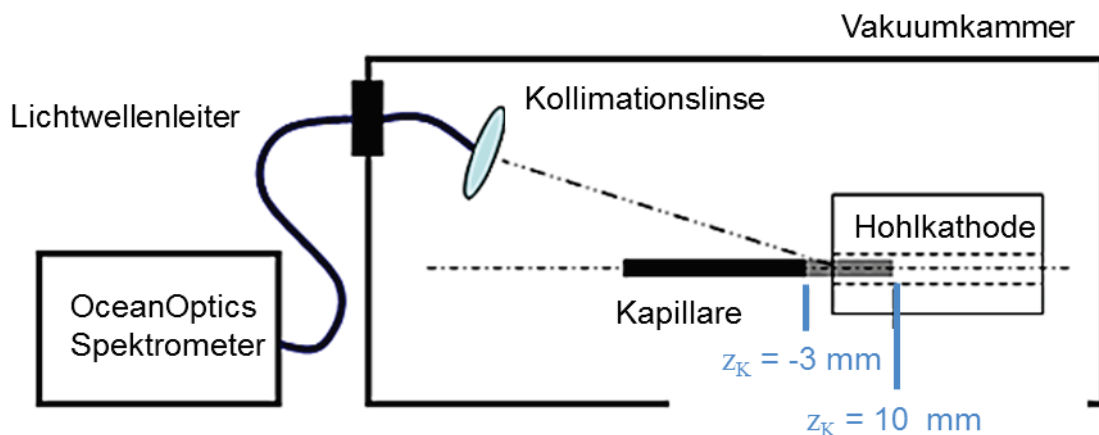


Abbildung 23: Schematischer Versuchsaufbau zur spektroskopischen Untersuchung [96].

Die Kollimationsoptik wurde oberhalb der Kapillare in einem Winkel von etwa 30° zur Horizontalen ausgerichtet. Der Brennpunkt der Linse war so eingestellt, dass der Sacklochaustritts-Querschnitt perfekt abgedeckt wurde, um möglichst viele Lichtinformationen über das Glasfaserkabel an das Spektrometer zu senden (Abbildung 23).

Der spektroskopische Aufbau wurde vor Versuchsbeginn mit Hilfe einer Kalibrierlampe, die anstelle der Sackloch-Hohlkathode platziert wurde, kalibriert. Weiterhin wurde eine Wellenlängenkalibrierung mit einem Linienstrahler vom Typ LOT Oriel Pen-Ray Hg(Ar) und eine Intensitätskalibrierung mit einer Ulbrichtkugel vom Typ Gigahertz BN-0102-1 vorgenommen.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden die Position der ansteuerbaren Kapillare, die Gasvolumenströme und der Entladungsstrom variiert. Die resultierenden Aussagen hinsichtlich der optimalen Prozessparameter sind nur qualitativ zu bewerten, da zum Zeitpunkt der emissionsspektroskopischen Untersuchung noch keine Datenbasis zum optimalen Betrieb der Hohlkathode vorhanden war.

Tabelle 2: Versuchsmatrix der spektroskopischen Untersuchungen [96].

| I [mA] | Ätzen \dot{V}_{Ar} [sccm] | | | Haften \dot{V}_{Ar+TMS} [sccm] | | | | Funktion $\dot{V}_{Ar+C_2H_2}$ [sccm] | | | |
|------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------------------------|------------|-----------|------------|--|------------|-----------|------------|
| | 100 | 200 | 300 | 200 +5 | 200 +10 | 300 +5 | 300 +10 | 200 +5 | 200 +10 | 300 +5 | 300 +10 |
| 120 | o | | | | | | | | | | |
| 240 | x | x | x | | | | | | | | |
| 290 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| 360 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| | -3 | -3 | -3 | | | | | | | | |
| | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | Position z_K | | | Position z_K | | | | Position z_K | | | |

x = Hohlkathodenentladung

o = Glimmentladung

Tabelle 2 gibt einen Überblick bezüglich der Versuchsparameter. Es wurden lediglich die Kapillarenpositionen $z_K = -3$ und 10 mm, vier verschiedene Stromstärken und ein grobes Raster der Gasvolumenströme vorgesehen. Die Spektren wurden jeweils mit einer Belichtungszeit von 20 ms und 100 ms aufgezeichnet. Eine Messung wurde dabei absichtlich während einer Glimmentladung durchgeführt, um den Unterschied dieser Entladungsmodi zu visualisieren.

Farbsensor-Überwachung

Da die Verwendung von Spektrometern sehr komplex ist, wurde eine etwas einfachere Methode der optischen Prozessüberwachung getestet. Es wurde ein Farbsensor in Verwendung mit dem Austrittsplasma während eines Prozesses eingesetzt. Der Aufbau entspricht in etwa dem der optischen Emissionsspektroskopie.

Der verwendete Farbsensor ist ein modular aufgebauter optoelektronischer Sensor der Firma Wenglor Typ FD01. Er wurde gewählt, da er durch seinen modularen Aufbau gut in die Vakuumkammer integrierbar war. Viele andere Farbsensoren sind starr in ihrem Aufbau und haben eine zusätzliche Lichtquelle integriert, um Lichtsignale auszusenden und die Farbreflexion zu messen. Bei Beobachtung einer Lichtquelle ist dies jedoch unerwünscht.

Durch die modulare Bauweise besteht die Möglichkeit, die Linse so anzupassen, dass sie zum Versuchsaufbau passt. Dies war im Rahmen dieses Versuches ebenfalls notwendig, da die Abdeckung der Austrittsfläche der Sackloch-Hohlkathode mit dem Brennfleck-Durchmesser der Linse zusammenpassen muss.

Es konnten verschiedene Farben zunächst einprogrammiert und dann identifiziert werden. Die Programmierung und Auswertung des FD01 konnte extern über eine Steuereinheit erfolgen. Dies erlaubte die Platzierung des Farbsensors in der Vakuumkammer an der Stelle, an der zuvor die Kollimationsoptik für die OES befestigt war.

Die Auswertung der Farberkennung erfolgt über das Aufleuchten von Kontrolllampen die zu den eingespeicherten Farbkanälen gehören. Die spektrale Empfindlichkeit beträgt 400 nm bis 700 nm.

Erster Schritt des Versuches war, einen Prozess zu fahren und jeden einzelnen Prozessschritt (Ätzen, Haften und Funktion) zu programmieren. Im Anschluss wurde die Probe gewechselt und derselbe Prozess gestartet.

3.1.2.2 **Methoden zur Schichtprüfung**

Dieser Teil des Methoden-Kapitels beschreibt die in dieser Arbeit verwendeten gängigen Prüfmethoden zur Untersuchung der Schichtqualität unter verschiedenen Aspekten (Härte, Haftung, Dicke und Verschleiß).

Schichtdicke

Es wurden zwei Methoden zum Prüfen der abgeschiedenen Schicht verwendet. Die erste Methode ist der Kalottenschliff, mit welchem man jede Schicht prüfen kann. Die zweite Methode ist die optische Schichtdicken-Messung mithilfe eines Reflektometers. Für die zweite Methode muss das Auswerte-Programm des Prüfgeräts den Aufbau und die Zusammensetzung der Schicht annähernd kennen. Zu Beginn der Beschichtungsversuche wurden daher zunächst Kalottenschliffe angefertigt und später optische Schichtdicken-Messungen durchgeführt.

Kalottenschliff:

Eine rotierende Stahlkugel zwischen 15 mm und 25 mm wird auf der Schicht platziert. Eine vorher aufgetragene Lotion mit mikrometergroßen Diamantpartikeln führt dazu, dass die zu prüfende Schicht in Form einer Kugelschale sauber abgetragen wird. Man lässt die Kugel solange rotieren, bis das Substrat sichtbar wird. Über die geometrische Auswertung des unter dem Mikroskop sichtbaren äußeren Rings des Schichtrandes und des inneren Ringes, der den Übergang von Schicht zu Substrat sichtbar macht, lässt sich die Höhe der Schicht bestimmen.

Optische Schichtdicken-Messung:

Kennt man Aufbau und Zusammensetzung einer Schicht oder zumindest ihre optische Eigenschaften (Brechungsindex und Reflexionsvermögen), so kann man mithilfe eines Reflektometers die Schichtdicke bestimmen. Ein Reflektometer schickt Licht bestimmter Wellenlängen auf die unter dem Mikroskop anvisierte Stelle der zu prüfenden Schicht und misst das reflektierte Spektrum. Das für die Arbeit verwendete Reflektometer von A.S. & Co. verwendet dazu Licht von 350 nm bis 1700 nm. Es besteht aus einem Carl Zeiss Spektrometer (MCS-611 1,7HR) und einem Carl Zeiss Mikroskop (Axio Imager A1m).

Schichthaftung

Die Haftung einer Funktionsschicht wird standardmäßig mit Hilfe von Diamanteindrücken überprüft. Der jeweilige Diamanteindruck wird unter einem Mikroskop bewertet. Erkennt man ringförmig um den Eindruck in der Schicht keinerlei Abplatzer, so ist die Haftung an dieser Stelle mit 1 zu bewerten. Eine Haftung der Klasse 6 ergibt sich, wenn das Substrat großzügig und lückenlos um den Eindruck herum frei liegt.

Haftschicht:

Es wurden zunächst Haftungsprüfungen an alleinig abgeschiedenen Haftschichten durchgeführt. Diese sind sehr dünn. Es wurden Diamanteindrücke mit einem vollautomatischen Revetester von CSM Instruments durchgeführt. Mit diesem sind filigrane Eindrücke in das Material möglich und die Kraft ist einstellbar. Messpunkte können programmiert werden und die Ergebnisse direkt durch das eingebaute Mikroskop begutachtet werden.

Funktionsschicht:

Die Haftung der Funktionsschicht wurde mit einem Rockwell-Prüfverfahren klassifiziert. Dabei wird das beschichtete Substrat auf dem Tisch eines Rockwell-C-Prüfgeräts platziert und ein Standard-Härte-Eindruck (HRC) durchgeführt. Der Eindruck wird im Anschluss unter dem Mikroskop bewertet.

Schichthärte

Die Schichthärte wird mit einem Nano-Indentor-Prüfverfahren bestimmt [97]. Das ist ein klassisches Verfahren zum Bestimmen der Oberflächenhärte einer dünnen Schicht. Dabei dringt ein kleiner Diamant in die Schicht ein und fährt wieder heraus. Die Prüfkraft wird dazu sukzessive gesteigert und wieder gesenkt. Ein Weg-Kraft-Diagramm wird erstellt. Über die Eindringtiefe bei einer bestimmten Endkraft wird die Härte der Schicht berechnet und aus der Wegdifferenz zwischen Startpunkt und Endpunkt der Messung die plastische Verformung bzw. daraus das E-Modul.

Um keine Einflüsse des weicheren Substrats in der Messung zu haben, soll darauf geachtet werden, dass die maximale Eindringtiefe des Nano-Indentors in die Schicht maximal ein Zehntel der Schichtdicke beträgt. Außerdem werden üblicherweise an einer Messstelle mindestens 25 Eindrücke in geringem Abstand zueinander durchgeführt, um den statistisch korrekten Wert der Härte zu ermitteln.

Das hierfür verwendete Gerät war ein Fischerscope H100 der Helmut Fischer GmbH.

Lebensdauer

Die Lebensdauer der Schichten wurde auf einem Schwingverschleiß-Teststand geprüft. Dazu wird das beschichtete Substrat in der Prüfkammer platziert und befestigt, so dass die in der Schwingungsapparatur platzierte Prüfkugel knapp oberhalb der Schichtoberfläche schwebt. Das Klima in der Prüfkammer kann eingestellt werden nach Temperatur T und Luftfeuchtigkeit h . Es können Abläufe für einen Prozess programmiert werden, in denen Schwingungsfrequenz f , Schwing-

ungsbreite b und Normalkraft F_N vorgegeben werden. Die in Gleichung 61 benötigte Reibgeschwindigkeit kann man annähern über:

$$v = 2fb. \quad (63)$$

Der Lebensdauertest ist abgeschlossen, wenn die Prüfkugel auf dem Substrat reibt oder wenn die maximal eingestellte Zeit vorüber ist. Man erkennt das Reiben von der Kugel auf dem Substrat, wenn der Reibkoeffizient auf einen Wert steigt, der eindeutig nicht mehr zu den Tribologie-Parametern der DLC-Schicht gehört.

3.1.3 Durchführung

Die Plasma- und Beschichtungsversuche wurden ohne zusätzliche Messmittel durchgeführt. Über das Steuerprogramm der Vakuumanlage konnten Aufzeichnungen manuell oder auch automatisch durchgeführt werden. Für letzteres Vorgehen wurden sogenannte Rezepte programmiert, welche die Vorgabeparameter (u.a. \dot{V} , U , t) regelten. Sowohl bei Plasma- als auch bei Beschichtungsversuchen wurden eingestellte Parameter mindestens zweimal wiederholt.

Ätz- und Beschichtungsproben wurden mit dem Proben-Konzept 2 hergestellt. Dabei musste beachtet werden, dass das Plättchen die Strömung entlang seiner Mittelachse eindrückt und dass außerdem radienbehaftete Kanten zwischen Plättchen und geschlitztem Röhrchen vorliegen. Ersteres führt dazu, dass das Strömungsbild und folglich auch immer das Ergebnisbild von Ätzen oder Beschichten quer entlang der Probe, also radial bezüglich des zylindrischen Teils, inhomogen ist (siehe Abbildung 24). Die radienbehaftete Kante zwischen geschlitztem Rohr und Prüfplatte führt dazu, dass das Plasma entlang dieser Kante gestört ist und eine Totzone entsteht (in Abbildung 24 grün dargestellt).



Abbildung 24: Schema der Strömungs- und Schichtverteilung

Minimalinvasive und Nicht-invasive Prüfmethode wie Mikrohärte, Revetest und optische Schichtdicke (vgl. Kapitel 3.1.2.2) wurden daher nicht auf der Mittellinie durchgeführt, sondern in einem bestimmten Abstand neben ihr. Dieser wurde visuell durch Abgleich des Ergebnisbildes in dem geschlitzten Röhrchen mit dem radial inhomogenen Ergebnisbild auf dem Plättchen ermittelt. Demnach ist die Prüflinie exakt zwischen Mittellinie und Totzone (etwa 1mm neben der Mittellinie) zu finden. Aufgrund der Symmetrie existieren immer zwei Prüflinien.

Grob-invasive Prüfmethode, bei denen die Schicht durch einen relativ großen Radius beschädigt wird (HRC-Haftungseindruck oder Kalottenschliff), mussten mittig durchgeführt werden.

3.1.3.1 **Ermittlung der Zündeigenschaften**

Zu Beginn der experimentellen Untersuchungen mit der Sackloch-Hohlkathode wurden Plasmazündversuche unternommen. Dazu wurde das Proben-Konzept 1 verwendet (Abbildung 18) und eine Parametermatrix mit $160\text{ V} < U < 260\text{ V}$ und $80\text{ sccm} < \dot{V} < 1000\text{ sccm}$ aufgestellt. Die Kapillarenposition wurde auf $z_K = -3\text{ mm}$ fixiert und die sich einstellenden Ströme I zu einem Parameterpaar (U, \dot{V}) aufgezeichnet.

3.1.3.2 **Erzeugung der Strom-Spannungs-Charakteristiken**

Um das Verhalten des Plasmas bei zeitlich veränderter Spannung zu untersuchen, wurde ein Automatismus programmiert, welcher die Spannung von 100 V auf 280 V anhebt und wieder absenkt. Der Spannungsgradient wurde dabei zwischen 20 V/s und 40 V/s variiert. Die vormals am Spannungsgenerator eingestellte Stromgrenze wurde für diesen Versuch von $0,5\text{ A}$ auf $0,7\text{ A}$ angehoben.

3.1.3.3 **Optimierung des Ätzschrittes**

Das Ätzen zu beschichtender Oberflächen, soll Oxidverbindungen entfernen, welche zu einer schlechten Haftung führen. Zum Untersuchen der Ätzwirkung von den verschiedenartig einstellbaren Hohlkathodenplasmen im Sackloch wurden Tantaloxidplättchen auf Größe der Prüfplatten und Endstücke zugeschnitten und anstelle derer in Proben-Konzept 2 eingespannt.

Tantaloxid ist dazu geeignet, die lokale Ätzwirkung optisch darzustellen, denn seine Oxidschicht erscheint im Bereich zwischen 0 nm und 250 nm Schichtdicke in verschiedenen Farben und Intensitäten. Es durchläuft das Farbspektrum dabei drei Mal. Im niedrigeren Schichtdickenbereich schimmern die Farben eher pastellartig, während sie im oberen Schichtdickenbereich intensiv leuchten. Mit Hilfe eines Farbdiagrammes für Tantaloxid kann den Farben eine eindeutige Schichtdicke zugeordnet werden, so dass quantitative Schlussfolgerungen über die beim Ätzen abgetragene Schicht getroffen werden können. Die Ätzwirkung auf andere Materialien, beispielsweise Stahl, kann aufgrund der anderen Beschaffenheit (Dichte und Verbindungsenergien) des Materials mit diesen Versuchen hingegen nur qualitativ beurteilt werden. Tantaloxid ist sehr weich und trägt sich im Vergleich zu Stahl schnell ab.

Es wurden für alle Kapillarenpositionen z_K Parametervariationen bei $P = 50\text{ W}$ und 70 W für den Bereich von $100\text{ sccm} < \dot{V} < 300\text{ sccm}$ getestet. Eine Ausnahme stellte die Kapillarenposition $z_K = -3\text{ mm}$ dar, bei welcher, aufgrund des geringeren Druckniveaus bei dieser Kapillarenposition, auch ein Volumenstrom von 500 sccm eingestellt wurde. Die Dauer des Ätzschrittes betrug jeweils eine Minute.

3.1.3.4 *Optimierung der Haftschrift*

Um den optimalen Haftschrift zu finden, wurden die Kapillarenposition z_K , der Argon-Volumenstrom \dot{V}_{Ar} und die Spannung U variiert, um daraus Charakteristiken zu erstellen. Dazu wurden die abgeschiedenen Haftschriftsdicken entlang der Achse und die Haftklassen ermittelt. Der Tetramethylsilan-Volumenstrom \dot{V}_{TMS} wurde konstant auf 9 sccm gehalten, 1 sccm unter dem Volumenstromregler-Maximum. Die Einstellung wurde automatisch über ein Rezept vom Steuerprogramm an die Regelkomponenten vorgegeben.

Die Spannung zum Zünden des Haftschriftplasmas in diesen Versuchen wurde jeweils erst dann eingestellt, wenn ein stationärer Zustand des Argon-TMS-Gasgemisches gegeben war. In der späteren Prozessführung aber schließt sich das Haftschriftplasma in einem fließenden Übergang an ein reines Argonplasma an. Dem Argon-Volumenstrom wird der TMS-Volumenstrom linear gesteigert beige-mischt.

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass die Länge der abgeschiedenen Haftschrift etwa proportional zum eingestellten Volumenstrom \dot{V}_{TMS} ist. Um die Haftschrift möglichst tief im Sackloch abzuschneiden, musste der Volumenstrom \dot{V}_{TMS} möglichst hoch angesetzt werden.

Es sei zudem angemerkt, dass der Volumenstrom des Argons für das Argon-TMS-Plasma, im Vergleich zum reinen Argonplasma, recht hoch gehalten werden musste, um stabile Haftschriftplasmen im moderaten Leistungsbereich zu erhalten. Durch die schweren TMS-Moleküle steigt der elektrische Widerstand des Gasgemisches, da diese schwerer zu ionisieren sind.

Die zu beschichtenden Prüfplatten (vgl. Abbildung 18) bestanden aus gehärtetem X5CrNi18-10 oder X40CrMoV-5. Vor der Beschichtung mit dem Haftschriftplasma wurde jede Prüfplatte mit dem optimalen Ätzschritt aus Kapitel 4.3.1.1 gereinigt, um etwaige Oxidverbindungen an der Materialoberfläche und Restschmutz zu entfernen.

Da die Haftschrift sehr dünn ist ($< 1 \mu\text{m}$), ist die Dicke mit dem verwendeten Messverfahren, der Reflektometrie, nicht bestimmbar. Jedoch entstehen durch die dünnen Schichten Interferenzmuster aus Rot und Grün.

Da eine qualitative Bestimmung der Haftschriftsdicken und der Homogenität derer entlang der Längsachse ausreichend war, um die abgeschiedenen Schichten zu bewerten, wurde darauf verzichtet ein anderes Prüfverfahren zugänglich zu machen. Es wurden also statt einer quantitativen Bestimmung der Schichtdicken Interferenzordnungen gezählt.

Die Haftklassen 1 (= sehr gut) bis 6 (= ungenügend) wurden mit einem Revetest-Prüfgerät bestimmt (siehe Kapitel 3.1.2.2).

3.1.3.5 *Optimierung der Funktionsschicht*

Es wurden die Kapillarenposition z_K , der Argon-Volumenstrom \dot{V}_{Ar} , der Acetylen-Volumenstrom $\dot{V}_{C_2H_2}$ und die Spannung U variiert, um daraus Charakteristiken zu erstellen und den optimalen Funktionsschritt zu finden. Es wurden zusätzliche Kapillarenpositionen eingeführt, um eine Feinjustierung des Prozesses zu ermöglichen.

Die Proben wurden vorab gereinigt und mit dem optimalen Ätzschritt und Haftschrift unmittelbar vor dem Auftragen der Funktionsschicht behandelt. Um die Funktionsschicht an die Haftschrift zu binden, wurde ein Übergangsschritt eingefügt, welcher in wenigen Sekunden die Parameter des Haftschriftes auf jene des Funktionsschrittes ändert.

Die Beigabe von Acetylen zum Argonplasma führt, ebenso wie die Beigabe von TMS zum Argonplasma, zu einer Erhöhung des Plasmawiderstands. Bei hohen Volumenströmen $\dot{V}_{C_2H_2}$ macht sich die Widerstandserhöhung durch eine höhere Instabilität und höhere benötigte Spannungen stärker bemerkbar als bei geringeren. Insgesamt aber ist die Widerstandserhöhung durch das Acetylen weniger kritisch als die Widerstandserhöhung durch das schwere TMS. Der minimal mögliche Volumenstrom \dot{V}_{Ar} , bei dem eine stabile Hohlkathodenentladung zu gewährleisten ist, liegt bei geringen Beigaben von Acetylen ein wenig über dem minimalen Volumenstrom eines reinen Argonplasmas.

Zu Beginn der Funktionsschicht-Optimierung wurden die Prüfplatten entlang der Achse geprüft, um ähnlich wie zuvor bei der Haftschriftoptimierung Schichtraten- und Härteverläufe in Abhängigkeit von dem Parametersatz zu erstellen. Es sei darauf hingewiesen, dass bei der Nano-Indentation (siehe Kapitel 3.1.2.2) regulär ein Satz von 25 Eindrücken auf einer kleinen Fläche der Schicht erstellt wird, um daraus einen Mittelwert abzuleiten. Bei den Verläufen wurde darauf verzichtet, da die Prüfung einer einzelnen Probe zur Anzahl der Proben unverhältnismäßig lange gedauert hätte. Bei Punktproben an bestimmten Messpositionen (in folgenden Diagrammen mit MP abgekürzt), wo ein exakter Wert erwünscht war, wurde regulär ein Satz von 25 Eindrücken auf einer sehr kleinen Prüffläche angefertigt, um nach Bereinigung von starken Streuwerten, die bei amorphen Materialien wie DLC-Schichten oder Legierungen vorkommen, den Mittelwert zu finden.

Analog zu den Äztiefenmessungen und den Haftschriftmessungen wurde auf einer der möglichen Prüflinien geprüft, welche dem tatsächlichen Strömungs- und Beschichtungszustand in rein zylindrischen Bauteilen entspricht (Abbildung 24).

Um keinen Einfluss von dem Grundmaterial auf das Messergebnis zu haben, wurde vor jeder Nano-Indentation die minimale Schichtdicke ermittelt und die maximale Eindringtiefe des Nano-Indentors auf ein Zehntel dieser Dicke gesetzt.

Die Schichtdickenbestimmung konnte nach Verifikation über Kalottenschliffe und bei Schichten annähernd gewünschter Qualität mit dem Reflektometer-Verfahren durchgeführt werden. Zur Berechnung von Wachstumsraten der Funktionsschicht wurde lediglich die Schichtdicke der Funktionsschicht verwendet. Dazu wurde von den ermittelten Gesamtschichtdicken jeweils 1 μm Haftschrift abgezogen.

Bei einigen Proben wurden an Messpositionen bekannter Härte Schwingverschleißtests durchgeführt.

Eine Auflistung der Prüfverfahren an Schichten erfolgte in Kapitel 3.1.2.2.

3.2 Partikelsimulation

Um einen Bezug zum Paschengesetz zu finden, ist es notwendig nicht nur den Druck an einer Position in der Sackloch-Hohlkathode zu kennen, sondern das gesamte Druckprofil. Die Druckverteilung im Sackloch bei verschiedenen Kapillarenpositionen z_K und verschiedenen Volumenströmen \dot{V} wurden mit Hilfe von Partikelsimulationen basierend auf einem DSMC-Code (Kapitel 2.1.6) ermittelt [41].

Es wurde ein Partikelsimulationsverfahren gewählt, da die Annahme bestand, dass kein oder kein durchgängiges Kontinuum (vgl. Kapitel 2.1.5) im Sackloch erreicht wird, da bei geringen Drücken und geringen Wandabständen große Knudsenzahlen auftreten. Der Einfluss der Wand auf die Strömung ist groß im Vergleich zum Relaxationsvermögen potentieller Störungen, welches bei geringem Druck sehr klein ist. Außerdem ermöglichen die Simulationen ein besseres Verständnis für die räumliche Verteilung aller relevanten Parameter der Entladung zu entwickeln.

3.2.1 Aufbau

Es wurde ein zweidimensionales, rotationssymmetrisches Rechengitter erstellt, welches die Innenwände des Sacklochs, die Außenwände und die Öffnung der Kapillare und einen verhältnismäßig großen Teil des Vakuumrezipienten (0,1 m x 0,1 m) abbildet (Abbildung 25). Strömungseinlass war der Endquerschnitt der Kapillare. Strömungsauslass bildeten die gekennzeichneten Vakuumkammerbegrenzungen. Des Weiteren befindet sich unten im Bild die Symmetrielinie.

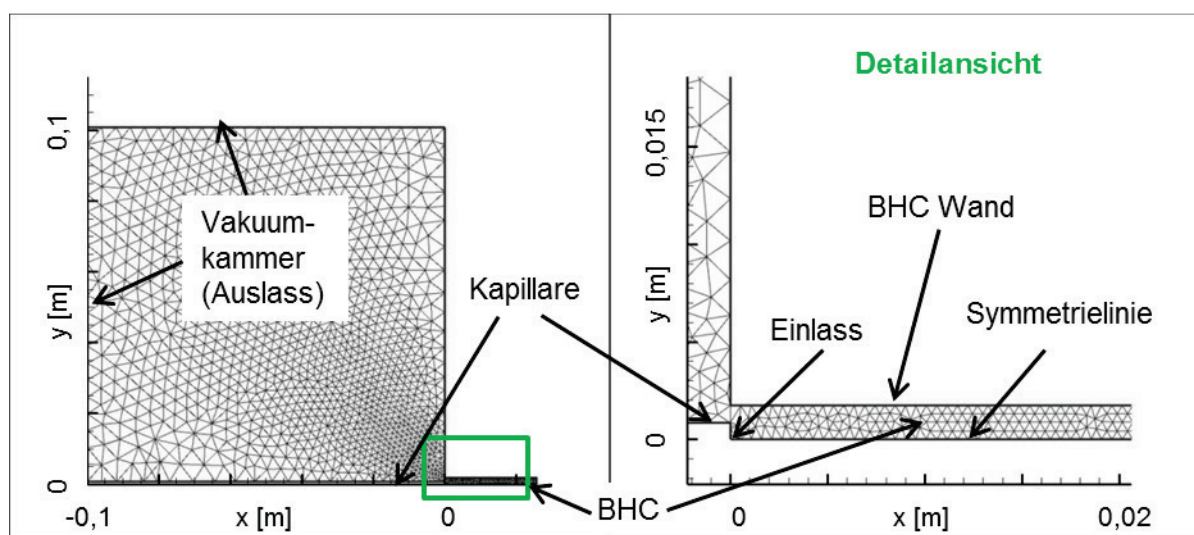


Abbildung 25: Verwendetes Rechengitter mit Komponentenbezeichnungen und Randbedingungen für $z_K = 0$ mm. Links: Vollbild; Rechts: Detailansicht.

Die Kapillarenwand und die Wände der Sackloch-Hohlkathode wurden vereinfachend als adiabat und spiegelnd streuend definiert, da die zur Berücksichtigung benötigten Parameter nicht verfügbar waren. Der Energieübertrag auf die Wand wurde in Folge vernachlässigt, was bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden musste.

Da der Code in der Version von 2009 keine Anregungs- und Ionisationsprozesse simulieren konnte, mussten die Einlassbedingungen die übertragene elektrische Leistung auf das Gas, den Plasmazustand, vorgeben. Dafür wurde der Ionisationsgrad und die daraus resultierenden Molanteile der Spezies mit einem Modell für die Berechnung von Plasmen im thermochemischen Gleichgewicht abgeschätzt [98]. Unter Eingabe von dem Totaldruck p_t und der spezifischen Enthalpie h (= Leistung P / Massenstrom \dot{m}) werden von dem Modell die Molanteile ψ von Ionen, Elektronen und Atomen ausgegeben. Der Totaldruck wurde dabei mit Hilfe der Staudruckmessungen (Kapitel 3.1.2.1) festgestellt, Leistung und Massenstrom waren Regelgrößen, also bekannt.

Die Auslassparameter an den Grenzen des berücksichtigten Vakuumrezipienten wurden angenommen zu $p = 10$ hPa, $v = 0$ m/s und $T = 300$ K. Die Randbedingungen wurden nicht erzwungen.

Nach ein paar Proberechnungen mit Elektronen stellte sich heraus, dass die Berücksichtigung der Elektronen in dem Modell zu zeitaufwendig ist. Daher wurden in den durchgeführten Simulationen nur Argonatome und einfach ionisierte Argonionen berücksichtigt. Ihre Stöße untereinander wurden modelliert auf Basis des VHS-Modells [99]. Die Modellparameter wurden gesetzt auf $\omega = 0,31$, $T_{\text{ref}} = 273$ K und $\sigma_{\text{ref}} = 406,1$ pm und definieren den energieabhängigen Stoßquerschnitt [99]. Dabei ist ω der Viskositätsparameter im VHS-Modell, T_{ref} und σ_{ref} die Referenztemperatur und der Referenzstoßquerschnitt. Jedes Teilchen repräsentierte 10^{13} reale Partikel. 60000 Iterationen wurden durchgeführt mit einer Zeitschrittweite von 10^{-7} s. Die Rechnungsergebnisse stellten damit einen stationären Zustand dar.

3.2.2 Durchführung

Für die Berechnung der neben den Molanteilen ψ erforderlichen Einströmparameter Temperatur T , Anzahlteilchendichte n und Geschwindigkeit v wurde, unter Annahme von $Ma = 1$ am Einlass und am Sacklocheingang (vgl. 2.1.5), eine Parametermatrix angefertigt für die zu betrachtenden Fälle. Diese waren:

- eine Volumenstromvariation ohne Leistungszufuhr (Strömungsrechnung) von $\dot{V} = 80, 100, 300, 500, 1000$ sccm.

Hier wurden die Gleichungen 41 bis 50 verwendet.

- eine Parametermatrix für die Volumenströme $\dot{V} = 100, 200, 300$ sccm mit Leistungen von $P = 50, 70, 80, 100$ W.

Hierzu wurden zusätzliche Parameter wie die Gastemperatur des Plasmas T_2 bzw. die Totaltemperatur T_{t2} benötigt. Relevant für diese Matrix sind die Gleichungen 41 bis 59.

Die Simulationen fanden für alle Kapillarenpositionen $z_K = -3, 0, 10, 20$ mm statt, wobei die Einströmparameter unabhängig von der Kapillarenposition waren. Für die leistungsbehaftete Parametermatrix musste angenommen werden, dass die Leistung bereits im Einlassquerschnitt komplett in die Strömung eingekoppelt ist, da, wie bereits erwähnt, keine Anregungs- und Ionisationsprozesse simuliert werden können. In der Realität wird ein Großteil der Leistung innerhalb eines kleinen Volumens vor der Kapillare (dem Einlass) auf das Gas übertragen.

3.2.2.1 *Verifikation der Datenbasis*

Um die gesamte Leistungsbilanz zu verifizieren, wurde die Elektronentemperatur T_e berechnet. Aus Gleichung 51 folgt nach Berechnung der anderen Leistungen die thermische Leistung $P_{th,e}$, die auf die Elektronen übergegangen sein muss.

Mit dem Ionisationsgrad

$$\alpha = \frac{\psi_{Ar^+}}{\psi_{Ar} + \psi_{Ar^+}} \quad (64)$$

ist in Tabelle 3 ein Auszug der wichtigsten Verifikationsparameter der Simulationsmatrix dargestellt, mit der elektrische Leistung P_{el} , der thermischen Verlustleistung $P_{th,v}$ auf die Halterung, dem Ionisationsgrad α , der Ionisationsleistung P_{ioni} , der Gastemperatur des Plasmas T_2 nach zugeführter Leistung, der Elektronendichte im Hauptvolumen n_e und der Elektronentemperatur T_e .

Für einen Volumenstrom von 100 sccm wird ein Ionisationsgrad zwischen 17 % und 31 % für elektrische Leistungen zwischen 50 W und 100 W abgeschätzt. Es ergeben sich Elektronentemperaturen um die 3,5 eV. Dies sind typische Elektronentemperaturen für Hohlkathodenentladungen, siehe [47][64][69]. Die Elektronendichte im Hauptvolumen der Sackloch-Hohlkathode liegt bei etwa $1 \cdot 10^{22} \text{ 1/m}^3$. Das ist für ein Plasma recht hoch. Durch den hohen Druck in der Sackloch-Hohlkathode kann das Plasma daher quasi einer Hochdruckentladung zugeordnet werden (vgl. Abbildung 4).

Bei steigender elektrischer Leistung P_{el} steigt die Gastemperatur des Plasmas T_2 und folglich auch die thermische Verlustleistung $P_{th,v}$ auf die Halterung. Gleichzeitig steigt der Ionisationsgrad α , die Elektronentemperatur T_e nimmt jedoch ab.

Bei höheren Volumenströmen nimmt die Ionisationsleistung P_{ioni} , die gemessene Verlustleistung $P_{th,v}$ und die gemessene thermische Leistung auf die Schwerteilchen P_{th,Ar,Ar^+} ab. Bei gleicher elektrischer Leistung ergibt sich daraus ein Anstieg der thermischen Leistung auf die Elektronen.

Tabelle 3: Auszug aus der Parameterauslegung.

| \dot{V} [sccm] | P_{el} [W] | $P_{th,V}$ [W] | α [%] | P_{ioni} [W] | P_{th} [W] | T_2 [K] | n_e [1/m ³] | T_e [eV] |
|------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|-----------|---------------------------|------------|
| 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 225 | 0 | 0 |
| | 50 | 10,0 | 17,1 | 17,7 | 22,3 | 420 | 9,5E+21 | 3,6 |
| | 70 | 19,6 | 24,1 | 23,6 | 26,8 | 455 | 1,3E+22 | 3,6 |
| | 80 | 25,6 | 26,8 | 25,6 | 28,8 | 460 | 1,4E+22 | 3,5 |
| | 100 | 40,0 | 30,6 | 28,5 | 31,6 | 500 | 1,4E+22 | 3,5 |
| 200 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 225 | 0 | 0 |
| | 50 | 8,7 | 4,2 | 9,7 | 31,6 | 400 | 4,9E+21 | 10,2 |
| | 70 | 17,1 | 7,7 | 17,4 | 35,5 | 424 | 8,5E+21 | 6,4 |
| | 80 | 22,3 | 9,2 | 20,5 | 37,2 | 447 | 9,6E+21 | 5,7 |
| | 100 | 34,8 | 11,6 | 25,3 | 39,9 | 475 | 1,1E+22 | 5,0 |
| 300 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 225 | 0 | 0 |
| | 50 | 7,9 | 0,7 | 2,6 | 39,5 | 384 | 1,3E+21 | 12,7 |
| | 70 | 15,5 | 2,6 | 9,2 | 45,2 | 401 | 4,5E+21 | 15,4 |
| | 80 | 20,3 | 3,5 | 12,5 | 47,2 | 441 | 5,6E+21 | 11,9 |
| | 100 | 31,7 | 5,2 | 18,0 | 50,2 | 452 | 8,1E+21 | 8,7 |

Es wird angenommen, dass der Anstieg der thermischen Leistung auf die Elektronen eine starke Unsicherheit aufweist. Diese ist darauf zurückzuführen, dass bereits bei der Bestimmung des Ionisationsgrades unter der Annahme von thermodynamischem Gleichgewicht Unsicherheiten bestehen. Die Ionisationsgrade und die daraus abgeleiteten Ionisationsleistungen sind daher nur als Richtwerte anzusehen. Da die Elektronentemperaturen für die Parametersätze mit $\dot{V} = 100$ sccm zu den Angaben aus der Literatur passen, wird in dieser Arbeit im Sinne einer Verifizierung gefolgert, dass die abgeleiteten Elektronentemperaturen an der Stelle realistisch sind, während sie für die höheren Volumenströme vermutlich etwas zu hoch ausfallen, so dass der Bereich der Elektronentemperaturen in dieser Arbeit mit 3,5 bis 10 eV abgeschätzt wird.

4 Ergebnisse der Prozessentwicklung

Dieses Kapitel dokumentiert die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen, die benötigt wurden, um einen geeigneten Plasmaprozess zu finden, der DLC-Schichten einer möglichst hohen Qualität in einer feinen Sackloch-Geometrie als Ergebnis liefert. Und darüber hinaus liefert es eine Wissensgrundlage, um beliebige Sacklochgeometrien zu beschichten.

4.1 Verifizierung der Simulationen

Zunächst werden die für die Auslegung der Strömungsrandbedingungen getroffenen Annahmen anhand der Simulationsergebnisse verifiziert. Die Simulationsgrundlage findet sich in Kapitel 3.2.

4.1.1 Strömungsdichte

Die Annahme, dass im Sackloch kein Kontinuum herrscht, konnte am Ende nur teilweise bestätigt werden. Tatsächlich ergibt sich für den Parametersatz, der den geringsten Druck erzeugt ($z_K = -3$ mm und $\dot{V} = 80$ sccm), ein Kontinuumszustand am Strömungseinlass, Gleitströmung innerhalb des Sacklochs und Übergangströmung in der Vakuumkammer (vgl. 2.1.5 mit Abbildung 26). Für Simulationen unter Berücksichtigung der Vakuumkammer ist ein Partikelsimulationsverfahren allerdings unabdingbar.

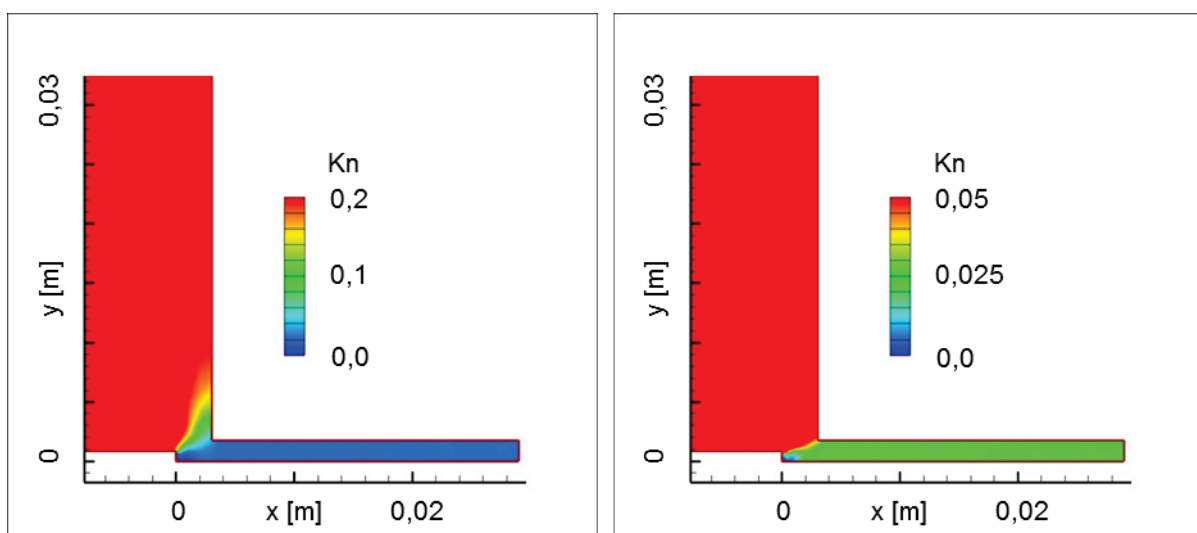


Abbildung 26: Simulationsergebnis Knudsenzahl für den druckniedrigsten Parametersatz mit $z_K = -3$ mm und $\dot{V} = 80$ sccm. Rechts mit angepasster Skala.

4.1.2 Transsonische Zonen an engsten Querschnitten

Die Annahme $Ma = 1$ im Kapillarenquerschnitt (Einlass) und am Sacklochaustritt ermöglichte es, durch Gleichung 50, die am Sacklochaustritt gemessenen Gastemperaturen des Plasmas mit der Gastemperatur des Plasmas im Einlass gleichzusetzen. Diese Annahme wurde durch die Simulationen verifiziert (Abbildung 27).

Die Ergebnisse zeigen immer zwei transsonische Bereiche, einen am Einlass, wo die vorgegebenen Parameter zu einer Machzahl von 1 führen müssen, und im Bereich des Sacklochaustritts. Letzterer stellt sich unabhängig von den Vorgabeparametern ein.

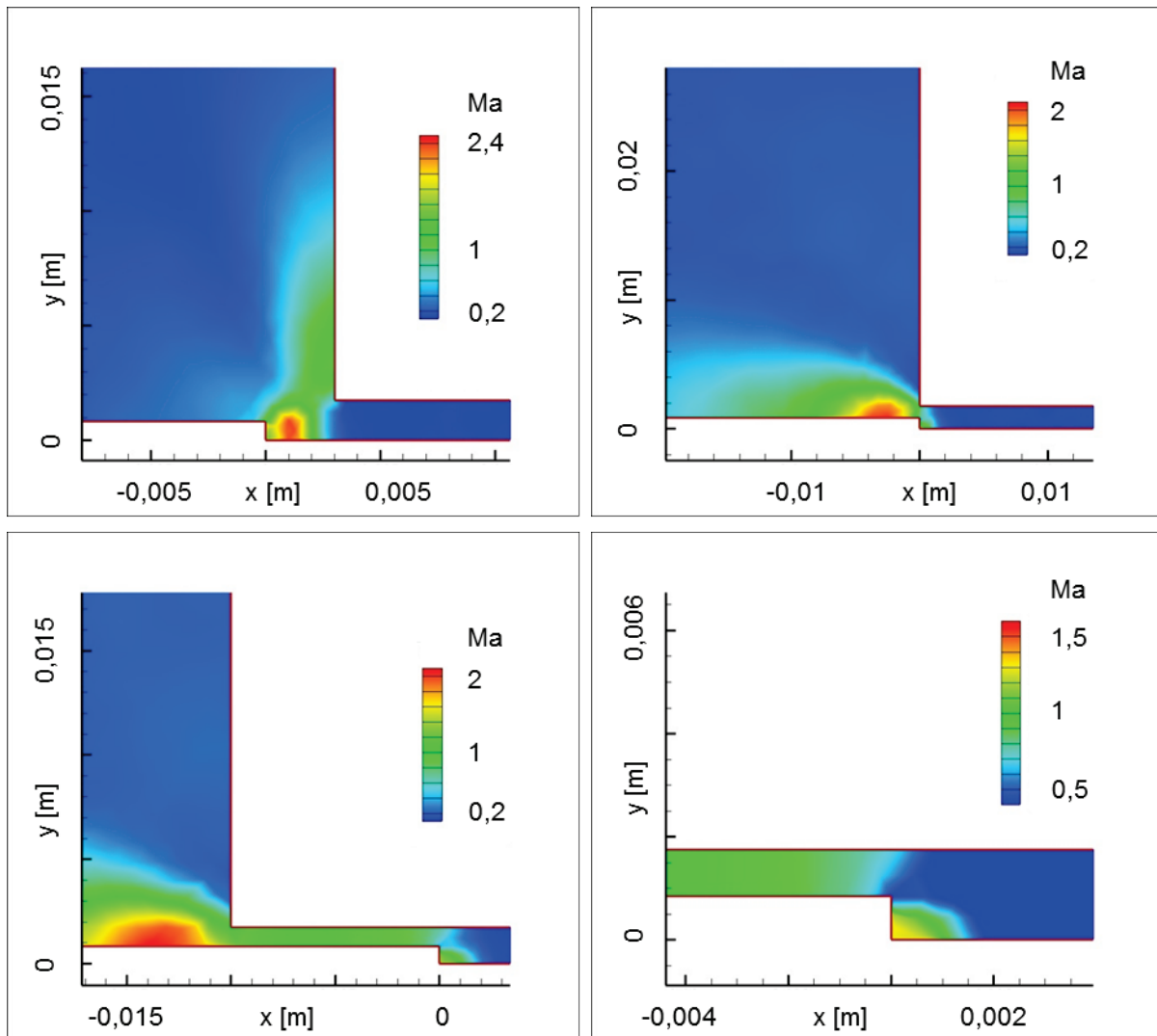


Abbildung 27: Simulationsergebnisse der Machzahl für verschiedene Kapillarenpositionen (siehe Text) und einen Volumenstrom von $\dot{V} = 100$ sccm. Unten Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Einlassbereiches von Bild unten links.

Man erkennt in Abbildung 27 oben links für $z_K = -3$ mm eine Überschallexpansion vor der Kapillare, $Ma = 1$ am Einlass und im Bereich des Sacklochaustritts. Bei $z_K = 0$ mm (oben rechts) sieht man eine leichte Überschallexpansion vor der Kapillare und eine ausgeprägte Überschallexpansion nach dem Sacklochaustritt. Bei $z_K = 10$ mm (unten) erkennt man eine leichte Überschallexpansion vor der Kapillare und eine starke Überschallexpansion hinter dem Sacklochaustritt. Außerdem herrscht $Ma = 1$ entlang dem Teil der Kapillare, der sich im Sackloch befindet, da dort überall der gleiche (engste) Querschnitt ist.

Man kann beobachten, dass sich vor der Kapillare immer ein Bereich der Überschallexpansion mit anschließender Verzögerung auf Unterschall befindet. Die Überschallexpansion ist am stärksten ausgeprägt bei $z_K = -3$ mm und am wenigsten

ausgeprägt für $z_K \geq 0$ mm. Dafür ist für $z_K \geq 0$ mm ein stark und immer ähnlich ausgeprägter Bereich der Überschall-expansion hinter dem Sacklochaustritt zu beobachten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zum einen die kritischen Querschnitte die Strömung in zwei vom Druck entkoppelte Bereiche trennen und zum anderen die Strömung im Sackloch umgelenkt wird, wodurch sie sich unabhängig von dem vorigen Strömungszustand neu ausbilden muss. Man kann die Strömung von der Kapillare ins Sackloch also als eine Strömung betrachten und die Strömung vom Sackloch in die Vakuumkammer als eine andere. Beide haben einen kritischen Querschnitt an klar definierten Stellen, daher muss sich an diesen beiden Stellen $Ma = 1$ einstellen.

Für $z_K = -3$ mm sieht der Strömungsbereich durch die außerhalb platzierte Kapillare ganz anders aus. Ein Teil der Strömung aus der Kapillare strömt vertikal vor dem Sackloch vorbei. Doch auch hier stellt man fest, dass am Sacklochaustritt $Ma = 1$ herrscht. Die ins Überschall expandierte Strömung wird unmittelbar vor dem Sacklochaustritt auf $Ma = 1$ verzögert.

4.1.3 Druckverläufe

Zunächst wurde mit dem Drucksensor (Kapitel 3.1.2.1) der Druck p_{SE} am Sackloch-Ende gemessen. Dazu wurden alle definierten Kapillarenpositionen ($z_K = -3, 0, 10$ und 20 mm) angefahren und der Volumenstrom variierte zwischen 100 und 1000 sccm.

Die Messpunkte wurden in \dot{V} - p_{SE} -Diagrammen dargestellt. Es ergaben sich zu den Kapillarenpositionen lineare Verläufe mit leicht unterschiedlichem y -Achsenabschnitt und ebenfalls leicht unterschiedlichen Steigungen (siehe Abbildung 28).

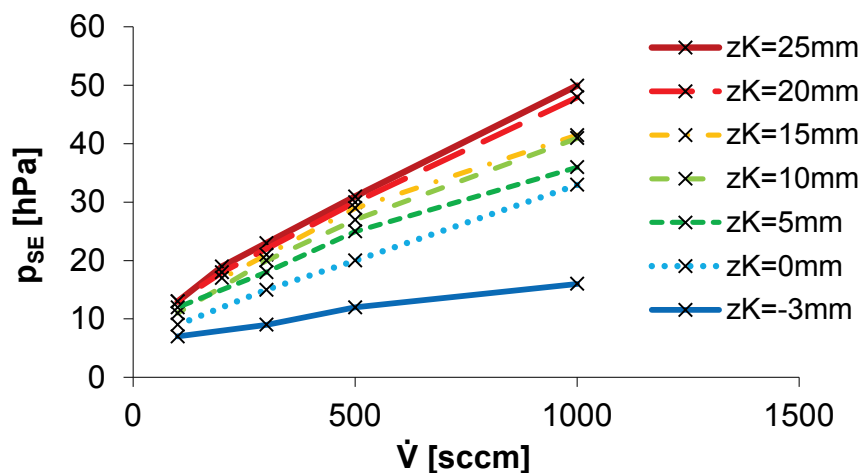


Abbildung 28: Druck am Sackloch-Ende bei variierendem Massenstrom für verschiedene Kapillarenpositionen.

Nach Bereinigung des konstanten Messfehlers (y -Achsenabschnitt) konnten aus den Steigungen der Kurven folgende Formeln zur Berechnung des Druckes bei innen (Gleichung 60) und außen (Gleichung 61) positionierter Kapillare berechnet

werden (nur gültig für die vorgegebene Geometrie). Es ergeben sich für den Druck lineare Abhängigkeiten von Volumenstrom \dot{V} und Kapillarenposition z_K .

$$p_{SE_{z_K \geq 0 \text{ mm}}} = \frac{0,57_{[1/\text{mm}]} \cdot z_{[\text{mm}]} + 25,1}{1000} [\text{hPa} / \text{sccm}] \cdot \dot{V}_{[\text{sccm}]} \quad (65)$$

$$p_{SE_{z_K = -3 \text{ mm}}} = 0,01_{[\text{hPa} / \text{sccm}]} \cdot \dot{V}_{[\text{sccm}]} \quad (66)$$

Es wurden aus den Simulationsergebnissen Druckverläufe entlang der Wand ausgelesen und die sich am Ende des Sacklochs einstellenden Drücke bei verschiedenen Kapillarenpositionen und Volumenströmen (keine Leistung) mit den experimentell erhaltenen Werten verglichen. Es stellte sich heraus, dass die maximale Abweichung zwischen dem Druck am Sackloch-Ende aus Simulation und Messung etwa 20 % betrug. Dies traf jedoch nur auf $z_K = 20 \text{ mm}$ zu, wohingegen die Abweichungen für die anderen Fälle deutlich geringer sind. Da die Abweichungen systematisch zu sein scheinen wird vermutet, dass sowohl ein systematischer Fehler bei der Temperaturmessung in verdünnten Gasen als auch die Vernachlässigung diffuser Streuung an den Wänden Ursache dafür sind. Beide Faktoren führen zu niedrigeren Drücken. (vgl. Kapitel 3.1.2.1 und 3.2.1)

In Abbildung 29 sind die Wanddruckverläufe für einen Volumenstrom von $\dot{V} = 300 \text{ sccm}$ für alle untersuchten Kapillarenpositionen gezeigt. Zusätzlich ist rechts in der Box der jeweilige Messwert für die Kapillarenposition dargestellt und die Abweichung in %. Die links neben der Box angedeuteten Linien entsprechenden den Messwerten, wie sie im Diagramm dargestellt werden.

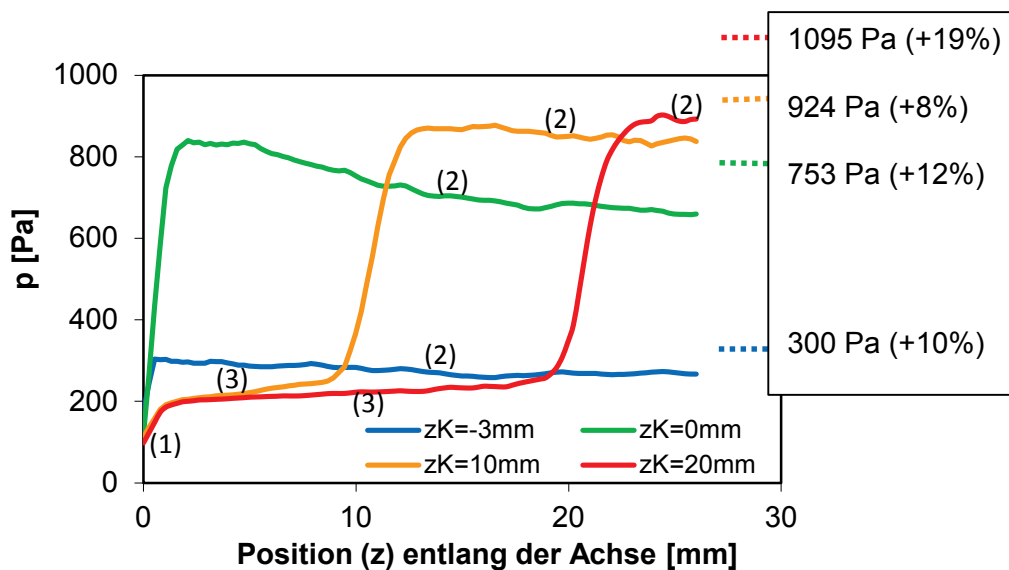


Abbildung 29: Wanddruckverläufe in der Sackloch-Hohlkathode für $\dot{V} = 300 \text{ sccm}$, Definierte Druckbereiche: (1) Sacklochaustritt; (2) Sackloch-Hauptvolumen bzw. Bereich vor der Kapillare; (3) Bereich entlang der Kapillare (nur für $z_K > 0 \text{ mm}$).

Die Kurve für $z_K = -3$ mm ist die niedrigste Kurve, da ein großer Teil der Strömung wie bereits erwähnt, nicht ins Sackloch strömt, sondern vertikal vor dem Sackloch abdriftet. Sie ist ähnlich zu der Kurve für $z_K = 0$ mm, welche lediglich ein höheres Druckniveau besitzt (ca. dreimal so hoch). Die Kurven $z_K = 10$ mm und $z_K = 20$ mm sind sich ebenfalls ähnlich.

Für Kapillarenpositionen $z_K \geq 0$ mm entstehen Druckmaxima gleicher Größe etwa 2 mm vor der Kapillare. Je länger der Abstand zum Sackloch-Ende, desto mehr fällt der Druck bis zum Ende. Dies passt sehr gut zu den Druckmessungen. Diese zeigten bei gleich bleibendem Volumenstrom eindeutig einen Anstieg des Druckes mit zunehmender Kapillarenposition (abnehmendem Abstand zum Sackloch-Ende).

Abbildung 30 stellt zur Veranschaulichung des Druckverhaltens die Teilchenverteilung und die Dichtegradienten im Sackloch bei tief platzierter Kapillare schematisch dar, um den Effekt des steigenden Druckes am Sackloch-Ende bei zunehmender Kapillarenposition im Sackloch zu veranschaulichen.



Abbildung 30: Schematisch dargestellte Teilchenverteilung im Sackloch,

Die Wanddruckverläufe in Abbildung 29 können in verschiedene Druckbereiche aufgeteilt werden. Für $z_K = -3$ mm und $z_K = 0$ mm entstehen jeweils zwei Bereiche. Bereich 1 am Sacklochaustritt und Bereich 2 im Sackloch-Hauptvolumen. Ein weiterer Bereich kommt hinzu für Kapillarenpositionen $z_K > 0$ mm. Bereich 3 entsteht im Volumen entlang der Kapillare, zwischen Sacklochaustritt und Kapillarenende (Strömungseinlass). Bereich 3 verbindet folglich Bereich 1 mit Bereich 2. Diese Bereichseinteilung ist relevant für den Paschenbezug (Kapitel 4.2.3).

4.1.4 Plausibilitätsprüfung der Leistungsrechnung

Zuletzt werden die Ergebnisse der Leistungsrechnungen betrachtet.

Abbildung 31 zeigt den Vergleich zwischen den Machzahlen von einer Strömungsrechnung und einer Leistungsrechnung bei $z_K = 0$ mm sowie $\dot{V} = 100$ sccm. Aus diesem und den anderen Ergebnissen mit Leistung geht hervor, dass sich die zweite transsonische Zone am Sacklochaustritt auch bei Leistungsrechnungen einstellt.

Abbildung 32 zeigt die Druck- und Temperaturprofile entlang der Innenkontur des Sacklochs für den Parametersatz $z_K = 0$ mm und $\dot{V} = 100$ sccm. Je höher die vorgegebene Leistung, desto geringer ist der Anstieg der Temperatur und des Druckes. Es geht mehr Energie in Verlustenergie und Ionisationsenergie über und

weniger in die Erwärmung der Argonatome. So geht es bereits aus den Vorgabewerten für die Auslegungsrechnung hervor.

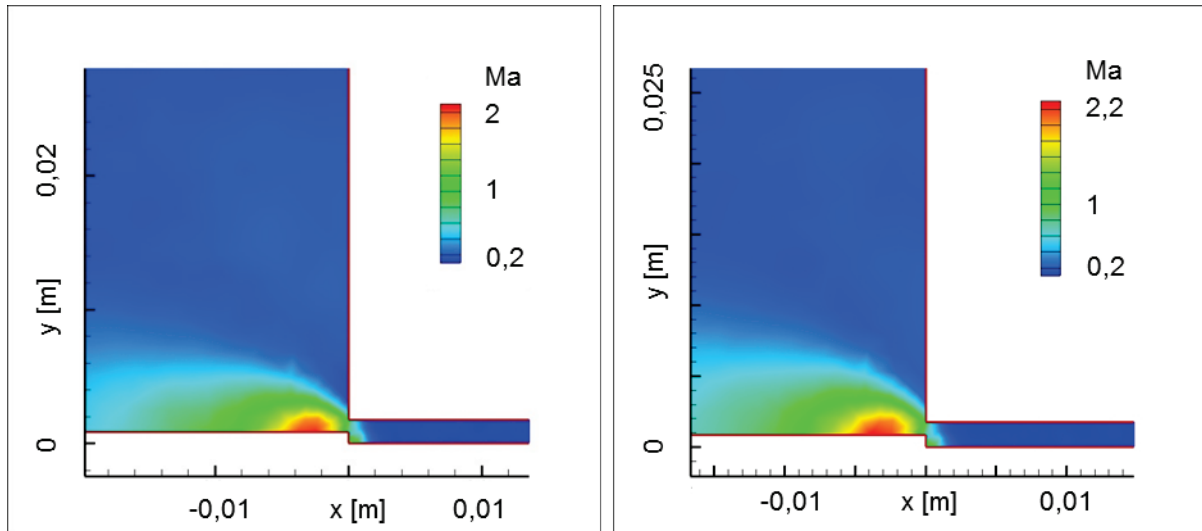


Abbildung 31: Vergleich der Machzahlen ohne und mit Leistungszufuhr für $z_K = 0$ mm und $\dot{V} = 100$ sccm; Links: $P = 0$ W; Rechts: $P = 50$ W.

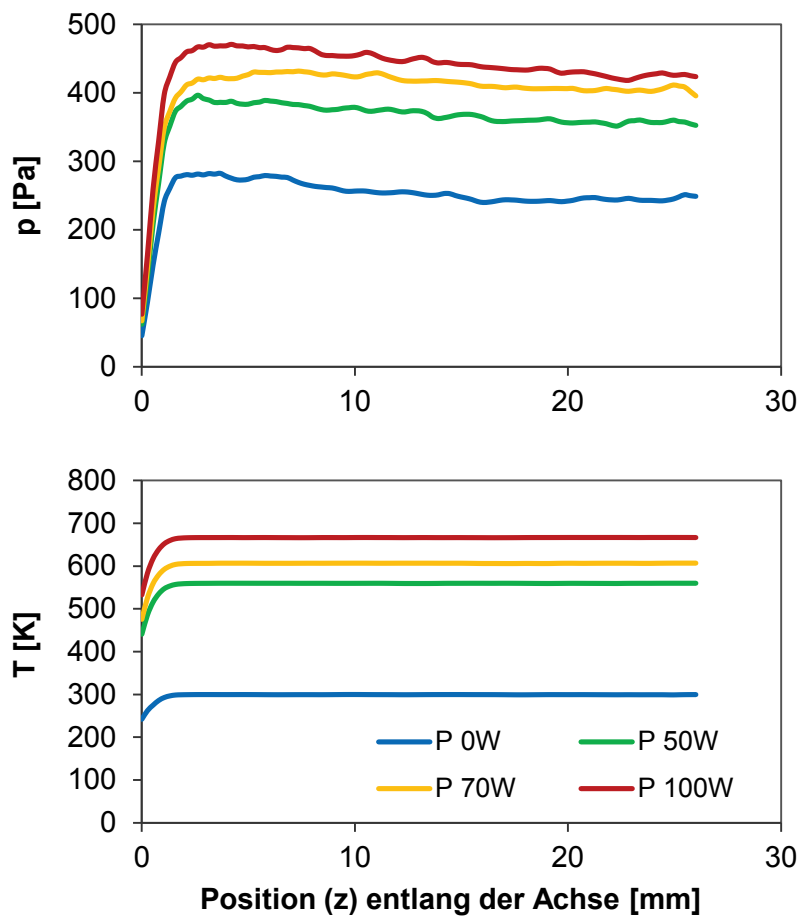


Abbildung 32: Druck- und Temperaturprofil entlang der Innenkontur der Sackloch-Hohlkathode für verschiedene Leistungen; $z_K = 0$ mm und $\dot{V} = 100$ sccm.

4.2 Charakterisierung des HC-Plasmas in der Sacklochgeometrie

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuchsreihen dargestellt, die das Plasma im verwendeten Sackloch charakterisieren. Aufbau, Methoden und die Durchführungsweise sind in Kapitel 3.1 beschrieben.

4.2.1 Zündeigenschaften

Tabelle 4 stellt die sich einstellenden Ströme nach erfolgreicher Zündung in Abhängigkeit von der Spannung und dem Volumenstrom dar (vgl. Kapitel 3.1.3.1). Bei geringen Volumenströmen und geringen Spannungen wurden instabile Plasmazündungen beobachtet (Exponent a in Tabelle 4). Das Hohlkathodenplasma zündete verzögert und flackerte periodisch, war folglich instabil. Die Werte ohne Exponent gehören zu stabilen Zündparametern. Die gestrichelte Linie in Tabelle 4 soll verdeutlichen, dass die minimale Zündspannung einer stabilen Entladung streng monoton fällt, wenn der Volumenstrom steigt. Des Weiteren fällt dabei der Entladungsstrom.

Bei hohen Volumenströmen und hoher Spannung tritt ein anderer Effekt auf, gekennzeichnet mit Exponent b. Der Entladungsstrom ist nicht mehr konstant, sondern beginnt stark anzusteigen, bis er die eingestellte Stromgrenze erreicht. Die Erklärung hierzu ist die einsetzende thermische Emission von Elektronen aus der Sackloch-Hohlkathode (genauer dazu in Kapitel 4.2.6).

Tabelle 4: HC-Plasma Zündparameter; Strom [A] für $z_K = -3$ mm in Abhängigkeit von Spannung U und Argon-Volumenstrom \dot{V}

| U [V] | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 | 210 | 220 | 230 | 240 | 250 | 260 |
|------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------|------|
| \dot{V} [sccm] | | | | | | | | | | | |
| 80 | | | | | | 0,22 ^a | 0,24 ^a | 0,25 ^a | 0,29 | 0,31 | 0,34 |
| 100 | | 0,15 ^a | 0,16 ^a | 0,18 ^a | 0,19 ^a | 0,22 ^a | 0,25 | 0,29 | 0,31 | 0,34 | |
| 150 | | | 0,16 ^a | 0,17 ^a | 0,18 ^a | 0,19 ^a | 0,25 | 0,31 | | | |
| 200 | | | | 0,17 ^a | 0,18 ^a | 0,19 | 0,24 | 0,3 | | | |
| 250 | | | 0,16 | 0,17 | 0,19 | 0,24 | 0,5 ^b | | | | |
| 300 | | 0,15 | 0,16 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,19 | 0,5 ^b | | | |
| 500 | 0,15 | 0,155 | 0,16 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,22 | 0,5 ^b | | | |
| 1000 | 0,15 | 0,16 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,22 | 0,24 | 0,25 | 0,5 ^b | | |

^a verzögerte und instabile Zündung, kein stabiles Plasma

^b plötzlicher starker Anstieg des Stroms (thermische Emission) bis zum programmierten Strommaximum von 0,5 A

Anschließend wurden für alle Kapillarenpositionen die minimalen Zündspannung U_b , einschließlich der instabilen Zündspannungen (entsprechend den jeweils linken Werten der Zeilen von Tabelle 4) aufgezeichnet. Die daraus resultierenden Kurven sind in Abbildung 33 dargestellt.

Der Fehlerbalken ergibt sich aus dem Standardfehler der Anlage (siehe Kapitel 3.1.1) von ± 2 V und dem systemischen Messfehler von -7 V/ -11 V. Letzterer folgt aus einer 10 V-Schrittweite und dem Standardfehler.

Man erkennt, dass die Kurven verschiedene „Knicke“ besitzen. Jede der Kurven hat einen Knick bei etwa 250 sccm und die in dem Sackloch platzierten Kapillarenpositionen ($z_K = 10, 20$ mm) bringen jeweils einen weiteren Knick bei etwa 100 sccm hervor. Diese Knicke liegen knapp außerhalb der Fehlerbalken außer dem Knick bei $z_K = 10$ mm und $\dot{V} = 100$ sccm, welcher sehr ausgeprägt ist.

Bei Volumenströmen kleiner als 80 sccm war das Zündverhalten durchweg instabil, was bedeutet, dass das Plasma nicht nur verzögert zündete und flackerte, sondern dass regelrechte Plasmazusammenbrüche mit verzögerten Wiederentzündungen stattfanden. Die Erklärung für dieses Phänomen folgt in Kapitel 4.2.6.

Des Weiteren fällt bei genauerer Betrachtung auf, dass die Kurve für $z_K = -3$ mm bei kleinen Volumenströmen besonders hoch liegt und bei großen Volumenströmen besonders niedrig im Vergleich zu den anderen Kurven. Ebenso ist die Kurve für $z_K = 0$ mm leicht gekippt gegenüber der Kurven für die Kapillarenpositionen $z_K = 10$ und 20 mm.

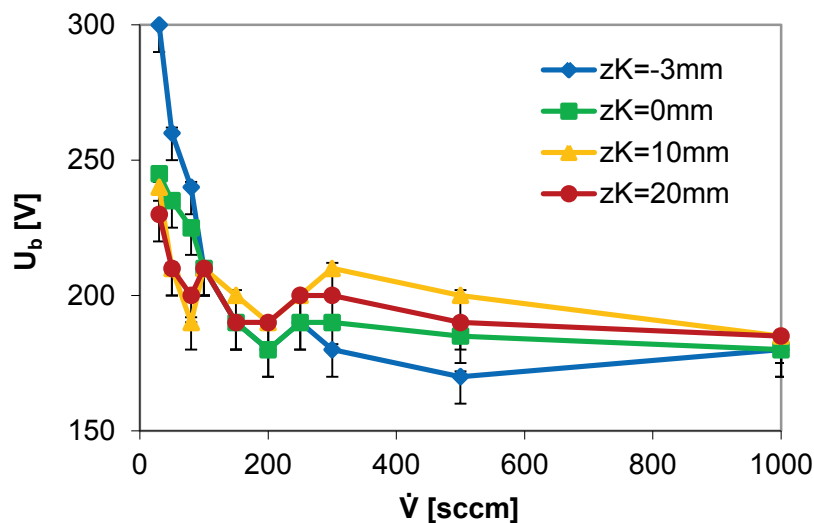


Abbildung 33: Minimale Zündspannungen und resultierende Ströme für alle definierten Kapillarenpositionen in Abhängigkeit vom Argon-Volumenstrom \dot{V} .

4.2.2 Strom-Spannungs-Charakteristiken

In jeder aufgezeichneten Kurve ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem Teil der Spannungsanhebung und dem Teil der Spannungsabsenkung zu erkennen (siehe Abbildung 34). Der Strom während der Spannungsabsenkung liegt stets höher (dargestellt durch den Pfeil im linken Bild), somit liegt eine Hysterese vor. Die Erklärung liegt hier wieder in der thermischen Emission von zusätzlichen Elektronen, verursacht durch heiße Kathodenwände. Auffällig ist das zu Beginn des Spannungsabfalls zunächst gleich bleibende Stromniveau, verursacht durch eine Elektronenlawine der thermischen Emission, welche den Verlust an Elektronenfreisetzung aufgrund des fallenden elektrischen Feldes kompensiert. Die hellgrau-

gepunkteten Linien in Abbildung 34 stellen die vormals festgestellten Zündparameter für das jeweilige Parameterset (z_K, \dot{V}) dar.

Bei einigen Parametern fällt auf, dass die thermische Ionisation höher sein muss, denn der konstante Teil der Kurve dauert länger an und der Unterschied im Strom zwischen steigendem Kurventeil und fallendem Kurventeil (vgl. Pfeil in Abbildung 34 links) ist größer. Auch der Unterschied in dieser Kurve mit höherer Emission bei kleinerem Spannungsgradienten ist deutlich größer. Allgemein gilt, dass ein kleinerer Spannungsgradient zu einem größeren Aufheizen des Kathodenmaterials führen muss, denn die Wärmemenge ist das Produkt aus Leistung und Zeit:

$$dW = P \cdot dt \quad (67)$$

In Abbildung 34 im linken Bild sieht man für $z_K = 0$ mm eine höhere Stromdifferenz als im rechten Bild für $z_K = 20$ mm. Folglich begünstigt die im linken Bild verwendete Kapillarenposition eine höhere thermische Emission. Generell fiel bei den Versuchen auf, dass die thermische Emission geringer blieb für $z_K = 10$ und 20 mm und dass sie am höchsten war für $z_K = -3$ mm. Außerdem steigt die Stromdifferenz bei höheren Volumenströmen und „Zündsprünge“ (Pfeile in Abbildung 34 rechts) treten teilweise auf, beschränkt auf die Kapillarenpositionen $z_K = 10$ und 20 mm. Dies wird in Kapitel 4.2.6 nochmal genauer diskutiert.

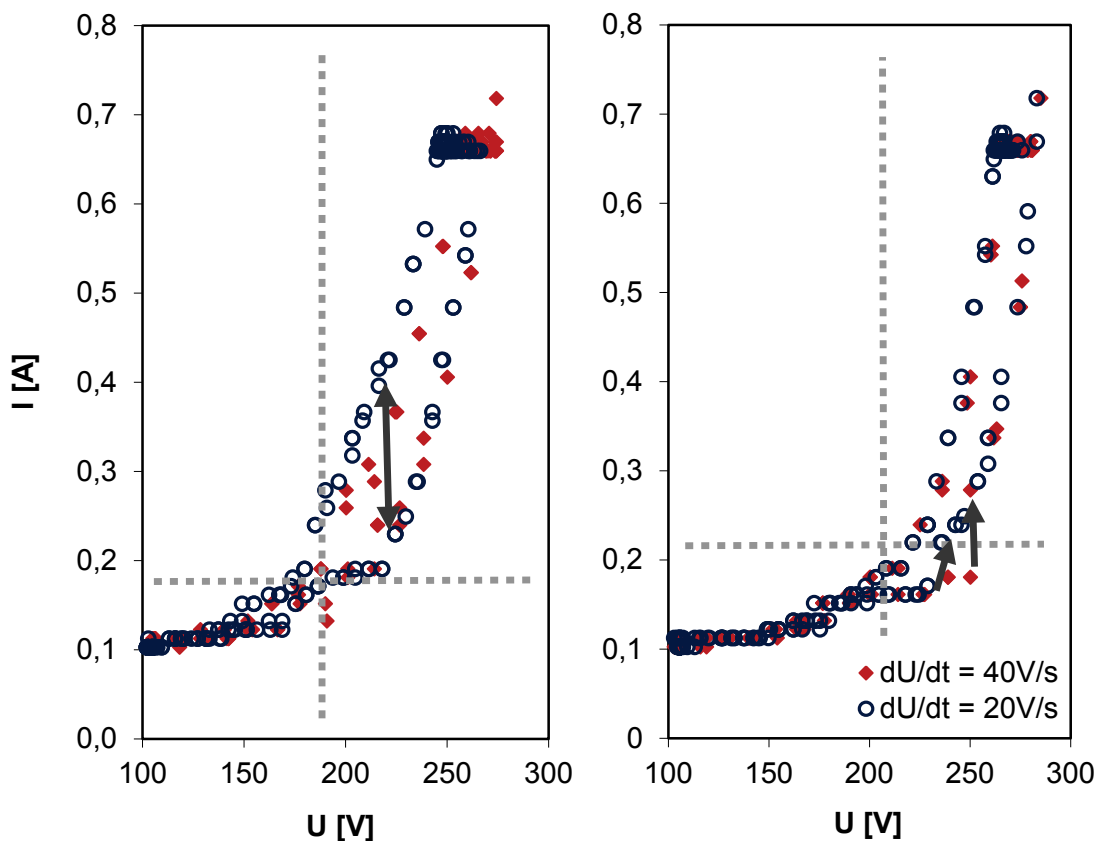


Abbildung 34: U-I-Charakteristik bei einem Volumenstrom von 200 sccm für $z_K = 0$ mm (links) und $z_K = 20$ mm (rechts).

4.2.3 Bezug zum Paschengesetz

Die im Kapitel 4.2.1 dargestellten Zündspannungs-Kurven (Abbildung 33) werden nun zum Paschengesetz (Gleichung 4) in Bezug gesetzt.

Da der Durchmesser der Hohlkathode konstant ist und der Druck eine Funktion des Volumenstroms ist, also $d = 3,5 \text{ mm}$ und $p = f(\dot{V})$ gilt, kann der im Paschengesetz verwendete Faktor $p \cdot d$ durch den Parameter \dot{V} ersetzt werden.

Abbildung 33 zeigt die vier Zündspannungskurven aus Abbildung 31 verteilt auf vier Einzeldiagramme für jede Kapillarenposition.

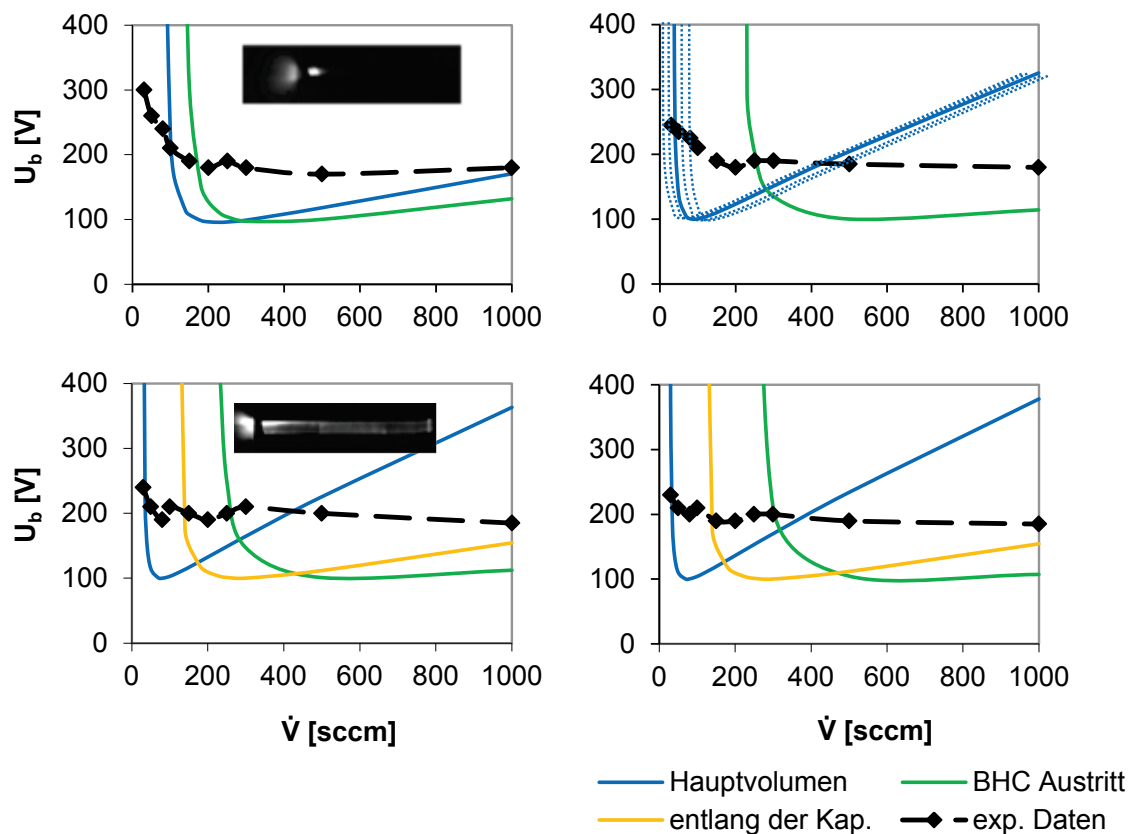


Abbildung 35: Vergleich der experimentell erhaltenen Zündkurven und theoretischen Paschenkurven für jeden Druckbereich nach Abbildung 29 in der Sackloch-Hohlkathode (Hauptvolumen, Sacklochaustritt und Bereich entlang der Kapillare); Links oben: $z_K = -3 \text{ mm}$, Hochgeschwindigkeits-Aufnahme bei $\dot{V} = 300 \text{ sccm}$; Rechts oben: $z_K = 0 \text{ mm}$; Links unten: $z_K = 10 \text{ mm}$, Hochgeschwindigkeits-Aufnahme bei $\dot{V} = 300 \text{ sccm}$; Rechts unten: $z_K = 20 \text{ mm}$.

Da sich je nach Kapillarenposition zwei oder drei Druckbereiche für einen vorgegebenen Volumenstrom \dot{V} einstellen (vgl. Abbildung 29), entstehen im U - \dot{V} -Diagramm entsprechend je nach Kapillarenposition zwei oder drei Paschenkurven. Je niedriger der Druck in einem Abschnitt der Hohlkathode, desto weiter rechts liegt die für den Abschnitt gültige Paschenkurve, da höhere Volumenströme benötigt werden, um einen bestimmten Druck zu erreichen.

Aus den Simulationen ist der sich einstellende mittlere Druck in jedem Druckbereich für jeden Volumenstrom bekannt, so dass es möglich ist, die theoretische Zünd-

spannung in jedem Druckbereich zu berechnen. Dabei wird trotzdem, je nach Druckbereich, ein mehr oder weniger großer Fehler begangen, denn der Druck ist selbst innerhalb der definierten Druckbereiche nur mehr oder weniger konstant. Zurückblickend auf Abbildung 29 erkennt man eine besonders ausgeprägte Druckdifferenz in Druckbereich 2 der $z_K = 0$ mm - Kurve. Hier eine Paschenkurve für den Mittelwert dieses Druckbereiches anzusetzen, bedeutet prinzipiell weitere Paschenkurven im $U-\dot{V}$ -Diagramm, gehörig zu Druckwerten knapp oberhalb und unterhalb des Mittelwertes, zu vernachlässigen (veranschaulicht durch die blau gepunkteten Linien in Abbildung 35, Diagramm rechts oben).

Beim Betrachten der verschiedenen, druckbereichsabhängigen Paschenkurven in Abbildung 35 fällt auf, dass die Kurven verschiedenartig ausgeprägt sind. Dies folgt daraus, dass sich der Druck in den verschiedenen Druckbereichen mit variierendem Volumenstrom verschieden stark ändert. Die Druckänderung in dem Hauptvolumen ist immer stärker als in den anderen Druckbereichen, in denen das Plasma in Richtung Vakuumkammer strömt und expandiert. Die Druckänderung hier ist gedämpft, so dass die Kurven flacher verlaufen.

Die Kapillarenposition $z_K = -3$ mm stellt eine Besonderheit dar, denn hier ist auch die Druckänderung im Hauptvolumen gedämpft, da das Verhältnis aus der in das Sackloch strömenden Gasmenge und am Sackloch vorbeiströmenden Gasmenge nicht konstant ist. Je höher der Volumenstrom, desto geringer ist der Anteil an hineinströmendem Gas.

Betrachtet man die vier Diagramme, so fällt auf, dass die „Knicke“ in den experimentellen Kurven annähernd auf den gleichen \dot{V} -Werten liegen, wo sich die theoretischen Paschenkurven überschneiden. In den Diagrammen für $z_K = -3$ mm und $z_K = 0$ mm existieren je ein Knick in der experimentellen Kurve und eine Überschneidung der Paschenkurven. In den Diagrammen für $z_K = 10$ mm und $z_K = 20$ mm existieren je zwei Knicke in der experimentellen Kurve und zwei Überschneidungen der Paschenkurven. Tendenziell liegen die Überschneidungspunkte der Paschenkurven eher rechts von den Knicken. Wenn jedoch der systematische Fehler der simulativen Druckdaten (Kapitel 4.1.3) berücksichtigt wird, wandern die Paschenkurven leicht nach links und die Übereinstimmung mit den Knicken wird verbessert.

Das DC-Offset zwischen den theoretischen Paschenkurven und den experimentellen Werten ergibt sich aus der Nicht-Planarität und dem kleinen Kathodendurchmesser, wie bereits in Kapitel 2.2.2 erläutert.

An dieser Stelle soll vorweg genommen werden, dass der Ort der Hohlkathodenentladung in Abhängigkeit von der Kapillarenposition z_K und dem Volumenstrom \dot{V} , welche das Druckprofil innerhalb des Sacklochs bestimmen, und in Abhängigkeit von der Spannung U wandert. Die zwei Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen, welche vorab in Abbildung 35 eingefügt wurden, zeigen Fälle, in denen die Hohlkathodenentladung hauptsächlich am Sacklochaustritt (oben links) bzw. entlang der Kapillare (unten links) entwickelt ist, was mit dem Paschenkurven zusammenpasst. Auch hier wird auf das Kapitel 4.2.6 verwiesen, in welchem alle Ergebnisse der

Kapitel 4.2.1 bis 4.2.5 zusammengetragen und zueinander in Bezug gesetzt werden.

4.2.4 Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen

Die Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen wurden auf die in Kapitel 3.1.2.1 beschriebene Weise durchgeführt. Obwohl die elektrisch leitende ITO-Schicht auf den Glasplättchen dazu führen sollte, dass das Plasma nicht gestört wird, war trotzdem zu beobachten, dass die Zündvorgänge insgesamt etwas instabiler waren. Dies kann zum einen auf die gegenüber Stahl etwas schlechtere elektrische Leitfähigkeit der ITO-Schicht zurückzuführen sein, zum anderen kann auch ein Einfluss aufgrund der Verunreinigung des Plasmas durch Partikel aus der sich schnell abtragenden ITO-Schicht vorliegen.

Die Aufnahmen zeigen in erster Linie Strahlungsintensitäten. Theoretisch muss ein helles Leuchten nicht mit einem stark ionisierten Plasma gleichgesetzt werden, denn angeregte Atome können auch ohne Plasma vorhanden sein. Dass in dem Fall der Hohlkathodenentladung jedoch die Menge der angeregten und somit leuchtenden Atome stark zunimmt, zeigen die Untersuchungen des Plasmas mit optischer Emissionsspektroskopie (Kapitel 5.2), wo eindeutige Intensitätsunterschiede zwischen Glimmentladung und Hohlkathodenentladung aufgezeichnet wurden. Daher wird im Folgenden eine hohe Intensität in einer Aufnahme gleichgesetzt mit einer hohen Plasmadichte.

Abbildung 36 zeigt die interessantesten „Frames“ aus den Versuchen. Bildteil a) zeigt drei Bilder aus dem Zündvorgang für $z_K = -3$ mm und $\dot{V} = 100$ sccm. Dabei ist besonders das oberste Bild zu erwähnen, in welchem ganz deutlich „Plasmaknoten“ zu sehen sind. Im weiteren Verlauf des Zündvorganges verschwinden diese Knoten und das Plasma erstreckt sich über das gesamte Sackloch bis auf einen kleinen Teil vor der Stirnfläche (vgl. Abbildung 36 Bildteile a) rechtes Ende).

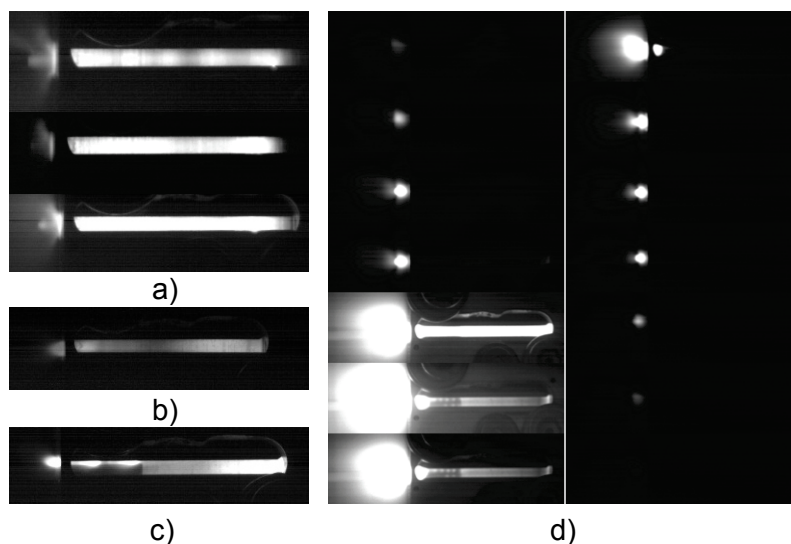


Abbildung 36: Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen von Plasma-Zündvorgängen bei geringer Leistung ($P = 50$ W).

Abbildung 36 b) zeigt das Glimmplasma vor dem Hohlkathodenplasma-Durchbruch bei $z_K = 0$ mm und $\dot{V} = 200$ sccm und Bildteil c) ein voll entwickeltes Hohlkathodenplasma mit lokal unterschiedlicher Plasmadichte bei $z_K = 10$ mm und $\dot{V} = 300$ sccm. Bei letzterem lassen sich wieder eine Art Plasmaknoten erkennen, welche beim Herausströmen des Plasmas entlang der Kapillare entstehen. Der Bereich neben der Kapillare ist sehr beengt und die manuelle Justierung nicht ausreichend genau, so dass die Ausströmbedingung nicht exakt definierbar ist und ein inhomogenes, instationäres Strömungsbild entlang der Kapillare entsteht.

Abbildung 36 d) zeigt die Bildabfolge bei einem instabilen Zündvorgang bei $z_K = 10$ mm und $\dot{V} = 300$ sccm, ein Parametersatz der eigentlich stabil sein sollte. Es ist ein anschauliches Beispiel dafür, wie eine instabile Sackloch-Hohlkathodenentladung aussehen kann und dass ein vor dem Sacklochaustritt leuchtendes Plasma keine Rückschlüsse auf die Entladung im Inneren zulässt.

In Kapitel 4.2.6 werden die eben beschriebenen Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen in Bezug gesetzt zu den Ergebnissen der vorangehenden Kapitel und im Zuge dessen einer tiefgehenden Analyse unterzogen.

4.2.5 Skalierung auf andere Abmaße

Über die in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Ähnlichkeitsbeziehungen von Plasmen lässt sich festhalten, dass bei der Wahl der Parameter anderer Geometrien besonders darauf geachtet werden muss, dass das reduzierte Feld E/p den gleichen Wert hat wie die Referenzgeometrie. Das reduzierte Feld ist wiederum nach Gleichung 31 gleich dem Faktor $U/(pd)$. Demnach wäre ein Ansatz, die Entladung derart zu skalieren, dass die Spannung U gleich bleibt und der Faktor pd ebenso. Dies bedeutet, dass der Druck in der Hohlkathode dem neuen Durchmesser angepasst werden muss. Der (mittlere) Druck in einer Sackloch-Hohlkathode hängt von den Parametern Argon-Volumenstrom \dot{V} , Kapillarenposition z , Länge des Sacklochs L_{BHC} und Austrittsfläche A ab.

Bei der folgenden Betrachtung wurden die Kapillarenposition und die Sacklochlänge vernachlässigt, indem diese gleich gelassen wurden. Nur der Durchmesser der Kapillare d_K und der Durchmesser des Sacklochs d wurden verändert sowie Druckprofile entlang den Wänden mit dem DSMC Code berechnet (Abbildung 37). Dafür wurde die Gasströmung ohne Leistung betrachtet.

Betrachtet man die ersten drei Kurven ($d = 3,5$ mm) in Abbildung 37, so fällt auf, dass zwischen der dunkelblauen und der blauen Kurve kaum ein Unterschied besteht, obwohl die Differenz von d_K zwischen beiden den gleichen Wert hat wie zwischen der dunkelblauen und der lilafarbenen Kurve. Das kommt daher, dass sich bei letzterem Fall die Austrittsfläche stärker verkleinert, wodurch sich, trotz gleich bleibendem Volumenstrom, ein höherer Druck einstellt.

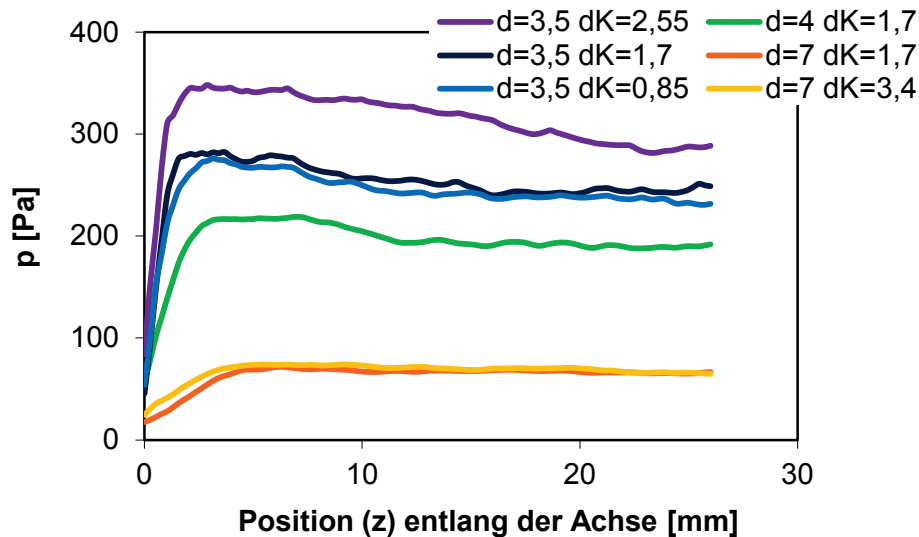


Abbildung 37: Druckprofile verschiedener geometrischer Kombinationen aus Sackloch-Hohlkathoden-Durchmesser d [mm] und Kapillarendurchmesser d_K [mm] bei $\dot{V} = 100$ sccm und $P = 0$ W.

Dies wird durch die Zusammenstellung einiger zweidimensionaler Ergebnisplots in Abbildung 38 deutlich. Dargestellt sind hier jeweils links die Machzahlen und rechts die Anzahlteilchendichte von drei Geometrievarianten für $\dot{V} = 100$ sccm und $z_K = 0$ mm.

Man erkennt, dass sich zwar die transsonischen Zonen unabhängig von den Durchmessern d und d_K einstellen, aber dennoch das Strömungsbild stark unterschiedlich ist, je nachdem wie groß die Austrittsfläche ist. Je größer diese, desto geringer stellt sich die Anzahlteilchendichte im Sackloch ein. Demnach ist die höchste Anzahlteilchendichte in Abbildung 38 in der Mitte zu finden (geringste Austrittsfläche) und die geringste Anzahlteilchendichte ist in der unteren Zeile zu finden (größte Austrittsfläche).

Interessant ist außerdem der Umstand, dass, je größer der Unterschied des Hohlkathoden-Durchmessers d zum Kapillarendurchmesser d_K , desto stärker ist die Überschall-expansion nach der Kapillare und desto schwächer die Überschall-expansion in die Kammer. Ab einem bestimmten Verhältnis wird vermutlich keine Überschall-expansion in die Kammer mehr vorliegen sondern nur noch jene aus der Kapillare in das Sackloch.

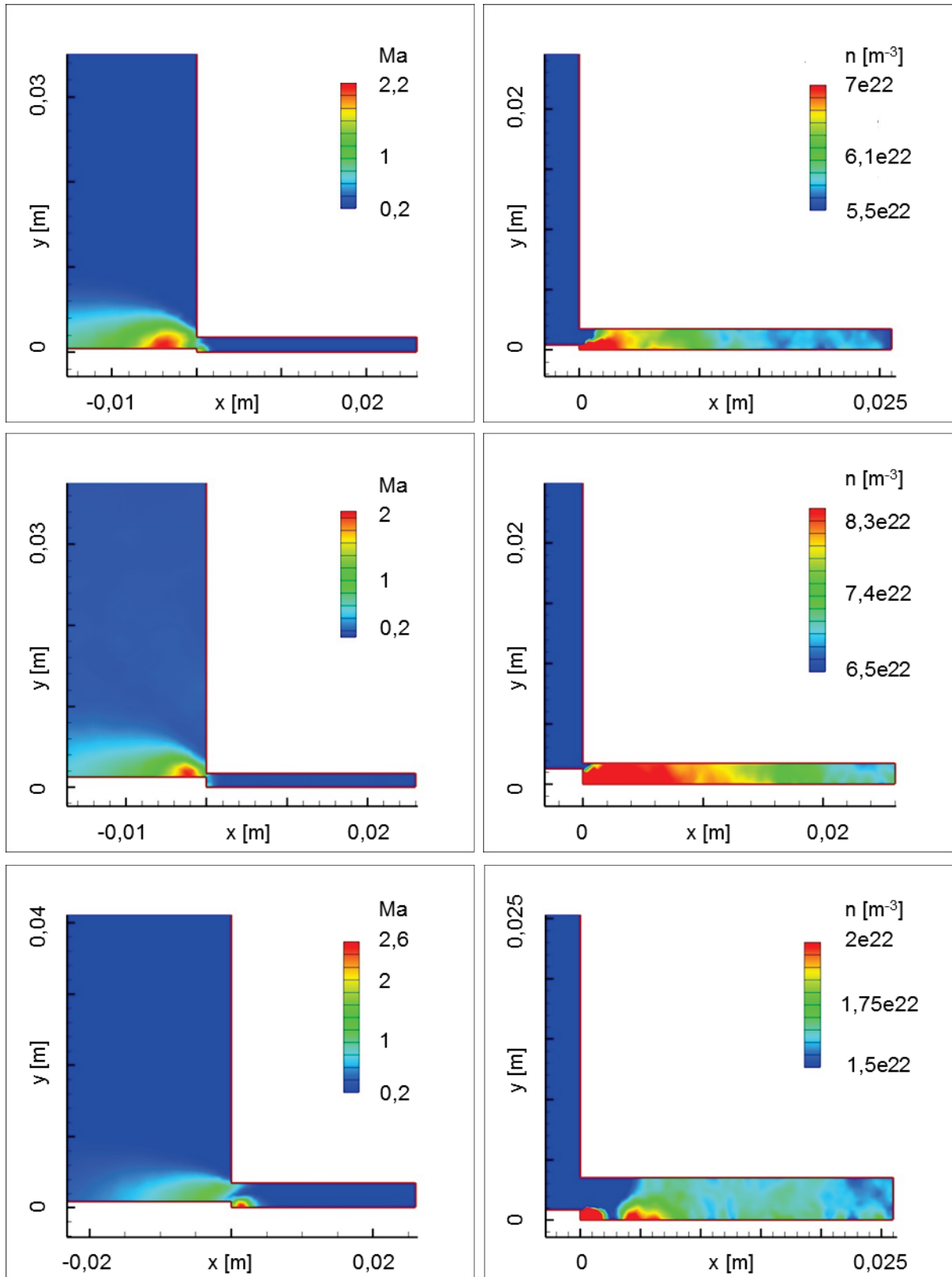


Abbildung 38: Darstellung von Machzahl und Teilchendichte der Geometrievarianten $d = 3,5$ mm $d_k = 0,85$ mm (oben), $d = 3,5$ mm $d_k = 2,55$ mm (mittig) und $d = 7$ mm $d_k = 1,7$ mm (unten).

Die Austrittsfläche wurde für die durchgeführten Simulationen berechnet über

$$A = \frac{\pi}{4} (d^2 - d_K^2), \quad (68)$$

um den mittleren Druck \bar{p} und den Faktor $\bar{p} \cdot d$ über die Austrittsfläche aufzutragen (Abbildung 39). Es können mit den Ergebnissen potentielle Zusammenhänge (dargestellte Kurven in Abbildung 39) zwischen beiden Faktoren und der Austrittsfläche abgeschätzt werden.

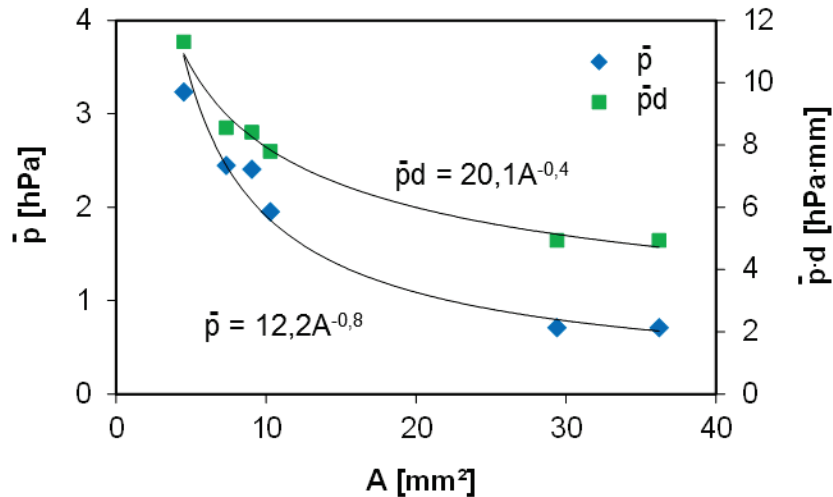


Abbildung 39: Gegenüberstellung von \bar{p} (blau) bzw. dem Faktor $\bar{p} \cdot d$ (grün) in Abhängigkeit von der Austrittsfläche A ; $\dot{V} = 100$ sccm, $z_K = 0$ mm, $L_{BHC} = 26$ mm.

Darüber kann für eine feste Kapillarenposition von $z_K = 0$ mm, $\dot{V} = 100$ sccm und eine feste Sacklochlänge $L_{BHC} = 26$ mm die Skalierungsgleichung

$$(\bar{p} \cdot d)_{z_K=0mm; \dot{V}=100sccm} = 20,1_{[hPa \cdot mm^{1,8}]} \cdot \left(\frac{\pi}{4} (d^2 - d_K^2)_{[mm^2]} \right)^{-0,4} \quad (69)$$

abgeleitet werden.

Der Volumenstrom hat entsprechend den Gleichungen 65 und 66 einen linearen Einfluss auf den Druck. Für $z_K > 0$ mm wirkt er direkt linear auf den Druck ein, für $z_K = -3$ mm kann mit Hilfe der Gleichungen 65 und 66 zusätzlich der Faktor 0,4 bestimmt werden über:

$$\frac{P_{SE_{z_K=-3mm}}}{P_{SE_{z_K=0mm}}} = \frac{0,01 \cdot \dot{V}}{0,0251 \cdot \dot{V}} = 0,4. \quad (70)$$

Gleichung (64) kann für eine feste Sacklochlänge von $L_{BHC} = 26$ damit erweitert werden zu:

$$(\bar{p} \cdot d)_{z_K=0mm} = 20,1_{[hPa \cdot mm^{1,8}]} \cdot \left(\frac{\pi}{4} (d^2 - d_K^2)_{[mm^2]} \right)^{-0,4} \cdot \frac{\dot{V}_{[sccm]}}{100sccm}. \quad (71)$$

Unabhängig von der Sacklochlänge kann hingegen für $z_K = -3$ mm geschlossen werden:

$$(\bar{p} \cdot d)_{z_K=-3mm} = 20,1_{[hPa \cdot mm^{1,8}]} \cdot \left(\frac{\pi}{4} (d^2 - d_K^2)_{[mm^2]} \right)^{-0,4} \cdot \frac{\dot{V}_{[sccm]}}{100sccm} \cdot 0,4. \quad (72)$$

Mit stark variierender Kapillarenposition oder Sacklochlänge muss Gleichung 71 eine zusätzliche Erweiterung erfahren, da sich aufgrund des Druckgradienten der Mittelwert des Druckes relevant ändert. Um Gleichung 71 allgemeingültiger zu gestalten, wird ein neuer Parameter, die Länge des Hauptvolumens L_{HV} , definiert:

$$L_{HV} = L_{BHC} - z_K. \quad (73)$$

Aus Gleichung 65 und den Simulationen kann folgender Faktor für die Änderung des Druckmittelwertes zur Ergänzung von Gleichung 71 abgeschätzt werden:

$$\Delta \bar{p} / \bar{p}_{L_{HV}=26mm} = \frac{0,295}{26mm} \cdot (26mm - L_{HV}). \quad (74)$$

Damit wird Gleichung 71 zu:

$$\bar{p} \cdot d = 20,1_{[hPa \cdot mm^{1,8}]} \cdot \left(\frac{\pi}{4} (d^2 - d_K^2)_{[mm^2]} \right)^{-0,4} \cdot \frac{\dot{V}_{[sccm]}}{100sccm} \cdot \left(1 + \frac{0,295}{26mm} \cdot (26mm - L_{HV}) \right). \quad (75)$$

4.2.6 Schlussfolgerungen

Die wichtigste Erkenntnis aus den vorhergehenden Kapiteln ist die, dass die Hohlkathodenentladung nicht zwangsläufig in der gesamten Sackloch-Hohlkathode stattfindet. Vielmehr alterniert der Ort der Entladung in Abhängigkeit von den gewählten Parametern.

Auf Grund der theoretischen Paschenkurven und der Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen wurde festgestellt, dass Parametersätze existieren, in denen die Hohlkathodenentladung bereichsweise unterdrückt wird, da die lokalen Bedingungen nicht ausreichen, um bei eingestellter Spannung den Hohlkathodenmodus herbeizuführen. In Abbildung 35 waren zwei Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen für recht hohe Volumenströme ($\dot{V} = 300$ sccm) dargestellt. In beiden ist im Hauptvolumen der Sackloch-Hohlkathode die Hohlkathodenentladung aufgrund des hohen Druckes nicht erreicht, während sie im vorderen Bereich

(Sacklochaustritt und entlang der Kapillare), wo der Druck weitaus niedriger ist, erreicht wird.

Es kann vermutet werden, dass andererseits bei sehr niedrigen Volumenströmen (< 100 sccm) und niedrigen Spannungen das Hohlkathodenplasma hauptsächlich innerhalb des Hauptvolumens brennt und keines am Sacklochaustritt, wo der Druck bereits derart niedrig sein kann, dass die Hohlkathodenbedingung lokal nicht mehr erreicht wird.

Die Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen wurden zwar nicht für Volumenströme kleiner als 100 sccm durchgeführt, doch Abbildung 36 a) kann zum Stützen dieser These herangezogen werden. Der Druck bei diesem Parametersatz ($z_K = -3$ mm und $\dot{V} = 100$ sccm) ist sehr gering und man erkennt, dass das Plasma im Hauptvolumen intensiv leuchtet, während es am Sacklochaustritt schwächer erscheint. Die Hohlkathodenbedingung wird scheinbar kaum noch erreicht, das Plasma wird am Austritt ausgelöscht.

Dieser Vorgang kann mithilfe der theoretischen Paschenkurven in Abbildung 35 weiter verdeutlicht werden. Bei dem betreffenden Parametersatz ($z_K = -3$ mm und $\dot{V} = 100$ sccm) befindet man sich auf der linken Flanke der Paschenkurve die zum Hauptvolumen gehört, während die Paschenkurve, welche zum Sacklochaustritt gehört, gerade nicht mehr relevant ist für $\dot{V} = 100$ sccm. Die Spannung müsste extrem hoch sein, damit hier eine Hohlkathodenentladung noch erreicht werden kann.

Durch die vorigen Überlegungen kann nun auch genau erklärt werden, warum bei diesem Parametersatz ($z_K = -3$ mm und $\dot{V} = 100$ sccm) zunächst „Plasmaknoten“ sichtbar sind und im Anschluss das Plasma im Hauptvolumen homogen brennt bis auf einen kleinen Bereich vor der Stirnfläche (Abbildung 36 a)).

Der Druck ist an der unteren Grenze des Druckbereiches, welcher benötigt wird, um bei dem verwendeten Parametersatz ein Hohlkathodenplasma zu zünden. Die Parameter befinden sich weiterhin auf der linken Flanke der Paschenkurve für das Hauptvolumen. Ein Bereich, der aufgrund der steilen Tangente bekannt dafür ist, zu instabilen Entladungen zu führen. Auday et al. berichten, die Daten links vom Paschenminimum seien sehr schwer zu erhalten [49].

Bei diesem geringen Druck stellen sich teilweise Druckknoten entlang der Symmetrielinie ein (Abbildung 40), denn Störungen aufgrund von Fluktuationen in der Strömung können nicht gut gedämpft werden. An diesen Druckknoten ist offensichtlich zu Beginn des Zündvorgangs die Hohlkathodenentladung zunächst alleine oder wenigstens intensiver vorhanden als in ihrem Umfeld. Im Anschluss steigt der Druck durch die Erhitzung der Atome und das Hohlkathodenplasma breitet sich radial aus. Dies gilt nicht für den Bereich vor der Stirnfläche, wo der Druckabfall aufgrund des Dichtegradienten entlang der Achse zu groß ist. Der Druck reicht hier weiterhin nicht aus, um die Hohlkathodenbedingung zu erfüllen.

Es ist bemerkenswert, dass der Strom nicht oder kaum niedriger ist, wenn die Hohlkathodenentladung nicht im Sackloch stattfindet. Dies bedeutet, dass die Stromdichte in den Bereichen, wo die Hohlkathodenentladung stattfindet (beispielsweise am Sacklochaustritt) umso höher liegen muss. Die Ionisationsrate dort muss demnach überaus hoch sein. Das hier ausströmende Gas ist bereits durch die Stöße im Hauptvolumen derart angeregt, wenn auch kaum ionisiert, dass der elektrische Widerstand des Gases stark herabgesetzt ist und eine Plasmazündung mit einer sehr hohen Intensität stattfindet, sobald der Druck gering genug ist.

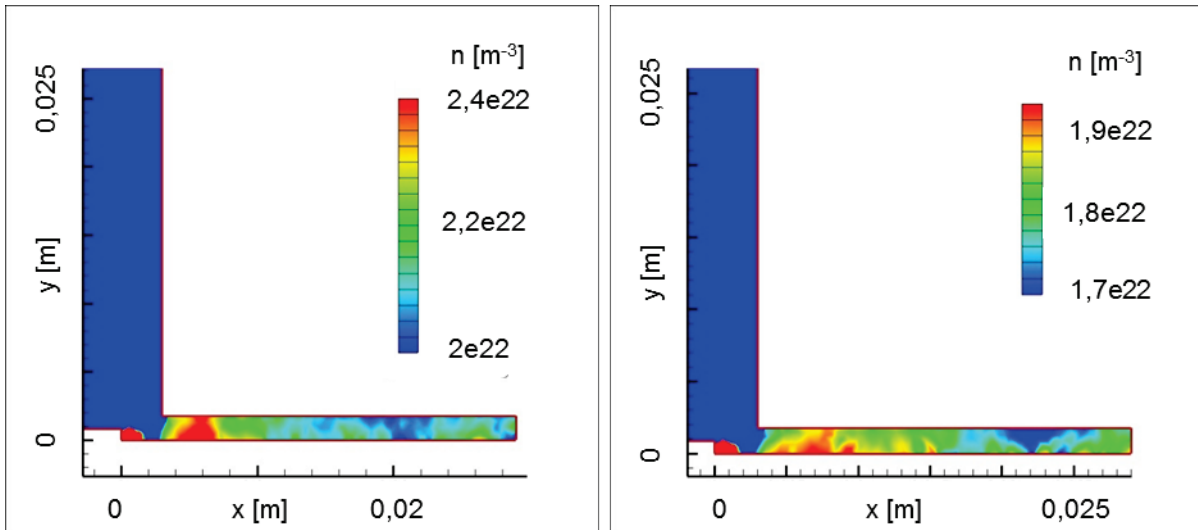


Abbildung 40: Anzahlteilchendichteverteilung für $z_K = -3$ mm und $\dot{V} = 100$ sccm mit auffälligen Druckmaxima/Druckknoten auf der Symmetrielinie; Links: $P = 0$ W; Rechts: $P = 50$ W

Durch die hohe Ionisationsrate in diesem Gebiet tritt ein zusätzlicher, die Entladung antreibender Effekt ein: Die Kathode erwärmt sich lokal und eine signifikante thermische Emission setzt ein. Dies erklärt den geringen Unterschied im Gesamtstrom zwischen homogener Hohlkathodenentladung in der gesamten Sackloch-Hohlkathode und teilweiser Entladung in einem kleinen Bereich. Ist die thermische Emission zu stark, ist ein starker Anstieg des Stroms zu beobachten (vgl. Tabelle 4 Exponent b)), der wiederum zu einer Überhitzung der Wände führt, wodurch die thermische Emission weiter angetrieben wird. Damit ist die thermische Emission hier ein sich selbst verstärkender Effekt. Lokal starker Materialabtrag ist zudem eine Folge, die bei den Ätzschriftoptimierungen im nächsten Kapitel beobachtet wurden.

Diese Zusammenhänge sind ebenfalls eine Erklärung dafür, warum in Kapitel 4.2.2 größere Differenzen zwischen den Strömen der aufsteigenden und der abfallenden Spannungskurve zu beobachten sind, wenn hohe Volumenströme eingestellt sind.

Die Pfeile in Abbildung 34 rechts markieren plötzliche Stromsprünge, die entstehen, wenn das Plasma aus dem Glimmmodus in den HC-Modus wechselt. Dieser Übergang ist in der linken Abbildung fließend. Betrachtet man die theoretischen Paschenkurven zu diesem Parametersatz (Abbildung 35 rechts unten bei $\dot{V} = 200$ sccm), so erkennt man, dass die Plasmasituation in der Sackloch-Hohlkathode komplex ist. Die Hohlkathodenbedingung wird bei steigender Spannung

zunächst entlang der Kapillare erreicht. Die diesem Bereich zugeordnete Paschenkurve liegt am niedrigsten. Die Entladung ist folglich bei sehr niedriger Spannung von zwei Bereichen eingegrenzt, nämlich die Bereiche des Hauptvolumens und des Sacklochaustritts, in denen die Hohlkathodenbedingung nicht erreicht wird. Vermutlich wird dadurch die Entladung entlang der Kapillare gestört. Der Stromgradient in Abbildung 34 rechts ist zunächst sehr flach, dann springt der Strom und der Gradient ist steil. Vermutlich ist erst mit Erreichen des HC-Modus im Hauptvolumen auch eine störfreie Entladung entlang der Kapillare erreicht.

Es sei nochmal verdeutlicht, dass dieser Effekt beobachtbar war, weil die Spannung langsam und fließend angehoben wurde. Bei konstanter Spannungseinstellung (von 0 V auf bspw. 210 V) ist für eine solche Parameterkonstellation, in der der HC-Modus primär entlang der Kapillare erreicht wird, eine Verzögerung der Zündung beobachtbar.

Als letztes sollen nun noch die weiteren dargestellten Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen aus Abbildung 36 herangezogen werden:

Bildteil b) (Plasma im Glimmmodus vor dem Eintreten der Hohlkathodenentladung für $z_K = 0$ mm und $\dot{V} = 300$ sccm) wurde ausgewählt, da man gut die Anzahlteilchendichteverteilung in der Sackloch-Hohlkathode erkennen kann. Das Plasma ist intensiver in den Bereichen, in denen die Anzahlteilchendichte abnimmt.

Bildteil c) zeigt ein voll entwickeltes Hohlkathodenplasma für $z_K = 10$ mm und $\dot{V} = 300$ sccm. Der Hohlkathodenmodus ist erreicht am Sacklochaustritt, entlang der Kapillare und in den letzten Millimetern des Hauptvolumens. Vergleicht man nun den Parametersatz mit den theoretischen Paschenkurven aus Abbildung 35 wird klar, dass die Hohlkathodenbedingung definitiv entlang der Kapillare erreicht wird und bei ausreichender Überspannung auch am Sacklochaustritt und in der Mitte des Hauptvolumens. Die positive Tangente der Paschenkurve für das Hauptvolumen bedeutet, dass bei höherem Volumenstrom bzw. Druck die benötigte Spannung steigt oder die Plasmadichte fällt. Und die positive Tangente bedeutet umgekehrt, dass bei niedrigerem Druck als dem mittlerem Druck des Hauptvolumens die benötigte Spannung fällt oder das Plasma intensiver wird. Daher wird das Plasma, wie man in der Hochgeschwindigkeits-Aufnahme erkennt, intensiver in Richtung der Stirnfläche, wo die Anzahlteilchendichte abnimmt.

Bildteil d) zeigt die Bildabfolge eines instabilen Zündvorgangs bei einem Parametersatz, welcher eigentlich als stabil gilt. Man sieht hier sehr schön, wie ein Plasma vor dem Sacklochaustritt existieren kann und gleichzeitig in dem Sackloch nur ein Glimmplasma leuchtet. Ebenfalls interessant sind die Phasen, in denen ein räumlich ausgedehntes, helles Leuchten die Sackloch-Hohlkathode und den Bereich vor ihr erhellt. Dies bestätigt den Effekt der „Überzündung“ eines bereits angeregten Gases.

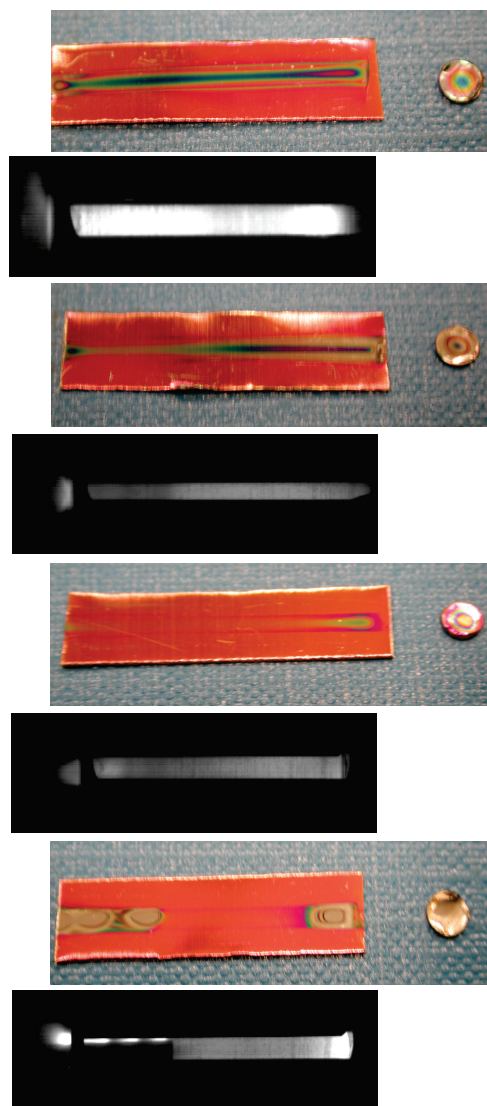
4.3 Prozessoptimierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Optimierungen der einzelnen Prozessschritte präsentiert und analysiert.

4.3.1 Ätzschritt

Abbildung 41 zeigt ausgewählte Tantaloxid-Proben nach dem Ätzen. Jeweils unterhalb ist die parameteridentische Hochgeschwindigkeits-Aufnahme der Plasmaentladung dargestellt.

Die oberen beiden Proben gehören zu einer Kapillarenposition von $z_K = -3$ mm und einer Leistung von 50 W. Die obere gehört zu einem Volumenstrom von 100 sccm und die darunter zu einem Volumenstrom von 200 sccm. Leider ist die Blende der Hochgeschwindigkeits-Kamera bei der ersten Aufnahme weiter geöffnet als bei den folgenden, daher lässt sich hier über die Hochgeschwindigkeits-Aufnahme kein exakter Vergleich zu den anderen Aufnahmen ziehen.



Man erkennt eindeutig einen Unterschied im axialen Verlauf der Ätzrate und ebenfalls in der Plasmadichte in der vorderen Hälfte der Probe. Durch den höheren Volumenstrom der zweiten Probe erscheint das Plasma dort schwächer, im hinteren Bereich jedoch annähernd gleich.

Die dritte Probe von oben entspricht dem Parametersatz der vorigen, doch die Kapillare ist von $z_K = -3$ mm auf $z_K = 0$ mm verschoben. Der Druck steigt folglich stark an. Man erkennt, dass die Ätzwirkung des Plasmas auf zwei kleine Bereiche am Ende der Sackloch-Hohlkathode sowie am Austritt zusammengeschrumpft ist und im Rest der Sackloch-Hohlkathode sehr gering ist.

Die letzte Abbildung zeigt die Probe und die zugehörige Hochgeschwindigkeits-Aufnahme für den Parametersatz $z_K = 10$ mm, $P = 70$ W und $\dot{V} = 200$ sccm. Die Ätzwirkung ist auch hier beschränkt auf den Bereich des Sackloch-Endes und den Bereich entlang der Kapillare. Eindeutig sind an dieser Probe die in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Plasmaknoten beim inhomogenen Herausströmen des Plasmas entlang der Kapillare zu sehen, sowohl auf dem Tantaloxidplättchen als auch auf der Hochgeschwindigkeits-Aufnahme.

Abbildung 41: Ausgewählte Tantaloxid-Proben und parametergleiche Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen. V. o. n. u.: $z_K = -3$ mm, $P = 50$ W, $\dot{V} = 100$ sccm (Kamerablende weiter geöffnet als bei den Vergleichsbildern); $z_K = -3$ mm, $P = 50$ W, $\dot{V} = 200$ sccm; $z_K = 0$ mm, $P = 50$ W, $\dot{V} = 200$ sccm; $z_K = 10$ mm, $P = 70$ W, $\dot{V} = 200$ sccm.

Vergleicht man die Proben und Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen mit den zugehörigen Paschenkurven der jeweiligen Druckbereiche der Kapillarenposition (Abbildung 35), so kann man die Bereiche guter und schlechter Ätzwirkung anhand der Theorie bestätigen.

Bei genauerem Betrachten der Bilder fällt auf, dass die Farbe quer entlang des Tantaloxidplättchens, also radial zum zylindrischen Teil der Sackloch-Hohlkathode, nicht homogen ist. Das liegt daran, dass das Plättchen die Strömung entlang seiner Mittelachse eindrückt, wie bereits in Kapitel 3.1.2.1 und Abbildung 24 genauer erklärt ist. Es existieren jedoch zwei Querpositionen, ungleich der Mittellinie und symmetrisch zueinander, die den Ergebnissen im zylindrischen Teil der Sackloch-Hohlkathode entsprechen.

Außerdem trägt sich die Schicht nicht entlang von 90° -Kanten ab. Es kann sogar eine Redeposition von an anderer Stelle abgetragenem Material stattfinden. Je dichter das Plasma an einer Kante, desto tiefer wirkt das Plasma in die Kante hinein und beseitigt den „Totraum“ an der Kante. Der Effekt wurde nicht genauer untersucht, jedoch wurde festgestellt, dass er verschwindet, wenn es sich um flachere Kanten ($>90^\circ$) handelt.

Im Folgenden werden einige Ergebnisse der Ätzproben in Diagrammen (Abbildung 42 bis Abbildung 44) dargestellt. Dazu wurden die Proben im Millimeterabstand (bei Bedarf auch im 0,5 mm-Abstand) entlang der Achse, auf der Prüflinie (Abbildung 24) auf Farbe geprüft und die Ätzrate r_e zugeordnet. Ebenfalls wurden die Endstücke einer Prüfung unterzogen und die Ergebnisse mit im Diagramm dargestellt (rechts des Striches).

Da die ursprüngliche Oxidschicht des Tantals nur 250 nm dick ist, können schwer Aussagen über jene lokalen Ätzraten getroffen werden, bei denen die Oxidschicht komplett abgetragen wurde. Die maximal feststellbare Ätzrate ist über

$$r_{e,\max} = \frac{250\text{nm}}{60\text{s}} = 4,167 \text{ nm/s} \quad (76)$$

gegeben. In den nachfolgenden Diagrammen sind diese Werte also keine absoluten Werte sondern entsprechen Werten größer oder gleich diesem Maximum.

Abbildung 42 zeigt auf vier Diagrammen die Ätzraten für jede der vier Kapillarenpositionen bei $\dot{V} = 200$ sccm und $P = 70$ W. Dargestellt sind die gemessenen Werte entlang des Plättchens (Markierungen mit durchgezogener Linie) und ebenfalls die Werte der Prüfpositionen Mitte, Dezentral und Rand auf dem runden Endstück (dargestellt rechts des vertikalen Striches). Die gestrichelte Linie entspricht $r_{e,\max}$, alle Werte darauf sind als größer oder gleich dem Wert zu betrachten. Materialredposition wird mit $r_e = -0,83$ nm/s gekennzeichnet, was einer Abschätzung entspricht. Stellen mit redeponiertem Material schimmern etwas dunkler Purpur als die Ausgangsschichtdicke von 250 nm. Dieses dunklere Purpur entspricht etwa

einer Schichtdicke von 300 nm, woraus sich der angegebene Wert für die Rate ergibt.

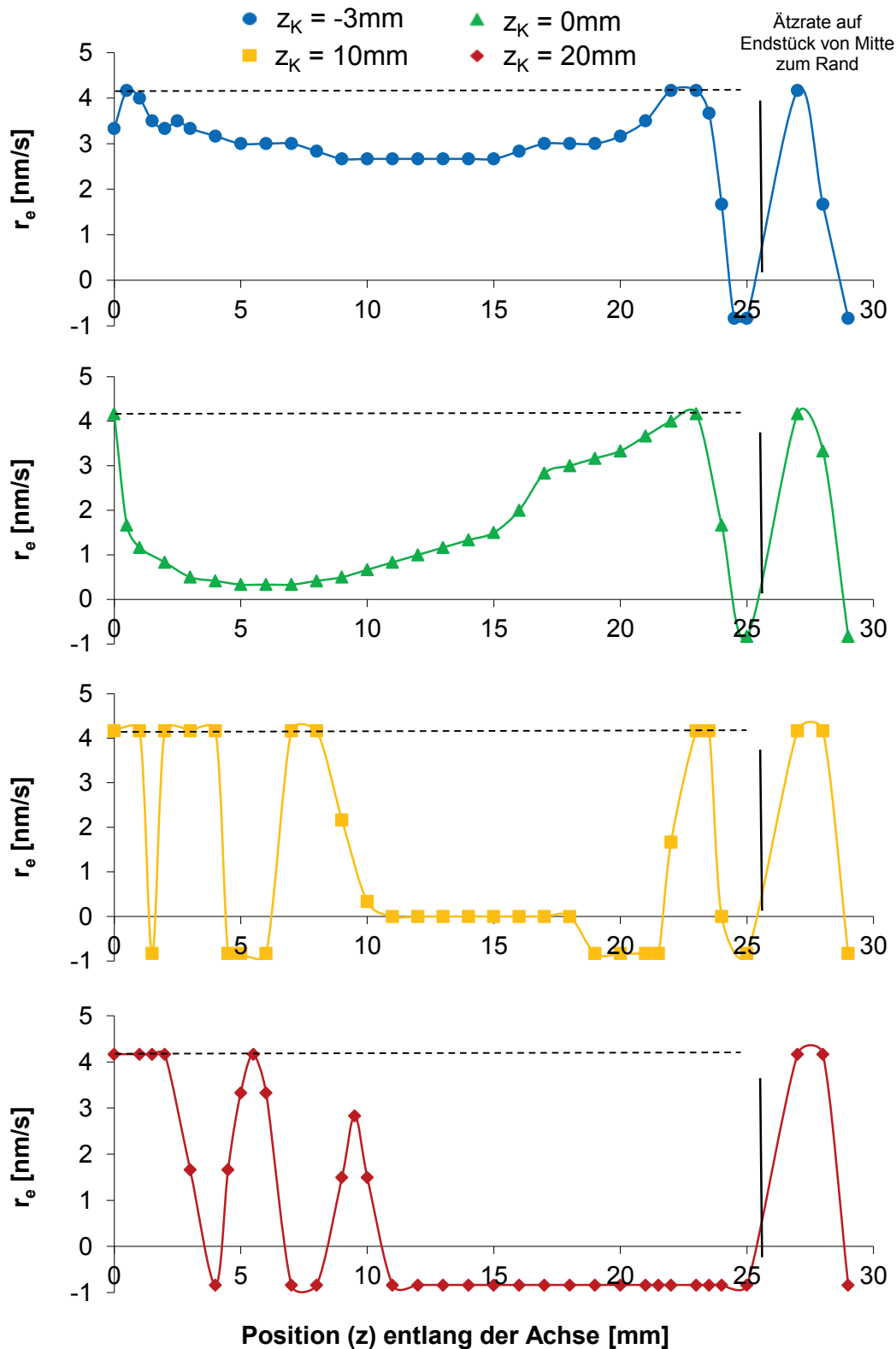


Abbildung 42: Ätzzratenvergleich für variierende Kapillarenpositionen z_K bei $\dot{V} = 200$ sccm und $P = 70$ W.

Es ist zu erkennen, dass die Ätzzrate und die Homogenität für $z_K = -3$ mm (blau) am besten sind. Es existieren zwei Maxima, am Ende der Sackloch-Hohlkathode und

an deren Austritt. Dort befinden sich Druckminima (vgl. Abbildung 29). Verfährt man die Kapillare auf die Position $z_K = 0$ mm (grün), so ändert sich die Ätzrate im vorderen Teil erheblich und gleicht sich im hinteren Teil wieder an. Was im ersten Augenblick seltsam erscheint, lässt sich anhand der theoretischen Paschenkurven in Abbildung 35 erklären.

Die Paschenkurve für das Hauptvolumen für $z_K = -3$ mm hat ihr Minimum bei genau 200 sccm, also bei dem Volumenstrom, der verwendet wurde. Die Paschenkurve ist durch die Druckdämpfung sehr flach, das Minimum ist langgezogen im Vergleich zu den anderen Kapillarenpositionen. Es herrscht eine geringere Druckdifferenz im Hauptvolumen für $z_K = -3$ mm als bei anderen Kapillarenpositionen. Die Entladung und das Ätzen sind folglich im gesamten Hauptvolumen annähernd homogen.

Anders verhält es sich bei der Kapillarenposition $z_K = 0$ mm. Das Paschenminimum liegt bei unter 100 sccm, die Paschenkurve ist steil und die Druckdifferenz innerhalb des Hauptvolumens ist recht groß. Für 200 sccm befindet sich der Entladungsmodus also rechts des Paschenminimums auf einer steilen Gerade. Setzt man eine zusätzliche Paschenkurve für das Ende der Sackloch-Hohlkathode etwas rechts von der dargestellten Kurve dazu und eine weitere für den Austritt der Sackloch-Hohlkathode links neben die dargestellte Kurve, so sind die Werte der Durchbruchspannungen bei 200 sccm zwischen den zwei zusätzlichen Kurven ziemlich groß, schätzungsweise bis zu 40 V (Vergleiche Abbildung 35 rechts oben, skizzierte zusätzliche Paschenkurven blau gepunktet). Der Unterschied der Plasmadichte zwischen dem Ende der Sackloch-Hohlkathode und dem Austritt derer ist folglich groß.

Dass die Ätzrate am Ende der Sackloch-Hohlkathode bei beiden Kapillarenpositionen $z_K = -3$ mm und $z_K = 0$ mm gleich ist, liegt an den annähernd gleichen Durchbruchspannungen der Paschenkurven am Ende (vgl. blaue Paschenkurve in Abbildung 35 links oben und blaue, gestrichelte, äußerst rechte Paschenkurve in Abbildung 35 rechts oben).

Die weiteren Kurven in Abbildung 42 sehen anders aus. Aufgrund der tief sitzenden Kapillare steigt der Druck im Hauptvolumen umso tiefer diese platziert ist. Da sich die Entladung auf dem Teil der Paschenkurve rechts vom Minimum befindet (vgl. Abbildung 35), fallen damit die Plasmadichte und die Ätzwirkung ab. Tatsächlich ist bei $z_K = 10$ mm (gelb) die Ätzwirkung im Hauptvolumen sogar Null, mit Ausnahme des Endes der Sackloch-Hohlkathode, wo eine Redeposition von Material stattfindet unmittelbar vor einem Bereich, in dem die Ätzwirkung plötzlich ansteigt. Theoretisch sollte sie zwar ansteigen, jedoch aufgrund des höheren Druckes nicht auf den gleichen Wert wie bei $z_K = 0$ mm oder $z_K = -3$ mm sondern auf einen niedrigeren Wert. Da allerdings bei allen Kapillarenpositionen am Ende der Sackloch-Hohlkathode das messbare Maximum erreicht ist (gestrichelte Linie), können ohnehin keine quantitativen Aussagen über die Werte getroffen werden.

Die Ätzrate entlang der Kapillare, entlang derer eine deutliche Entspannung des Plasmas stattfindet, ist, wie zu erwarten wäre, hoch und übersteigt das messbare Maximum.

Die bereits beschriebenen Plasmaknoten führen entlang der Kapillare zu Bereichen starker Ätzwirkung. Zwischen diesen Knoten findet sich jeweils ein kleiner Bereich von redeponiertem Material. Der Übergang ist fließend, d.h. unter dem Mikroskop betrachtet, kann man ganz genau das Ätztiefe-Maximum in der Mitte eines Knotens auf dem Tantaloxidplättchen ausmachen und man erkennt den zum Rand des Knotens stetigen Anstieg der Oxidschichtdicke bis auf 250 nm (entspricht 0 nm Ätztiefe) und darüber hinaus eine zusätzliche Farbveränderung durch redeponiertes Material. Dieses redeponierte Material kann stellenweise wieder abgekratzt werden.

Es sei als nächstes auf die Werte des Endstückes verwiesen. Diese zeigen gleiche (maximal messbare) Ätzzraten in der Mitte der Endstücke und verschiedene Ätzzraten auf den dezentralen Messstellen. Diese sind umgekehrt zum Verhältnis der Drücke angeordnet. Die dezentralen Messstellen der Kapillarenpositionen $z_K = 10$ und $z_K = 20$ mm zeigen maximale Ätzzraten, die für $z_K = 0$ mm eine geringere und die für $z_K = -3$ mm die geringste. Dies könnte daher kommen, dass sich das Plasma mit höherem Druck tiefer in die Kante ausbreitet. Die Auswirkung der 90° -Kante auf das Ätzplasma ist folglich von Bedeutung.

Ursache der Störung an 90° -Kanten kann das elektrische Feld sein, welches durch diese nicht mehr nur radial gerichtet ist, sondern an den Kanten zum Endstück hin aus Radialkomponenten vom zylindrischen Teil der Sackloch-Hohlkathode und aus Axialkomponenten vom orthogonal platzierten Endstück besteht. Es wurden daher ein paar Untersuchungen mit konisch zulaufenden Endstücken durchgeführt. Dabei scheinen keine störenden Einflüsse an der flachen Kante zwischen zylindrischem Teil und dem Beginn des konischen Teils zu existieren. Die Ätzzrate verläuft entsprechend dem Trend vor der Kanten-Einflusszone weiter. Die Ätzwirkung in den Flanken und der Spitze der konischen Endstücke, welche aus Stahl bestanden, ist ebenfalls mit bloßem Auge betrachtet homogen. Jedoch kann dies im Rahmen dieser Arbeit nicht experimentell überprüft werden. Aufgrund der Geometrie wird jedoch vermutet, dass an der Spitze Redeposition stattfinden kann.

In Abbildung 43 sind die lokalen Ätzzraten bei variierendem Volumenstrom \dot{V} für $z_K = 0$ mm und $P = 50$ W gegeben.

Auch hier ist wieder deutlich zu sehen, dass das homogenste Ergebnis jenes für den kleinsten Druck ist (blau). Bei steigendem Volumenstrom sinkt die Ätzzrate im Mittel, bis sie bei 500 sccm Null erreicht. Auffällig in diesem Diagramm ist das wandernde Minimum der Ätzzrate. Es deutet darauf hin, dass das Druckmaximum ebenfalls wandert. Gleichzeitig wird das Maximum bei höheren Volumenströmen in die Weite gezogen. Inwiefern darauf die Vermischungszone des kalten Gases aus der Kapillare mit dem Plasma einen Einfluss hat, welche bei höheren Volumenströmen länger sein sollte, wurde nicht überprüft.

Es sei nochmal erwähnt, dass die Simulationen, in denen das Druckmaximum an den Wänden konstant bei etwa 2 mm vor der Kapillare lag, die Realität nicht exakt widerspiegeln. Wie bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben, findet die Leistungseinkopplung in den Simulationen auf das Gas am Strömungseinlass (dem Kapillaren-

querschnitt) statt und in Realität in einem Bereich hinter dem Einlass, innerhalb des Sacklochs.

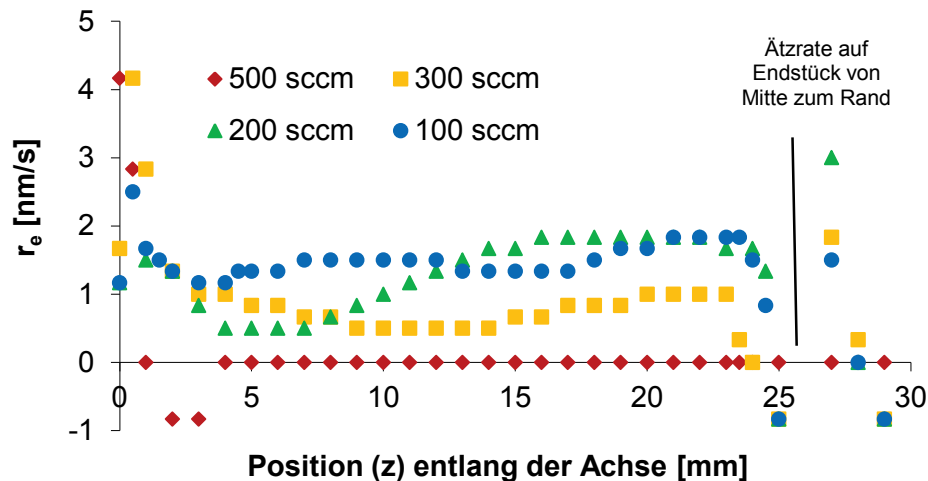


Abbildung 43: Ätzenvergleich für variierende Volumenströme \dot{V} bei $z_K = 0$ mm und $P = 50$ W

Das letzte Diagramm soll nochmal verdeutlichen, wie die Ättrate r_e vom Druck p abhängt. Dazu wurden diese für die Kapillarenpositionen $z_K = -3$ mm und $z_K = 10$ mm bei dem Parameterpaar $\dot{V} = 100$ sccm und $P = 70$ W gegenübergestellt. Man erkennt deutlich eine Antiproportionalität zwischen Druck und Ättrate.

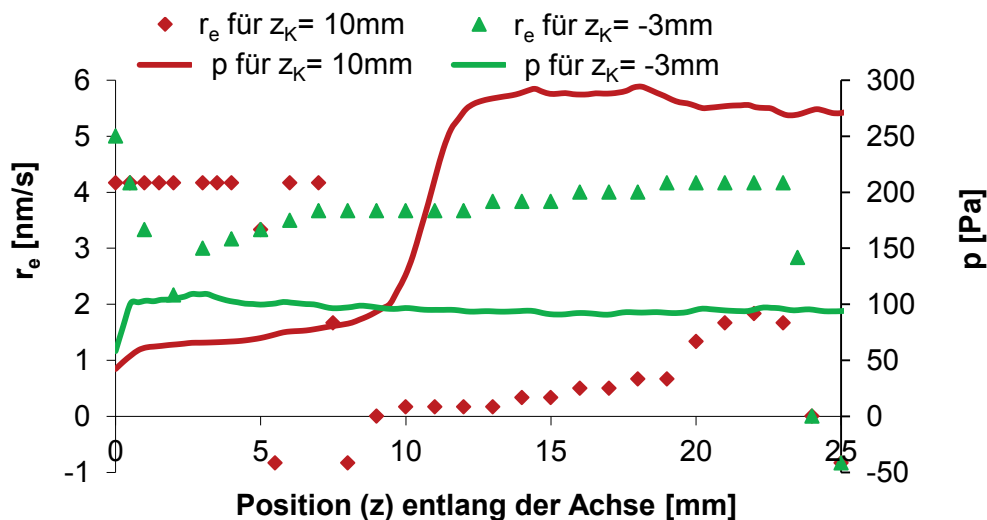


Abbildung 44: Gegenüberstellung von Ättrate r_e und Druck p für $\dot{V} = 100$ sccm und $P = 70$ W.

4.3.1.1 **Schlussfolgerungen**

Um ein Sackloch möglichst homogen und intensiv zugleich zu ätzen, wird eine Einstellung benötigt, die eine homogene Druckverteilung gewährleistet und gleichzeitig einen Druck erzeugt, so dass die Entladung nahe dem Paschenminimum stattfindet. So wird eine maximale Plasmadichte bei möglichst geringer

Spannung erzeugt. Um Stabilität zu gewährleisten, sollte die Entladung auf dem Paschenminimum oder knapp rechts davon liegen und nicht links davon, da dort die Paschenkurve einen steilen Spannungsgradienten aufweist und zu instabilen Bedingungen führen kann (siehe [49]).

Kapillarenpositionen im Sackloch und hohe Volumenströme sind somit für ein homogenes Ätzen ausgeschlossen. Doch auch eine Kapillarenposition direkt am Sacklochaustritt ($z_K = 0$ mm) sollte nicht gewählt werden, sondern eine Position knapp außerhalb, da das kalt ausströmende Gas aus der Kapillare so vor Eintritt in das Sackloch bereits ionisiert und/oder angeregt werden kann.

Des Weiteren sollte die Spannung wenig über der Zündspannung gewählt werden, um das Sackloch nicht zu sehr zu erhitzen und sowohl ein unerwünschtes Erweichen des Materials als auch eine Veränderung der Plasmaeigenschaften (thermische Ionisation) während der Dauer des Ätzens zu verhindern.

Die Dauer des Ätzens hängt von der gewünschten Äztiefe ab, aber vor allem von dem Material der Sackloch-Hohlkathode. Das Tantaloxid ist, wie bereits erwähnt, sehr weich und die Ergebnisse sind quantitativ nicht auf eine Stahlkathode übertragbar.

Abbildung 45 zeigt als Beispiel ein homogenes Ergebnis eines Ätzprozesses an Tantaloxid mit $z_K = -3$ mm, $\dot{V} = 100$ sccm und $P = 50$ W kombiniert mit $P = 70$ W.

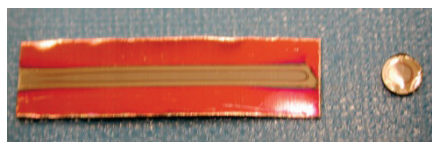


Abbildung 45: Ergebnis eines homogenen Ätzprozesses an Tantaloxid mit $z_K = -3$ mm, $\dot{V} = 100$ sccm und P variiert.

Es sei außerdem festgehalten, dass bei Hohlkathodenplasma-Prozessen ausgeprägte Kanten vermieden werden sollten. Die Stirnfläche kann konisch oder möglicherweise als Halbschale vorgesehen sein, um solche Kanten zu vermeiden.

4.3.2 Haftschrift

Abbildung 46 zeigt Interferenzordnungen bei variierender Spannung U für $z_K = 0$ mm, $\dot{V}_{Ar} = 300$ sccm und $\dot{V}_{TMS} = 9$ sccm. Bei hohen Spannungen (rote Kurve) fällt auf, dass die Haftschrift nur in einem kleinen Bereich vor der Kapillare abgeschieden wurde. Das TMS aus dem Plasma wird folglich in diesem Bereich komplett abgeschieden. Je kleiner die Spannung, desto weiter dehnt sich die Haftschrift in Richtung der Stirnfläche aus. Das Schichtdicken-Maximum verschwindet, die Schicht scheidet sich homogen bezüglich der Dicke ab.

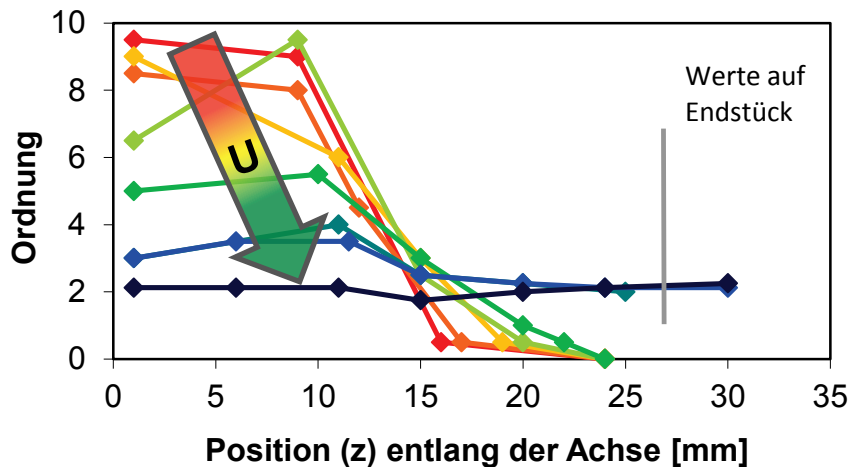


Abbildung 46: Interferenzordnung der Haftschrift bei variierender Spannung $U [U_{\text{ref}}+50V.. U_{\text{ref}}-30V]$; $\dot{V}_{\text{Ar}} = 300 \text{ sccm}$, $\dot{V}_{\text{TMS}} = 9 \text{ sccm}$, $z_K = 0 \text{ mm}$.

Abbildung 47 stellt die zu den Versuchen aus Abbildung 46 zugehörigen Haftklassen dar. Es ist ersichtlich, dass die Haftklasse allgemein mit fallender Spannung besser wird. Auch die Homogenität der Haftgüte (=Qualität der Haftung) steigt. Bei den Kurven höherer Spannung fällt auf, dass dort, wo die Schichten nur noch sehr dünn abgeschieden werden, die Haftung ungenügend ist. Jene Kurven, bei denen die Schicht nicht bis zum Ende abgeschieden werden konnte, besitzen ein Minimum, wobei das beste Minimum die grüne ($U_{\text{ref}}+10V$) und die petrolfarbene Kurve (U_{ref}) aufweisen mit einem Bereich sehr guter bis guter Haftung im vorderen Bereich. Bei weiterer Senkung der Spannung (blau und dunkelblau), wird bis zur Stirnfläche hin eine homogene Haftschrift, sowohl bezüglich der Dicke als auch annähernd bezüglich der Haftklasse, abgeschieden. Doch steigt das Minimum der Haftklasse. Die Haftgüte ist relativ homogen und in einem guten bis befriedigenden Bereich (Haftklasse 1,5 bis 3), aber leider nicht mehr in einem sehr guten bis guten Bereich (Haftklasse 1 bis 2).

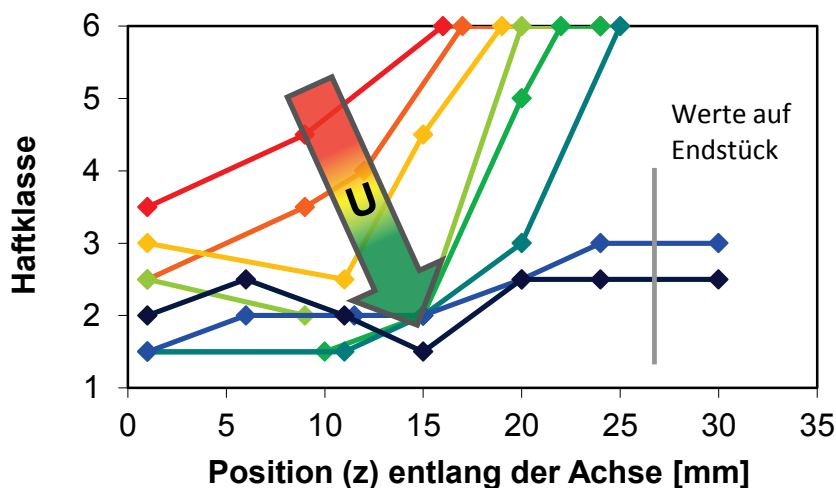


Abbildung 47: Haftklassenverteilung der Haftschrift bei variierender Spannung $U [U_{\text{ref}}+50V.. U_{\text{ref}}-30V]$; $\dot{V}_{\text{Ar}} = 300 \text{ sccm}$, $\dot{V}_{\text{TMS}} = 9 \text{ sccm}$, $z_K = 0 \text{ mm}$.

Verändert man bei gleich bleibender Spannung und Kapillarenposition nur den Argon-Volumenstrom (siehe Abbildung 48), so erkennt man zwar, dass sich der Bereich der Haftschriftabscheidung in Richtung Stirnfläche ausdehnt, doch leider nur gering im Vergleich zu dem Effekt, den die Senkung der Spannung hat.

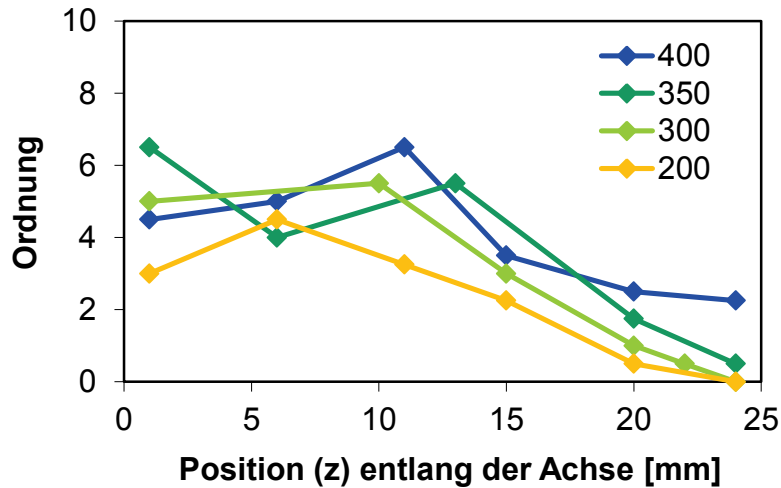


Abbildung 48: Interferenzordnung der Haftschrift bei variierendem Argon-Volumenstrom \dot{V}_{Ar} ; $U = U_{ref}$, $\dot{V}_{TMS} = 9\text{sccm}$, $z_K = 0\text{ mm}$.

Der in Abbildung 48 maximal eingestellte Volumenstrom wurde nicht weiter gesteigert. Man hätte zwar eine weitere Steigerung der Homogenität der Schichtdicke erzielen können, jedoch ist es fraglich, ob dies zielführend ist, denn die zugehörigen Ergebnisse der Haftklassen (siehe Abbildung 49) zeigen keinen eindeutigen Trend zu Homogenität und hoher Güte.

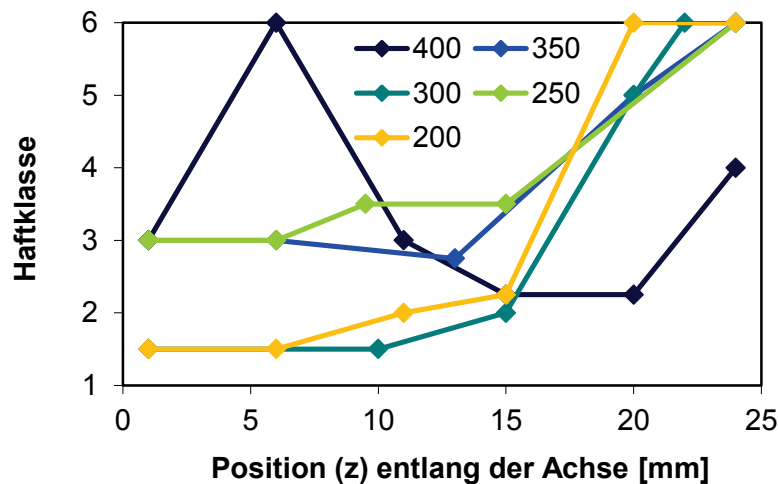


Abbildung 49: Haftklassenverteilung der Haftschrift bei variierendem Argon-Volumenstrom \dot{V}_{Ar} ; $U = U_{ref}$, $\dot{V}_{TMS} = 9\text{sccm}$, $z_K = 0\text{ mm}$.

Es liegt daher nahe, den Bereich der Schichtabscheidung direkt zu beeinflussen, indem die Kapillare in das Innere des Sacklochs verschoben wird.

Abbildung 50 zeigt dazu einige Ergebnisse der Haftklassenverteilung entlang der Proben, die bei einer Kapillarenposition von $z_K = 10\text{ mm}$ beschichtet wurden (volle

Linien und Markierungen). Zusätzlich wird zu zwei Parametersätzen die Schichtdickenverteilung dargestellt (gestrichelte Linien).

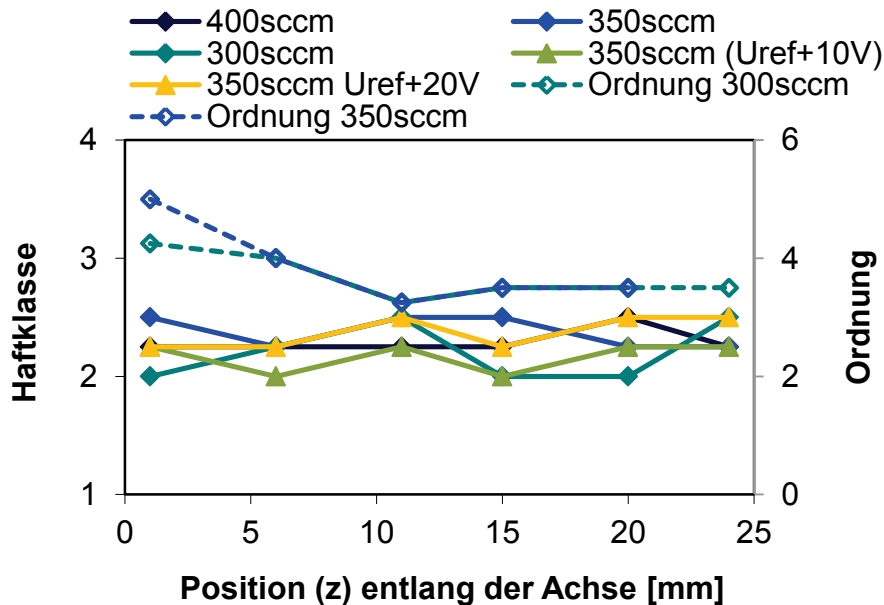


Abbildung 50: Haftklassen der Haftschrift für $z_K = 10$ mm und $\dot{V}_{TMS} = 9$ sccm bei variierendem Volumenstrom \dot{V}_{Ar} bzw. bei variierender Spannung U .

Die bläulichen Kurven wurden bei der ausgewählten Referenzspannung U_{ref} aufgezeichnet. Ihr Volumenstrom \dot{V}_{Ar} variiert zwischen 300 und 400 sccm. Einen niedrigeren Volumenstrom konnte man bei dieser Kapillarenposition nicht anwählen, ohne den Beschichtungsprozess bzw. das Plasma instabil zu machen.

Die grüne und die gelbe Kurve wurde bei $\dot{V}_{Ar} = 350$ sccm aufgezeichnet, die Spannung variiert ($U_{ref}+10V$ und $U_{ref}+20V$).

Man erkennt, dass der gewählte Parameterbereich bezüglich Homogenität der Haftgüte sehr gut ist. Doch auch bezüglich der Schichtdickenverteilung ist die Homogenität der Parametersätze sehr gut. Dies zeigen exemplarisch die gestrichelten Linien, die die qualitative Schichtdickenverteilung der Parametersätze $\dot{V}_{Ar} = 300$ sccm und $\dot{V}_{Ar} = 350$ sccm bei $U = U_{ref}$ darstellen.

Vergleicht man die bläulichen Kurven untereinander, scheint die petrolfarbe Kurve (geringster Druck) etwas besser bezüglich der Haftung zu sein. Vergleicht man die marineblaue, die grüne und die gelbe Kurve, so scheint die grüne ($U_{ref}+10V$) den besten Parametersatz darzustellen.

4.3.2.1 **Schlussfolgerungen**

Eine bezüglich der Haftgüte und Schichtdicke homogene Schicht konnte abgetrennt werden.

Die bevorzugte Spannung ergab sich aus Abbildung 47 und kann mit U_{ref} bis $U_{ref}+10V$ festgelegt werden. In diesem Bereich ergab sich die Haftgüte von sehr gut bis gut.

Durch Verschieben der Kapillare ins Innere des Sacklochs, verliert sich leider dieser annähernd sehr gute Bereich, dafür können jedoch homogene Schichten im gesamten Sackloch im guten Bereich abgeschieden werden. Der dazu vorausgesetzte Volumenstrom \dot{V}_{Ar} kann im Bereich $350 \text{ sccm} \pm 50 \text{ sccm}$ liegen.

Die gefundenen Ergebnisse dienen nur als Anhaltspunkte für die spätere Prozessführung, in welcher eine DLC-Schicht im Anschluss auf die Haftschrift, abgeschieden werden sollte. Durch das Auftragen der DLC-Schicht verändert sich die Haftgüte nochmals ein wenig. Zwei Punkte wirken dabei gegenläufig:

- Die im Prozess rampenartige Zugabe von TMS zum Argonplasma gewährleistet, dass die ersten TMS-Moleküle, die in das Sackloch strömen, sofort mit der eingestellten Leistung dissoziiert und deren Bruchstücke mit der gewünschten Spannung in Richtung der zu beschichtenden Innenwände beschleunigt werden. Dies sollte die Haftung erhöhen.
- Die nachfolgende DLC-Schicht bringt zusätzliche Spannungen in die Haftschrift, wodurch diese an Haftgüte verliert. Je nachdem wie stark die induzierten Spannungen sind, verliert die Haftschrift mehr oder weniger an Haftgüte.

4.3.3 Funktionsschicht

4.3.3.1 *Schichtraten- und Härteverläufe*

Die bereits in Kapitel 3.1.3.5 kurz beschriebenen Schichtraten- und Härteverläufe waren ein geeigneter Ansatz, um eine Parameter Tendenz zu finden, bei der eine DLC-Schicht entsteht, die homogen bezüglich der Schichtrate und entweder homogen und möglichst hart oder möglichst hart im Bereich der Stirnfläche ist.

Für Abbildung 51 liegt ein beispielhafter Parametersatz vor, bei dem die Schicht nicht in ausreichender Homogenität bezüglich Schichtrate und -härte abgeschieden werden konnte. Das obere Diagramm zeigt die Schichtrate zweier Proben bei $z_K = 5 \text{ mm}$, $\dot{V}_{Ar} = 100 \text{ sccm}$, $\dot{V}_{C_2H_2} = 6 \text{ sccm}$ und $U = U_{ref} + 10 \text{ V}$ mit unterschiedlicher Beschichtungszeit. Das untere zeigt die gemessenen Härteverläufe (grüne Punkte) beider Proben entlang der Achse. In schwarz ist die Mittelwertkurve der Messwerte abgebildet, während der graue Balken den Bereich der typischen Schichthärte von harten a-C:H Schichten darstellt (Tabelle 1).

Durch den mit $z_K = 5 \text{ mm}$ großen Abstand der Kapillare zur Stirnfläche und den geringen Volumenstrom \dot{V}_{Ar} gelangen verhältnismäßig wenige Partikel in den hinteren Bereich des zu beschichtenden Sacklochs. Es entsteht eine Schichtanhäufung bei den Messpositionen 10 mm bis 15 mm, welche bei längerer Beschichtungszeit stärker ausgeprägt ist (vgl. blaue und rote Kurve).

Der Verlauf der Schichtrate wird besonders interessant, wenn man ihn mit dem Härteverlauf gegenüberstellt. Es ergibt sich nämlich im Bereich des Schichtratenmaximums vor der Kapillare ein Härte minimum. Im Bereich nach dem Schichtratenmaximum, wo diese wieder fällt, steigt die Härte an und hat ein Maximum dort, wo

sich die Funktionsschicht nur noch langsam aufbaut. An der letzten Messposition, wo die gemessene Schicht wahrscheinlich nur aus Haftschrift und Übergangsschicht besteht (zusammen ca. $1,2 \mu\text{m}$ bis $1,5 \mu\text{m}$), geht die gemessene Härte mit 10 GPa in Richtung der Härte von dem Grundmaterial oder weicher a-C:H-Schichten (siehe Tabelle 1).

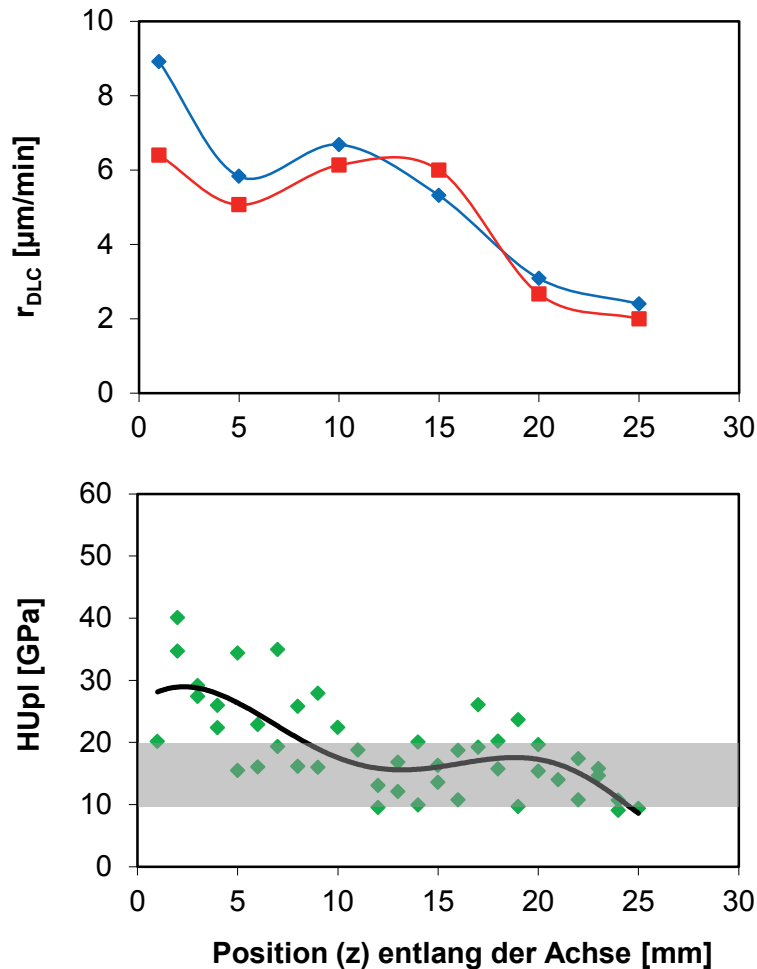


Abbildung 51: Verlauf der Schichtrate zweier Proben bei zwei verschiedenen Beschichtungszeiten (oben) und Verlauf der Härte beider Proben; jeweils mit $z_K = 5 \text{ mm}$, $\dot{V}_{\text{Ar}} = 100 \text{ sccm}$, $\dot{V}_{\text{C}_2\text{H}_2} = 6 \text{ sccm}$ und $U = U_{\text{ref}} + 10\text{V}$.

Betrachtet man den Bereich neben der Kapillare (Bereich $z_K = 0 \text{ mm}$ bis 5 mm), so fällt auf, dass hier sowohl die Rate als auch die Härte der Schicht hoch sind. Der Plasma- und Beschichtungsmodus ist hier ein anderer als in dem Bereich vor der Kapillare (Kapitel 4.2.3). Der Druck ist hier gering, während er vor der Kapillare hoch ist. Außerdem ist die Teilchengeschwindigkeit neben der Kapillare hoch und gerichtet, während diese vor der Kapillare niedrig und teilweise diffus ist.

DLC-Schichten in einem Plasmaströmungsfeld analog dem Bereich neben der Kapillare, in dem das Plasma in Richtung der Vakuumkammer expandiert, wurden bereits erfolgreich hergestellt [9].

Abbildung 52 zeigt den Schichthärteverlauf mit der im Mittel niedrigsten Schichthärte die im Rahmen der Versuchsreihe hergestellt wurde. Auch hier zeigt der graue Balken wieder den Bereich der Härte von harten a-C:H-Schichten an. Mit $z_K = 10$ mm und $\dot{V}_{Ar} = 100$ sccm ist der Druck nicht sehr hoch. Die Schicht, welche vor der Kapillare auf den Messpositionen 10 mm bis 25 mm abgeschieden wurde, ist eine weiche a-C:H-Schicht. Der hohe Acetylen-Volumenstrom $\dot{V}_{C_2H_2} = 10$ sccm ist dafür verantwortlich, dass sich die Schicht sehr schnell aber dafür auch poröser als eine harte a-C:H-Schicht aufbaut.

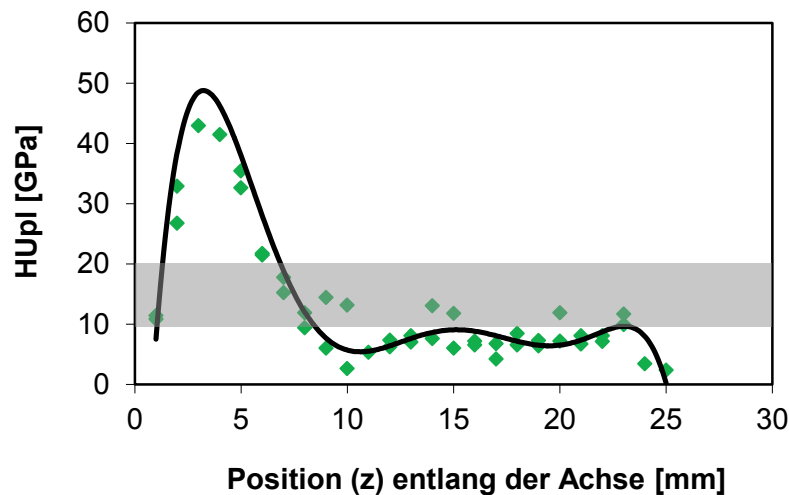


Abbildung 52: Verlauf der Härte entlang der Prüfplatte für $z_K = 10$ mm, $\dot{V}_{Ar} = 100$ sccm, $\dot{V}_{C_2H_2} = 10$ sccm und $U = U_{ref} + 10V$.

Der folgende Parametersatz (Abbildung 53) ähnelt dem aus Abbildung 51. Spannung U und Argon-Volumenstrom \dot{V}_{Ar} sind identisch, doch die Kapillare sitzt mit $z_K = 12$ mm tiefer und der Acetylen-Volumenstrom ist mit $\dot{V}_{C_2H_2} = 3$ sccm niedriger.

Im Vergleich ergibt sich eine Verschiebung des Schichtratenmaximums mit Verschieben der Kapillare. Daher rückt auch das absolute Minimum näher an die Stirnfläche. Die Höhe des Maximums ist trotz etwas längerer Beschichtungszeit gleich der Höhe des Maximums der roten Kurve aus Abbildung 51, was hauptsächlich auf den geringeren Acetylen-Volumenstrom zurückzuführen ist.

Vergleicht man den Härteverlauf in Abbildung 53 mit dem Schichtratenverlauf, so ergibt sich wieder ein antiproportionales Verhalten der Schichthärte und -rate im Bereich vor der Kapillare. Die Schichthärte hat ihr Minimum zwischen Messposition 15 mm und Messposition 20 mm. Sie hat unmittelbar vor der Stirnfläche ein lokales Maximum mit knapp 20 GPa.

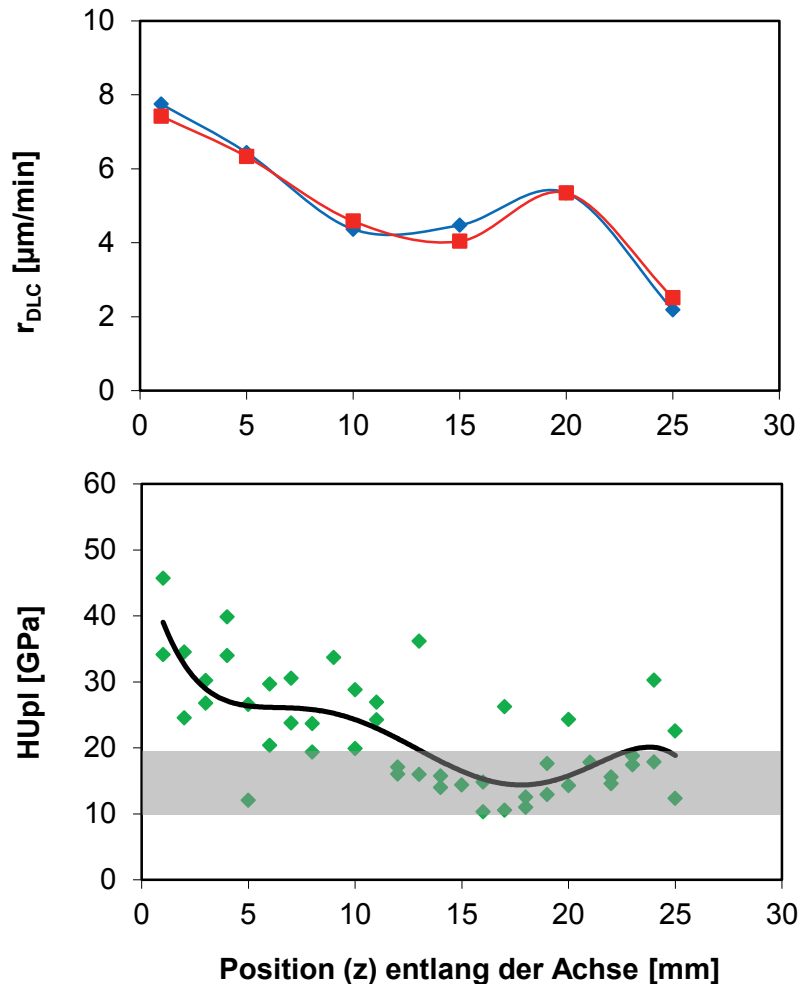


Abbildung 53: Verlauf der Schichtrate zweier Proben entlang der Prüfplatte (oben) und Verlauf der Härte (unten) jeweils für $z_K = 12$ mm, $\dot{V}_{Ar} = 100$ sccm, $\dot{V}_{C_2H_2} = 3$ sccm und $U = U_{ref} + 10$ V.

Da die Schichthärte im Bereich vor der Kapillare zunimmt, wenn die Schichtrate niedriger ist, wurde in der Versuchsreihe der Parameter $\dot{V}_{C_2H_2}$ bis zur minimal einstellbaren Acetylen-Volumenstrommenge ausgereizt. Abbildung 54 zeigt das Ergebnis, bei welchem die Härte im hinteren Bereich maximiert werden konnte. Die Kapillare saß mit $z_K = 20$ mm sehr weit innen. Der Druck ist durch den geringen Argon-Volumenstrom von $\dot{V}_{Ar} = 110$ sccm niedrig und der Acetylen-Volumenstrom ist mit $\dot{V}_{C_2H_2} = 0,2$ sccm auf das Minimum eingestellt.

Schaut man das obere Diagramm in Abbildung 54 an, so erkennt man, dass die Menge an Acetylen in dem kurzen Bereich vor der Kapillare ausreicht, um dicke Schichten abzuscheiden. Doch reicht sie nicht mehr aus, um den Bereich hinter der Kapillare ebenfalls mit einer dicken Funktionsschicht zu versehen. Dort verharrt die Schichtrate knapp unterhalb von $1 \mu\text{m}/\text{min}$. Während der Härteverlauf durchweg homogen um die knapp 20 GPa liegt, bleibt die Schichtrate inhomogen.

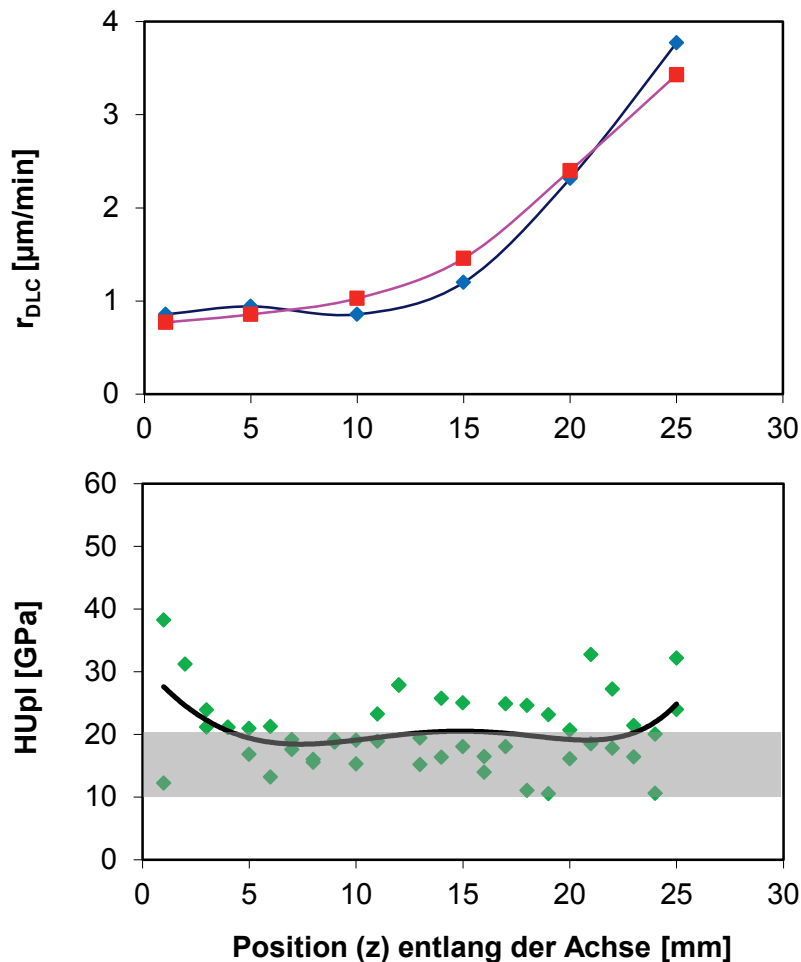


Abbildung 54: Verlauf der Schichtrate zweier Proben entlang der Prüfplatte (oben) und Verlauf der Härte (unten) jeweils für $z_K = 20$ mm, $\dot{V}_{Ar} = 110$ sccm, $\dot{V}_{C_2H_2} = 0,2$ sccm und $U = U_{ref} + 10V$.

Von diesem Parametersatz ausgehend konnte die Homogenität der Schichtrate durch Erhöhung des Acetylen-Volumenstroms oder Senkung der Spannung ein wenig, aber nicht ausreichend gesteigert werden. Beides führt sogar bei vorgegebener Kapillarenposition zu einer Destabilisierung oder bei stärkerer Veränderung zu einem Zusammenbruch des Plasmas. Auch eine Veränderung des Argon-Volumenstroms ist nicht zielführend. Eine Verringerung des Argon-Volumenstroms führt ebenfalls zu einer Destabilisierung des Plasmas und eine Erhöhung führt zu einem höheren Druck vor der Kapillare, einhergehend mit einer Verringerung der Härte (vgl. Abbildung 56), ohne dass sich merklich mehr Schicht im Bereich neben der Kapillare abscheidet.

Abbildung 55 zeigt das Resultat eines Parametersatzes, bei dem die Schichtrate annähernd homogen ist und gleichzeitig die Schichthärte in einem guten Bereich liegt. Die Kapillare sitzt hier mit $z_K = 12$ mm in einem bezüglich der Sacklochtiefe moderaten Bereich. Argon- und Acetylen-Volumenstrom sind niedrig, aber nicht minimal. Die Spannung liegt, wie bei den vorigen Beispielen, bei $U = U_{ref} + 10V$. Die zwei Kurven der Schichtrate sind im Übrigen vermutlich aufgrund von einer leichten Fehljustierung der Kapillare quer zur Prüfplatte unterschiedlich zueinander.

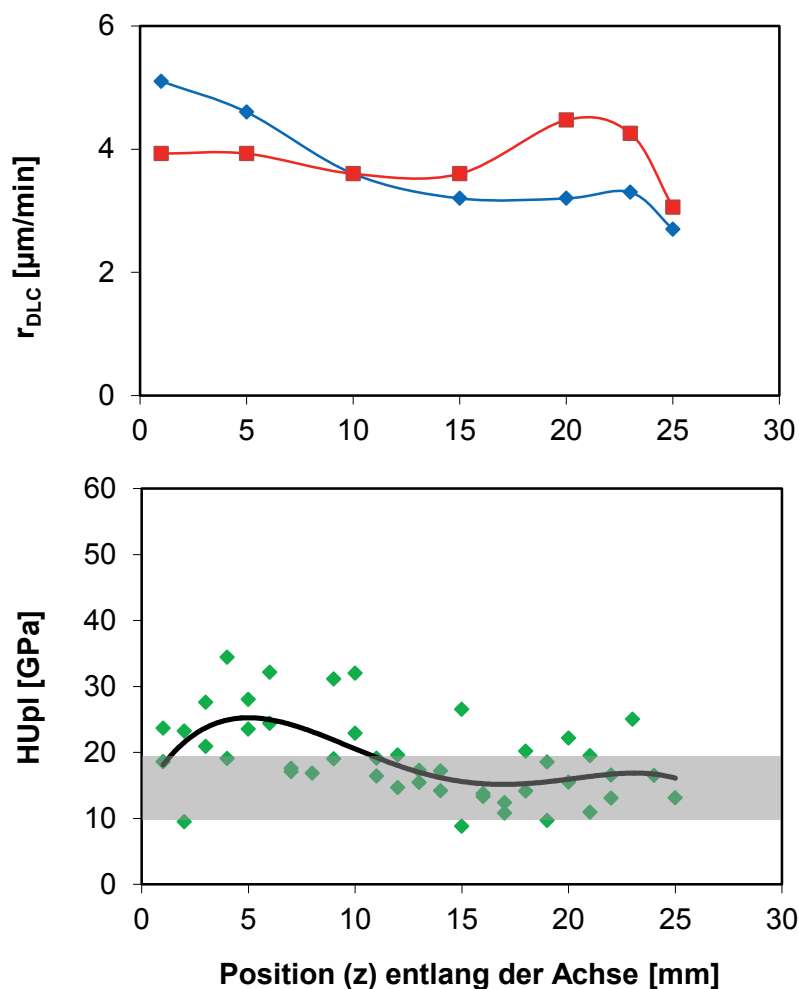


Abbildung 55: Verlauf der Schichtdicke zweier Proben entlang der Prüfplatte und Verlauf der Härte jeweils für $z_K = 12 \text{ mm}$, $\dot{V}_{Ar} = 120 \text{ sccm}$, $\dot{V}_{C_2H_2} = 3 \text{ sccm}$ und $U = U_{ref} + 10 \text{ V}$.

4.3.3.2 Härte- und Verschleißbeständigkeits-Charakteristiken

Nach den Verläufen im vorigen Kapitel war es wünschenswert, herauszufinden, ob es Parameter gibt, welche eindeutig auf die Schichteigenschaften Härte und Lebensdauer wirken, oder ob man nur Parameter gekoppelt miteinander betrachten kann.

Die Diagrammfolge in Abbildung 56 stellt Härte-Charakteristiken dreier Parameterreihen mit unterschiedlichen Beschichtungsparametern in Abhängigkeit von der Spannung U (oben), dem reduzierten Feld bezüglich Argon E / p_{Ar} (mittig) und dem reduzierten Feld bezüglich Acetylen $E / p_{C_2H_2}$ (unten) dar. Die Werte ergeben sich, anders als bei den Härteverläufen, aus dem Mittelwert von 25 Eindrücken auf der jeweiligen Messposition MP (vgl. Kapitel 3.1.2.2).

Das reduzierte Feld wurde zur Betrachtung herangezogen, da es eine der Ähnlichkeitsgrößen von Plasmen ist (Gleichung (31) in Kapitel 2.1.3). Da das Plasma in dem Beschichtungsversuch aus zwei Gasen gebildet wird, wurde das partielle reduzierte Feld eingeführt, welches die elektrische Feldstärke auf den

Partialdruck des jeweiligen Gases bezieht. Das obere Diagramm stellt ergänzend zu den Härtewerten den Strom gegenüber der Spannung dar (leere Markierungen).

Die grüne und die blaue Kurve haben die gleiche Kapillarenposition $z_K = 12$ mm und den gleichen Acetylen-Volumenstrom $\dot{V}_{C_2H_2} = 3$ sccm aber unterschiedliche Argon-Volumenströme: 100 sccm (blau) und 200 sccm (grün). Die dargestellten Härtewerte wurden an Messposition 23 mm ermittelt. Das Verhalten der zwei Kurven mit steigender Spannung und somit steigendem reduziertem Feld ist gleich, die Härte an der Messposition steigt. Die gewählte Messposition befindet sich 11 mm vor der Kapillare. Der höhere Druck bei dem Parametersatz der grünen Kurve verursacht eindeutig eine geringere Härte, wodurch die grüne Kurve tiefer liegt als die blaue.

Die rote Kurve entstand mit den Parametern $z_K = 5$ mm, $\dot{V}_{Ar} = 60$ sccm und $\dot{V}_{C_2H_2} = 3$ sccm. Die Messposition betrug 16 mm. Der Acetylen-Volumenstrom ist gleich der grünen und blauen Kurve, ebenso der Abstand der Messposition zur Kapillare (11 mm). Im Gegensatz zu den anderen zwei Kurven fällt hier die Härte mit steigender Spannung. Im oberen Diagramm kreuzen sich so die Härtekurven.

Eine Angleichung der maximal getesteten Spannung der roten Kurve an den Wert der anderen zwei Kurven ist nicht möglich gewesen. Die Stromgrenze von etwa 0,35 A, welches ein stabiles Hohlkathodenplasma gewährleistet, d.h. ohne eine übermäßige thermische Emission einzuleiten (vgl. Kapitel 4.2), ist bereits mit der geringeren Maximalspannung von $U = U_{ref} + 20V$ knapp erreicht worden. Der Strom, welcher abhängig von Spannung, Druck und Acetylenanteil ist, ist oftmals ein Hindernis beim Vergleichen von stark unterschiedlichen Parametersätzen. Es wird vermutet, dass die Härte der roten Kurve weiter fällt bei steigender Spannung, da mit Eintreten in die thermische Ionisationsphase die metastabile Schicht zu leiden beginnt (vgl. Regraphitisierung durch Temperatur, Kapitel 2.3).

Das Verhalten der Kurven in dem mittleren und unteren Diagramm in Abbildung 56 ist analog zum oberen Diagramm unterschiedlich zwischen der roten und den zwei anderen Kurven. Betrachtet man das mittlere Diagramm, indem sich die Kurven durch ihre Werte auf der Abszisse stark unterscheiden, so tut sich eine Frage auf. Nämlich was passieren würde, wenn man das elektrische Feld jeweils so variiert, dass sich die Kurven auf den gleichen Abszissenwerten wiederfinden lassen, so dass diese direkt vergleichbar sind. Doch leider geht dies aus den bereits beschriebenen Gründen nicht, wonach der Hohlkathodenmodus die Intervallgrenzen aller ihn beeinflussenden Parameter vorgibt. Die Kurven sind weder nach rechts noch nach links bedeutsam erweiterbar, ohne den Hohlkathodenmodus in Richtung Glimmentladung oder in Richtung thermisches Emissionsplasma mit anschließenden Lichtbogenentladungen zu verlassen.

Die Kurven im unteren Diagramm überschneiden sich dagegen aufgrund des gleichen Acetylen-Volumenstroms. Die Härte ist auch hier nicht eindeutig abhängig von einer Größe, sondern von allen Parametern.

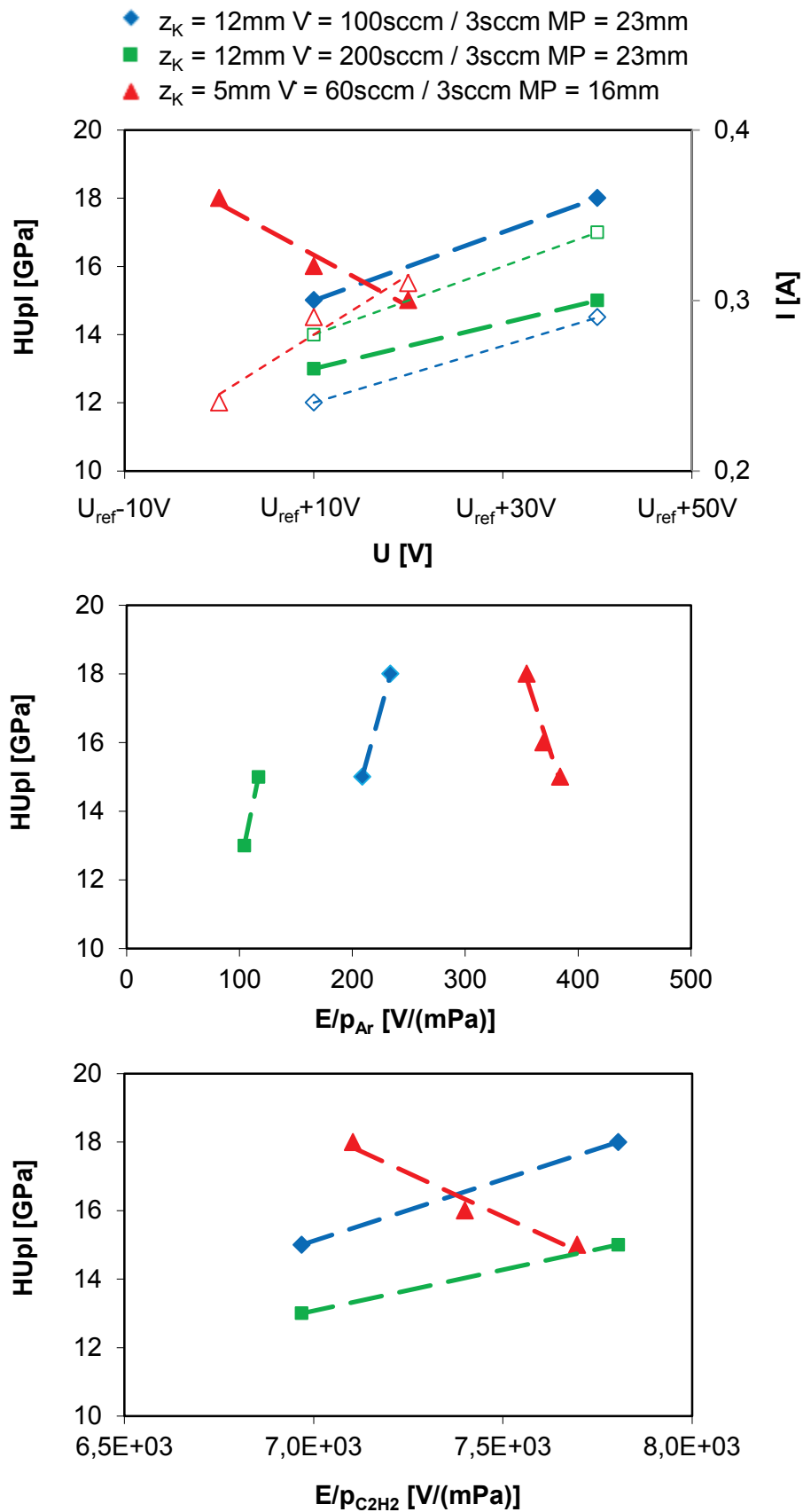


Abbildung 56: Schichthärte-Charakteristiken von drei Parameterreihen jeweils in Abhängigkeit von Spannung U (oben), partialem reduziertem Feld bezüglich Argon E/p_{Ar} (mittig) und partialem reduziertem Feld bezüglich Acetylen $E/p_{C_2H_2}$ (unten).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Schichthärte (volle Markierungen) und der Wachstumsraten (leere Markierungen) dreier Parameterreihen mit konstanter Spannung U in Abhängigkeit von Argon-Volumenstrom \dot{V}_{Ar} (oben) und Teilchenquotient Q_N (unten) dargestellt, mit

$$Q_N = \frac{N_{C_2H_2}}{N_{Ar}} \cdot 100. \quad (77)$$

Im oberen Diagramm zusätzlich dargestellt ist das zu den Parametern zugehörige reduzierte Feld bezüglich Argon E/p_{Ar} , welches mit $1 / \dot{V}_{Ar}$ abnimmt (schwarze, leere Markierungen).

Der grüne und der blaue Parametersatz in Abbildung 57 besitzen denselben Acetylen-Volumenstrom $\dot{V}_{C_2H_2} = 3$ sccm. Die Kapillarenpositionen z_K sind verschieden, sowie die Messposition. Doch der Abstand der Messposition zur Kapillare ist mit 11 mm bei beiden gleich. Die Härte (volle Markierungen) nimmt bei beiden Kurven mit steigendem Druck bzw. Argon-Volumenstrom ab (oberes Diagramm). Die blaue Kurve ist in etwa die Fortsetzung der grünen Kurve. An der jeweiligen Messposition ist also lokal der Beschichtungsmodus vergleichbar. Die Schichtrate ist bei beiden Kurven antiproportional zum Druck und lässt sich ebenfalls mit der jeweils anderen Kurve verknüpfen.

Die rote Kurve gehört zu einer Parameterreihe, bei der die Kapillare mit $z_K = 20$ mm sehr tief sitzt und der Acetylen-Volumenstrom mit $\dot{V}_{C_2H_2} = 0,2$ sccm sehr niedrig ist. Die Härte ist höher als bei den anderen zwei Kurven aber ebenfalls sinkend mit steigendem Argon-Volumenstrom. Die Schichtrate steigt, ist also ebenfalls antiproportional zur Schichthärte, jedoch ist die Steigung geringer als bei den anderen zwei Kurven.

Das untere Diagramm stellt die Abhängigkeit der Härte und der Rate von dem Teilchenquotienten, der sich über den Argon-Volumenstrom verändert, dar. Über die rote Kurve kann kaum eine Aussage getroffen werden, da sich Q_N kaum ändert. Die rote und blaue Kurve sind jedoch interessant, da sich ein Härtemaximum und ein Schichtrateminimum auszubilden scheinen, welches in dem oberen Diagramm aufgrund der Darstellung nicht so offensichtlich zu finden ist. Da Q_N in diesem Fall steigt, wenn der Argon-Volumenstrom abnimmt, kann dies bedeuten, dass der Volumenstrom \dot{V}_{Ar} sein Härteoptimum zum festgelegten Acetylen-Volumenstrom $\dot{V}_{C_2H_2} = 3$ sccm bei etwa 60 bis 80 sccm hat. Es sei angemerkt, dass 60 sccm bereits das Minimum ist, bei dem ein stabiles Hohlkathodenplasma erzeugt werden kann bei den vorgegebenen festen Parametern z_K , $\dot{V}_{C_2H_2}$ und U .

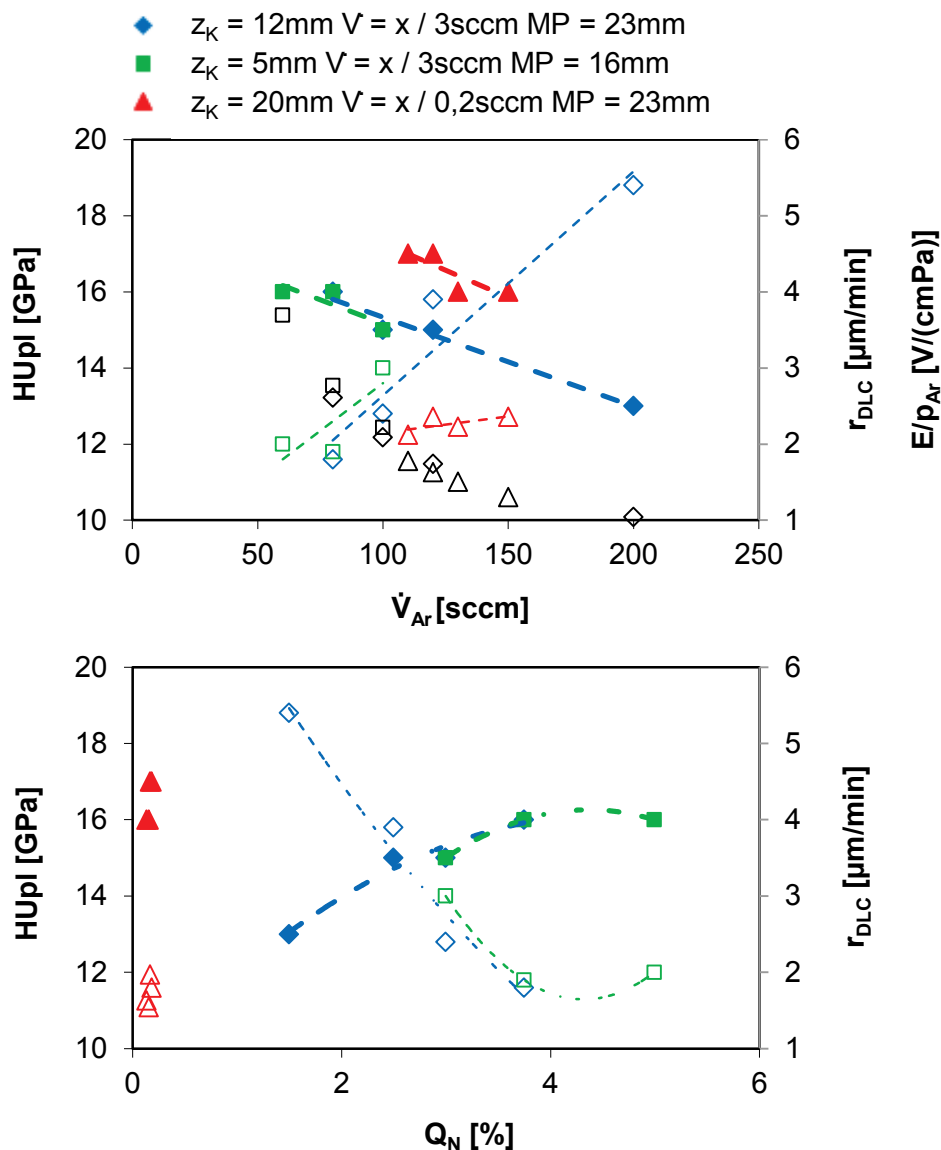


Abbildung 57: Schichthärte-Charakteristiken und Schichtrate-Charakteristiken von drei Parameterreihen für $U = U_{ref} + 10\text{V}$ jeweils in Abhängigkeit von Argon-Volumenstrom \dot{V}_{Ar} (oben) und Teilchenquotienten Q_N (unten).

Da in der Betrachtung der Härteverläufe und der vorigen Charakteristiken festgestellt wurde, dass im Bereich vor der Kapillare das Verhalten von Schichthärte antiproportional ist zur Schichtrate, wurde diese Abhängigkeit genauer untersucht.

Dabei konnte gezeigt werden, dass die Abhängigkeit zwischen Schichtrate und Schichthärte im Bereich vor der Kapillare bei höheren Acetylen-Volumenströmen tatsächlich antiproportional ist, doch bei sehr niedrigen Acetylen-Volumenströmen eher proportional ist.

Abbildung 58 zeigt dazu die Härte verschiedener Proben an jeweils der gleichen Messposition, die mit einem annähernd gleichen Parametersatz beschichtet wurden. Variiert wurde lediglich $\dot{V}_{C_2H_2}$, wodurch eine direkte Beeinflussung der Schichtrate r_{DLC} stattfinden sollte. Es wurde der Bereich niedrigen Acetylen-Volumenstroms betrachtet.

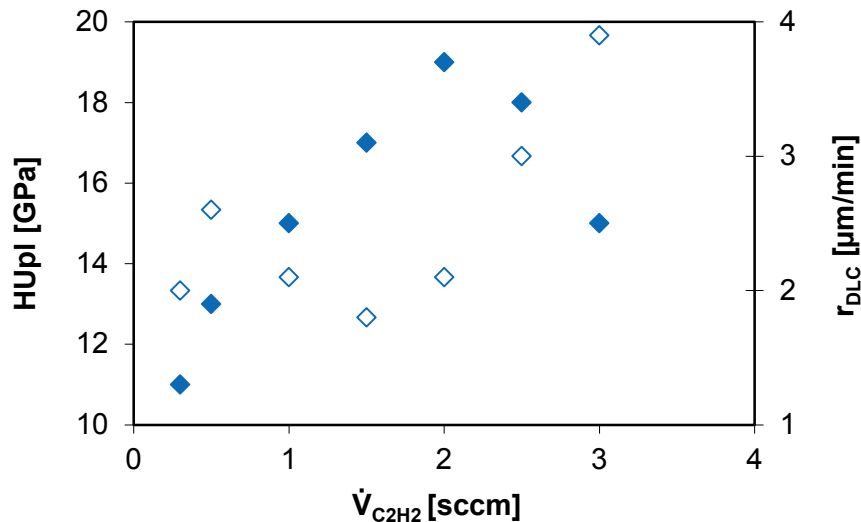


Abbildung 58: Schichthärte und -rate verschiedener Proben mit variierendem Acetylen-Volumenstrom $\dot{V}_{C_2H_2}$ an Prüfposition 23 mm für $z_K = 12$ mm, $U = U_{ref} + 10V$ und $\dot{V}_{Ar} = 120$ sccm.

Man erkennt, dass die Beeinflussung der Änderung des Acetylen-Volumenstroms weder auf die Schichtrate (leere Markierung) noch auf die Härte (volle Markierung) linear oder durchweg antiproportional ist. Scheinbar existieren verschiedene Schichtabscheidemodi. Mit Kenntnis der Wachstumsmodelle von DLC-Schichten (vgl. Kapitel 2.3.2) könnten sich folgende Modi in dem Diagramm widerspiegeln:

- Eine minimale Acetylenkonzentration im Plasma (linke Werte in Abbildung 58) führt zu einem dazu, dass mehr Stöße pro Acetylenmolekül bis zur Absorption in der Schicht stattfinden, wodurch sehr kleine Radikale entstehen können, bis hin zum C^+ -Ion. Gleichzeitig jedoch ist die Acetylenkonzentration noch so gering, dass sich die Schicht sehr langsam aufbaut und damit stark der ätzenden Wirkung von Argon- und Wasserstoff-Ionen ausgesetzt ist. Der Strom ist aufgrund des geringen Plasmawiderstandes recht hoch (ca. 0,29 A) und damit auch die Wärmeentstehung. Eine Regraphitisierung bereits abgeschiedener sp^3 -Verbindungen kann einsetzen, ebenso die nachträgliche Diffusion von Wasserstoff aus der Schicht. Das Netzwerk stabilisiert sich in diesem Modus mit steigender Acetylenkonzentration. Daher steigt die Härte.
- Steigt die Acetylenkonzentration weiter an, so steigt der Plasmawiderstand und mit ihm sinken der Ionisationsgrad, der Strom und die Temperaturlast, der die Schicht ausgesetzt ist. Die Härte steigt weiter an, während gleichzeitig die Schichtrate stagniert oder abnimmt. Dies bedeutet, ein dichteres Netz kann aufgebaut werden. Auf dem Höhepunkt (hier bei etwa $\dot{V}_{C_2H_2} = 1,5$ bis 2 sccm) findet weniger eine nachträgliche Schichtstörung (Regraphitisierung, Wasserstoffdiffusion) durch Ätzen und Wärme statt als zuvor. Die Acetylenmoleküle erfahren viele Stöße und zerfallen soweit, dass viele kleine Acetylenradikale, wie CH^+ , und auch C^+ - und H^+ -Ionen entstehen. Vor allem die Ionen können gut in die Schicht eingebaut werden und auch nachträglich durch die Schichtoberfläche diffundieren, so dass

hohe Eigenspannungen, die die Härte maßgeblich anheben (vgl. 2.3), im Netzwerk verursacht werden.

- Sind noch mehr Acetylenmoleküle vorhanden, so finden weniger Stöße pro Molekül statt, sofern die Plasmadichte nicht erhöht wird. Der Anteil an den größeren Acetylenfragmenten, wie C_2^{++} und C_2H^+ , steigt. Die Schicht baut sich schneller, aber durch die großen Fragmente auch weicher auf. Der Anteil an nachträglicher Diffusion von Ionen in das Schichtinnere fällt. Der Aufbau der Schicht findet vermehrt an der Oberfläche statt. Die Spannungen in der Schicht sinken. Das heißt, die Härte der Schicht fällt mit steigender Schichtrate (rechts im Diagramm).

An ausgewählten Proben wurden Lebensdauertests durchgeführt (Schwingverschleißtest, vgl. Kapitel 3.1.2.2).

Einige Ergebnisse sind in Abbildung 59 zusammengetragen. Dargestellt sind jeweils die spezifische Lebensdauer I_s (volle Markierungen) und die Schichtrate r_{DLC} (leere Markierungen). Die vorher ermittelte Härte der jeweiligen Messstellen ist zusätzlich im Diagramm angegeben. Die Abszisse gibt die Messposition vor. Einige Proben wurden an zwei Messpositionen geprüft, sofern es aufgrund vorheriger Daten, wie Härte- und Schichtratenverlauf, von Interesse war.

Betrachtet man die grüne und die blaue Probe, so findet sich hier eine Antiproportionalität zwischen spezifischer Lebensdauer und Rate wieder (gestrichelte Linien). Dieses Verhalten erinnert an die in den vorigen Diagrammen (Abbildung 57 und Abbildung 58) dokumentierte Antiproportionalität zwischen Schichthärte und -rate. Es lässt sich dennoch keine allgemeingültige Aussage treffen, denn betrachtet man die Werte der verschiedenen Proben in Abbildung 59 untereinander, so sieht man keinen Bezug zueinander. So hat die grüne Probe an Messposition 19 mm mit nur 13 GPa Schichthärte und hoher Rate die gleiche spezifische Lebensdauer wie die blaue Probe an Messposition 20 mm, deren Parameter nur wenig anders sind, obwohl die Härte mit 16 GPa höher liegt und die Rate bedeutend weniger ist als die der grünen Probe. Auch der Vergleich der blauen mit der lilafarbenen Probe, die ebenfalls kaum einen Unterschied in den Beschichtungsparametern aufweisen und an derselben Messposition geprüft wurden, ergibt, dass die etwa gleiche spezifische Lebensdauer definitiv nicht abhängt von der Schichtrate.

Dass die spezifische Lebensdauer quantitativ weder von Schichtrate noch von Schichthärte abhängt, macht die rote Probe, welche im Vergleich zu den anderen Proben eine stark veränderte Kapillarenposition und einen extrem geringen Acetylen-Volumenstrom besitzt, am deutlichsten klar. Trotz ähnlicher Härte und Rate wie andere dargestellte Proben, ist die spezifische Lebensdauer am geringsten.

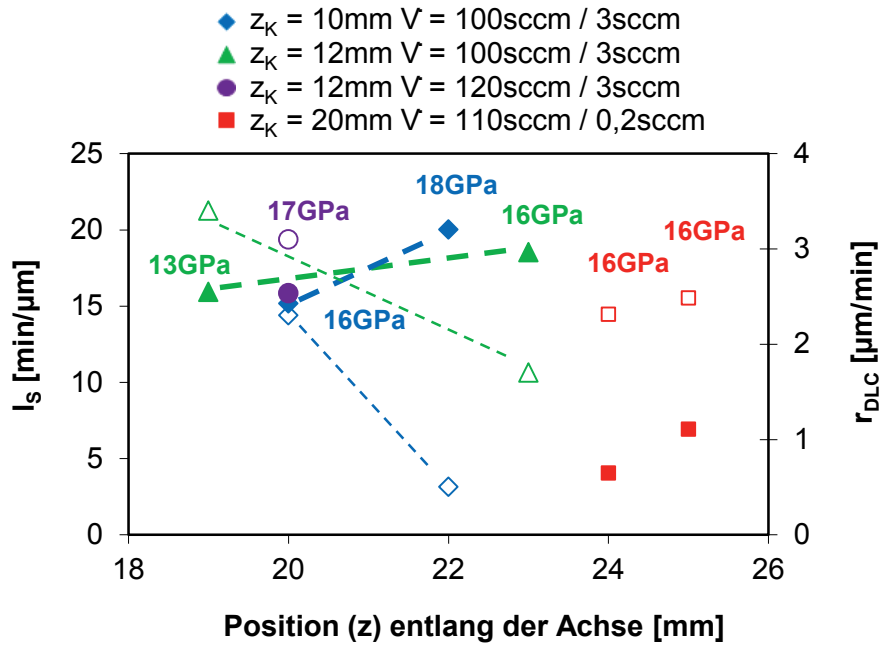


Abbildung 59: Gegenüberstellung von spezifischer Lebensdauer I_s und Wachstumsrate r_{DLC} der Funktionsschicht bei verschiedenen Parametersätzen und Messpositionen für $U = U_{ref} + 10V$.

4.3.3.3 Parameteroptimierung

Um dennoch allgemeingültige Abhängigkeiten zwischen Härte und Beschichtungsparametern zu finden, wurden von allen angefertigten Proben die mittlere Schicht Härte im gesamten Staubereich vor der Kapillare und die mittlere Schicht rate mit direkten (z.B. U , z_K , \dot{V}) und indirekten (z.B. p , E/p , Q_N) Beschichtungsparametern verglichen. Es wurde nach eindeutigen Abhängigkeiten voneinander gesucht.

Es wurde festgestellt, dass sich Schicht rate und -härte antiproportional zueinander verhalten, wenn der Acetylen-Volumenstrom groß ist und eher proportional, wenn der Acetylen-Volumenstrom klein ist. Dieses Verhalten wurde durch den in Abbildung 60 dargestellten Verlauf bestätigt.

Der Faktor Härte pro Rate H_{Up}/r_{DLC} besitzt eine Abhängigkeit von dem hier eingeführten Faktor ζ (Abbildung 60) mit

$$\zeta = \frac{Q_N \cdot p_{Ar[hPa]}}{\sqrt{V_{main[mm^3]}}} \quad (78)$$

Dabei ist Q_N als Teilchenquotient bereits bekannt aus Gleichung 77 und stellt das Verhältnis aus Acetylenmolekülen zu Argonatomen dar, p_{Ar} ist ebenfalls bekannt und berechnet sich mit Gleichung 66. V_{main} ist die Größe des Hauptvolumens vor der Kapillare mit

$$V_{main} = \frac{\pi}{4} d_{BHC[mm]}^2 \cdot (L_{BHC[mm]} - z_{K[mm]}), \quad (79)$$

wobei d_{BHC} und L_{BHC} jeweils der Durchmesser sowie die Gesamtlänge der Sackloch-Hohlkathode und z_{K} die Kapillarenposition darstellen. Es fällt auf, dass die Spannung U unerwartet keinen direkten Einfluss auf die Schichten in dem betrachteten Entladungsmodus ausübt.

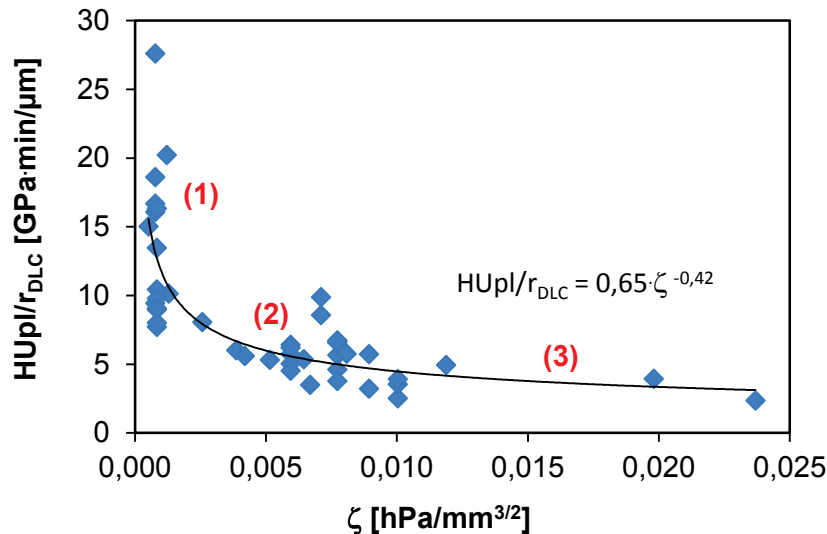


Abbildung 60: Abhängigkeit (Gleichung) zwischen den Faktoren $H_{\text{Upl}}/r_{\text{DLC}}$ und ζ . Blaue Markierungen sind Wertepaare von je einem Parametersatz. Die Zahlen markieren Bereiche verschiedener Schichtaufbaumodi: (1) hohe Härte und niedrige Schichtrate; (2) mittlere bis hohe Härte und niedrige bis hohe Rate; (3) niedrige Härte und hohe Rate.

Durch Abbildung 60 können drei Beschichtungsmodi identifiziert werden:

- Der erste Beschichtungsmodus (gekennzeichnet mit **(1)** in Abbildung 60) gehört zu Parametersätzen mit kleinem Wert ζ , d.h. der Acetylen-Volumenstrom und/oder der Druck sind sehr gering und das Hauptvolumen verhältnismäßig dazu groß, wobei letzteres durch die Wurzel weniger ins Gewicht fällt. Dies führt zu kleinen Schichtraten bei teilweise hohen Schichthärten. Die Wachstumsmodelle (Kapitel 2.3.2) einbeziehend, kann geschlussfolgert werden, dass viele Stöße pro Acetylenmolekül stattfinden, bevor diese zum Schichtaufbau beitragen. Daher werden viele kleine Radikale und Ionen gebildet, welche auch durch die Schichtoberfläche diffundieren können und so die Schicht in der Tiefe verdichten und Eigenspannungen aufbauen (Subplantationsmodell). Da sich durch den Hohlkathodenmodus und die damit verbundenen Plasmadichte die Schicht trotzdem sehr schnell aufbaut, und die Verdichtungsprozesse in einer Vielzahl stattfinden, kann sich das Netzwerk schlecht derart umformen, dass sich so stabile und hochenergetische Verbindungen aufbauen, wie es bei gängigen Beschichtungsprozessen der Fall ist. Eine extreme Verringerung des Acetylen-Volumenstroms, um die Relaxationszeit beim Schichtaufbau zu erhöhen, bedeutet ebenfalls die Ätzwirkung des Argonplasmas zu erhöhen, was in dem Fall kontraproduktiv ist. Eine Möglichkeit dem Ätzen entgegenzuwirken, wäre eine ebenso extreme Erhöhung des Argon-Volumenstroms, so dass der Ionisationsgrad im Hauptvolumen der Sackloch-Hohlkathode

abnimmt. Diese Theorie wurde jedoch nicht überprüft, da der Ätzprozess in der Strömung seitlich der Kapillare bereits so hoch war, dass die geforderte Homogenität bezüglich Härte und Schichtrate im gesamten Sackloch nicht eingehalten werden konnte, was bei weiterer Steigerung des Argon-Volumenstroms noch weniger der Fall gewesen wäre. Durch den steigenden Druck würde der gegen Null laufende Faktor ζ ($Q_N \rightarrow 0$) nicht merklich beeinflusst. Es könnte womöglich ein weiterer Beschichtungsmodus im Hauptvolumen erreicht werden, bei welchem der Faktor H_{Up}/I_{DLC} in den Bereich von Standard-DLC-Beschichtungsprozessen gelangt.

- Im zweiten Beschichtungsmodus (gekennzeichnet mit **(2)**) liegen die Werte für den Faktor ζ , ebenso die Werte des Faktors H_{Up}/I_{DLC} im Mittelfeld. Die erreichten Schichthärten sind moderat bis hoch und die Schichtraten niedrig bis hoch. Im Vergleich zu Beschichtungsmodus 1 sind mehr Acetylenmoleküle vorhanden, wodurch vermehrt auch größere Acetylenfragmente wie CH^+ und C_2H^+ zum Schichtaufbau beitragen. Die Schicht baut sich schneller auf, der Anteil an Subplantationen fällt. Die Schicht erfährt weniger Schichteigenspannungen. Die Härte ist aber im Vergleich zu den Proben, die zum Beschichtungsmodus 1 gehören, nur wenig schlechter.
- Der dritte Beschichtungsmodus (gekennzeichnet mit **(3)**) ist jener, bei dem extrem viele Acetylenmoleküle und/oder extrem hoher Druck dazu führen, dass sehr wenige Ionisationsstöße pro Acetylenmolekül stattfinden. Das Wachstumsmodell wird vom Adsorbed Layer Modell bestimmt (vgl. Kapitel 2.3.2), wonach sich Radikale an der Oberfläche anlagern. Subplantationen finden eher nicht mehr statt. Reizt man die Parameter aus, so kann es sein, dass sich keine feste Schicht sondern nur noch graphitähnlicher Staub bildet.

Im Folgenden werden einige Schwingverschleiß-Prüfbedingungen und Ergebnisse diskutiert und dazu auf Kapitel 2.3.3 verwiesen.

Abbildung 61 zeigt das gleiche Diagramm wie zuvor, zusätzlich sind jedoch einige Daten von Lebensdauertests eingefügt. Jedes farbige Symbol steht für einen Schwingverschleiß-Parametersatz bestehend aus Normalkraft F_N in [N] und Schwingfrequenz f in [Hz]. Zu sehen ist die spezifische Lebensdauer I_s von verschiedenen Proben aufgetragen über der Größe ζ .

Betrachtet man zunächst die grünen und gelben Symbole, so erkennt man einen Anstieg der spezifischen Lebensdauer mit steigendem ζ . Demnach scheint der Beschichtungsmodus 2 geeignet zu sein, eine harte a-C:H-Schicht mit guten Verschleißigenschaften zu liefern.

Betrachtet man weiter die spezifischen Lebensdauerwerte aller Schwingverschleiß-Parameter, so fällt auf, dass die beste Lebensdauer mit den blauen und lilafarbenen Schwingverschleiß-Parametern erzielt werden konnte. Diese liegen von der Belastung her zwischen den anderen zwei Schwingverschleiß-Parametersätzen.

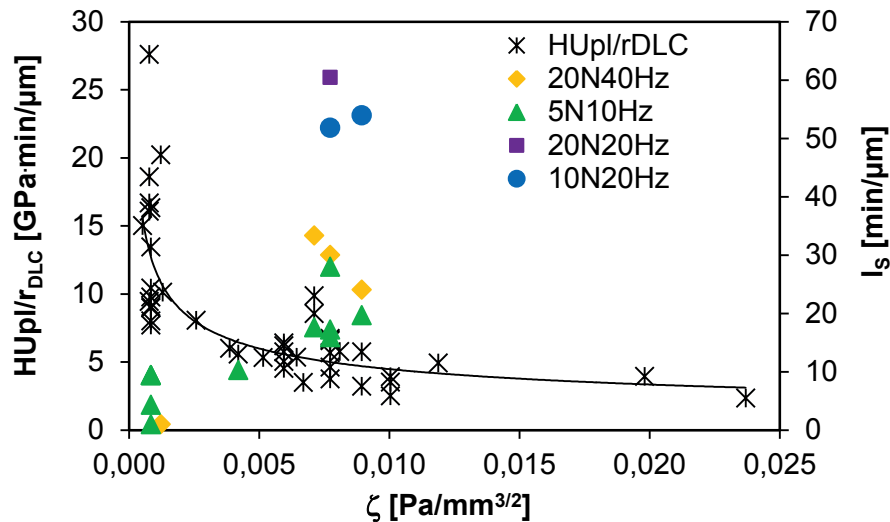


Abbildung 61: Abhängigkeit zwischen den Faktoren H_{Up}/r_{DLC} und ζ außerdem spezifische Lebensdauer I_s gegenüber dem Faktor ζ von einigen Proben.

Der gelbe Parametersatz entspricht, was die Kombination aus Normalkraft und Frequenz anbelangt, der höchsten Last, der grüne Parametersatz der geringsten. Ausgehend von einer Schichthärte von 18 GPa und einem Reibkoeffizienten der Schicht von 0,2 ergeben sich mit den Gleichungen 56, 62 und 63 die in Tabelle 5 dargestellten induzierten Temperaturen T_{Flash} (siehe Kapitel 2.3.3) zwischen den Rauigkeitsbergen der Schicht und dem Reibpartner pro Reibvorgang:

Tabelle 5: Induzierte Temperaturen T_{Flash} zwischen den Rauigkeitsbergen der Schicht und der Metallkugel pro Reibvorgang bei einer Härte von $H_{Up} = 18$ GPa und einem Reibkoeffizient von $\mu = 0,2$.

| F_N [N] | f [Hz] | T_{Flash} [°C] | Symbol |
|-----------|----------|------------------|--------|
| 20 | 40 | 41 | gelb |
| 20 | 20 | 21 | lila |
| 10 | 20 | 15 | blau |
| 5 | 10 | 5 | grün |

Daraus ist zu schließen, dass die Temperaturen des blauen und des lilafarbenen Parametersatzes ein für die Schicht gutes Verhältnis aus thermischer Regraphitisierung und Schichtabtrag ergeben, während die anderen zwei Parametersätze für die abgeschiedene Schicht eher ungeeignet sind. Der gelbe Parametersatz belastet die Schicht thermisch zu stark und der grüne Parametersatz erzeugt nicht genug Wärme, um eine Regraphitisierung an den Schichtspitzen zu verursachen, welche zu einer Graphitschmierung führen würde. Es brechen größere Stücke aus der Schicht, sie versagt schnell und ohne Erreichen eines kleinen Reibkoeffizienten.

Zuletzt wurde die Korrelation aus Abbildung 60 zum Einstellen der Schichthärte in einer Sacklochhohlkathode für den Spannungsbereich $[U_{\text{ref.}} \cdot U_{\text{ref.}} + 40\text{V}]$ konkretisiert. Durch Aufteilen der Messdaten nach der Spannung U wurde zunächst eine Abhängigkeit der Schichtrate r_{DLC} von sowohl dem Faktor ζ als auch von der Spannung abgeschätzt. Diese Abschätzung gilt für den Spannungsbereich $[U_{\text{ref.}} \cdot U_{\text{ref.}} + 40\text{V}]$ und lautet:

$$r_{\text{DLC}} = (0,05U - 8,5) - \frac{1}{(-0,0067U + 2,6) \cdot \left(100\zeta - \frac{U}{1000} + 0,4\right)} - (\ln(\zeta) + 4,6) \cdot \left(\frac{U}{100} - 1,7\right) \quad (80)$$

Dabei werden die Spannung U in [V] und ζ in $[\text{hPa}/\text{mm}^{3/2}]$ vorgegeben und r_{DLC} in $[\mu\text{m}/\text{min}]$ erhalten.

Des Weiteren kann aus Abbildung 60 folgende näherungsweise Abhängigkeit zwischen der Schichthärte und der Schichtrate abgeleitet werden:

$$HUpl = 0,65 \left[\frac{\text{min} \cdot \text{hPa}^{0,42} / \text{mm}^{1,63}}{\zeta \left[\text{hPa} / \text{mm}^{3/2} \right]} \right]^{-0,42} \cdot r_{\text{DLC}[\mu\text{m}/\text{min}]} \quad (81)$$

Zur Verifikation stellt Abbildung 62 jeweils die erzeugten und die mit Gleichung 80 und Gleichung 81 errechneten Werte für die Schichtrate und die Schichthärte gegenüber.

Ein linearer Fit soll den Trend der Übereinstimmung verdeutlichen. Man erkennt, dass die Übereinstimmung recht gut ist, da der lineare Fit annähernd die Steigung 1 hat, auch wenn der Genauigkeitsfaktor mit den Messwerten sehr schlecht ist. Die als Fehlerbalken dargestellte Fehlerfortpflanzungsrechnung wurde mit den folgenden festen Messfehlern durchgeführt:

$$\Delta U = 2\text{V}, \quad (82)$$

$$\Delta \dot{V}_{\text{Ar}} = 2\text{sccm}, \quad (83)$$

$$\Delta \dot{V}_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,2\text{sccm}, \quad (84)$$

$$\Delta z_{\text{K}} = 0,5\text{mm}, \quad (85)$$

$$\Delta HUpl = 0,18 \cdot \overline{HUpl}, \quad (86)$$

$$\Delta r_{\text{DLC}} = 0,15 \cdot \overline{r_{\text{DLC}}}. \quad (87)$$

Dabei sind die Messfehler ΔU bis $\Delta V_{\text{C}_2\text{H}_2}$ Fehler der Regeeinheiten. Δz_{K} ist ein abgeschätzter Wert, da z_{K} manuell justiert wird. Die Faktoren für $\Delta HUpl$ und Δr_{DLC} sind die Standardabweichungen der Messungen.

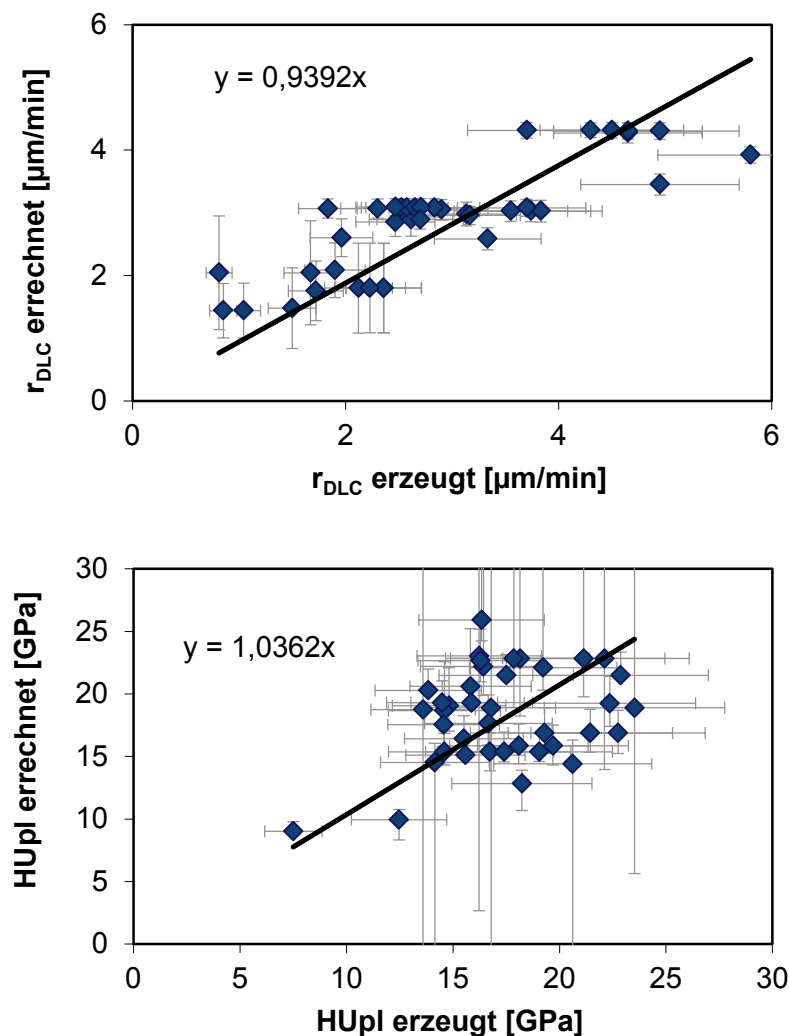


Abbildung 62: Gegenüberstellung jeweils von erzeugter und errechneter Schichtrate (oben) und Schichthärte (unten) mit Fehlerbalken und linearem Fit.

4.3.3.4 **Schlussfolgerungen**

Die axiale Ausdehnung der abgeschiedenen Schicht im Sackloch ist stark abhängig von der Kapillarenposition z_K und dem Volumenstrom $\dot{V}_{\text{C}_2\text{H}_2}$ sowie mäßig abhängig von dem Volumenstrom \dot{V}_{Ar} und der Spannung U .

Die Schichtrate und die Schichthärte sind auf komplexe Weise abhängig vor allem von Druck und Acetylen-Volumenstrom aber ebenso von dem Beschichtungsvolumen vor der Kapillare. Bei moderaten bis hohen Schichtraten verhält sich die Härte antiproportional zur Schichtrate; bei extrem geringen Schichtraten eher proportional.

Die Lebensdauer der Schicht ist nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, proportional zur Schichthärte, da sich durch den Hohlkathodenmodus die Schicht selbst bei geringem Acetylen-Volumenstrom sehr schnell im Vergleich zu üblichen DLC-Prozessen aufbaut und die Relaxationsphase gestört wird. Dies führt zu hohen Eigenspannungen instabiler Bindungen.

Die Bedingungen des Hohlkathodenentladungs-Modus führen dazu, dass Parameter nur in bestimmten Intervallen vorgegeben werden können, welches wiederum von den weiteren Parametern abhängt. Die Vergleichbarkeit zwischen Parameterreihen ist daher teilweise nicht oder nur bedingt möglich. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 am Ende zusammengefasst, können die Hohlkathodenbedingungen und die Bedingungen für gutes Schichtwachstum gegeneinander wirken, wodurch Kompromisse eingegangen werden müssen.

Es wurden verschiedene Beschichtungsmodi definiert, die zu verschiedenartigen Werten von Schichthärte pro Schichtrate führen.

Es konnte im Spannungsintervall $[U_{\text{ref.}}..U_{\text{ref.}}+40\text{V}]$ eine Korrelation für die Härte in dem geeigneten Beschichtungsmodus 2 in Abhängigkeit von dem eingeführten Faktor ζ definiert werden. In diesem ist sowohl eine gute Härte als auch eine gute Lebensdauer möglich.

5 Serientaugliches Anlagenkonzept

5.1 Konzeptionelle Überlegungen

DLC-Schichten werden üblicherweise in einem Prozess, in dem eine Vielzahl von zu beschichtenden Teilen gleichzeitig behandelt wird (Batchprozess), hergestellt. Dies ist wirtschaftlich sinnvoll, da der Prozess in einem Vakuum stattfindet, wodurch ein Teiledurchlauf schwer zu realisieren ist. Das Batchverfahren ist auch für den hier untersuchten Beschichtungsprozess sinnvoll, wobei man sich auch Lösungen vorstellen kann, in denen jedes zu beschichtende Sackloch einzeln beschichtet wird; beispielsweise mit Hilfe einer aufgesetzten Miniatur-Vakuumkammer. Dieses Konzept wurde nicht auf Machbarkeit untersucht. Es ist naheliegender, zunächst die Beschichtung von Sackloch-Hohlkathoden in einem Batchprozess zu untersuchen, da diese konstruktiv und regeltechnisch einfach sind.

Um parallel geschaltete Hohlkathodenentladungen störfrei zu realisieren, müssen folgende Punkte beachtet werden:

- Schmutzfreiheit der Sackloch-Innenflächen → Vorreinigung
- Gewährleistung von Kontaminationsfreiheit der Sackloch-Innenflächen nach der Vorreinigung
- Gewährleistung konstanter Temperaturen der Sackloch-Hohlkathoden zum Prozessstart
- Gleiches Strömungsfeld und elektrisches Feld in den Sackloch-Hohlkathoden,
- Keine gegenseitige Strömungsbeeinflussung benachbarter Sackloch-Hohlkathoden
- Keine gegenseitige elektrische Beeinflussung benachbarter Sackloch-Hohlkathoden
- Exakte Ausrichtung der Sackloch-Hohlkathoden und Kapillaren zueinander
- In-Line Überwachung jeder einzelnen Sackloch-Hohlkathode
- Identifizierung von Sackloch-Hohlkathoden mit Sollwert-Abweichung

Eine schmutzfreie Innenfläche der Sackloch-Hohlkathode ist notwendig. Verunreinigungen verändern den Plasmazustand des Ätzschrittes (Veränderung des Plasmawiderstands durch Fremdmoleküle). Selbst wenn der Ätzschritt ausreicht, die Verunreinigung zu entfernen, kann nicht gewährleistet werden, dass der Oberflächenzustand der Innenkontur dem Sollzustand entspricht.

Es muss darauf geachtet werden, dass nach der Reinigung bis zum Prozessende keine Kontaminationspartikel in die Sackloch-Hohlkathode eindringen können. Wichtig ist, dass keine abgelagerten Schichtrückstände auf Kammerwänden und Kapillaren aus vorhergehenden Prozessen auf die Innenkonturen gelangen. Dabei ist speziell die Kapillare kritisch, da diese zentrisch in der Sackloch-Hohlkathode platziert ist. Die Kapillaren nach jedem Prozess zu wechseln, wäre ein kosten- und zeitintensiver Vorgang. Die einfachste Möglichkeit wäre eine senkrechte Platzierung der Kapillaren und Sackloch-Hohlkathoden, so dass die Öffnungen der Sackloch-Hohlkathoden jeweils nach unten zeigen.

Die Temperatur der Sackloch-Hohlkathode beeinflusst die Plasmaeigenschaften (vgl. Kapitel 2.2.1). Eine höhere Temperatur führt zu anderen Plasmaeigenschaften und zu höheren Emissionen aus der Oberfläche. Um definierte Plasmazustände beizubehalten, muss die Temperatur zu Beginn eines jeden Prozesses gleich sein.

Bei der Konstruktion der Gaszuführungen und der elektrischen Verbindung ist auf Homogenität bezüglich der Verteilung zwischen den Sackloch-Hohlkathoden zu achten. Die Spannungsverteilung wäre dabei sehr einfach zu bewerkstelligen, indem die Sackloch-Hohlkathoden über eine einzelne Elektrode miteinander verknüpft sind (siehe Abbildung 63). Ist jedoch gefordert, die Entladungsströme in jeder einzelnen Sackloch-Hohlkathode zu überwachen, müssen die Quellen einzeln mit Leistung versorgt werden. Dies wäre der Fall, wenn eine optische In-Line Überwachung der einzelnen Plasmen nicht ausreichen würde.

Die homogene Gasverteilung des Gases oder Gasgemisches in die einzelnen Sackloch-Hohlkathoden ist dagegen eine Herausforderung. Es gibt hierfür zwar Lösungen, doch wird dies als die kritische Bereitstellungsgröße gesehen, wodurch eine In-Line-Überwachung der Plasmazustände jeder einzelnen Quelle unabdingbar wird.

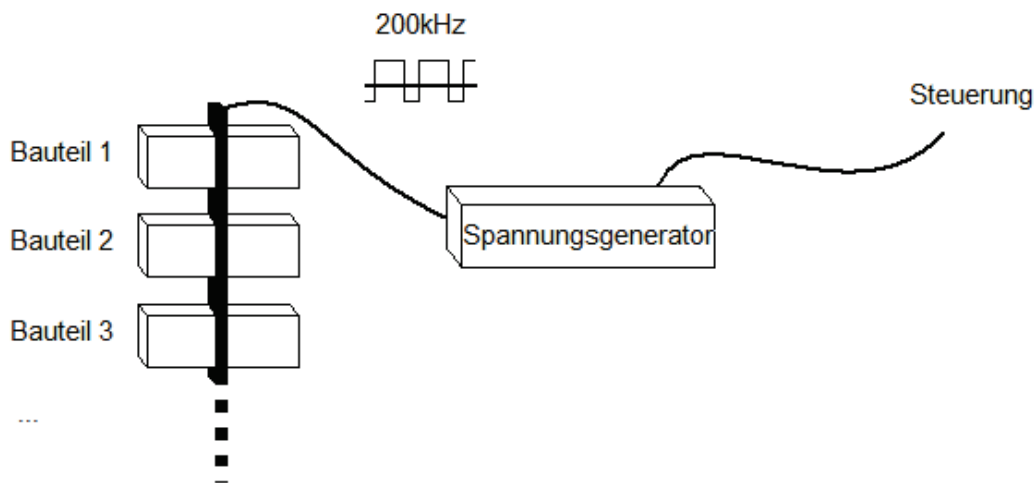


Abbildung 63: Schema homogener Spannungsverteilung auf die einzelnen Sackloch-Hohlkathoden über eine Elektrode.

Eine gegenseitige Strömungsbeeinflussung der Sackloch-Hohlkathoden könnte entstehen, wenn die Austrittsströmungen der einzelnen Sackloch-Hohlkathoden miteinander interagieren. Ob eine derartige Strömungsbeeinflussung überhaupt störend auf den Zustand in den Sackloch-Hohlkathoden ist, sollte vorher untersucht werden. Sie wäre störend, wenn sich der Druck entlang der Kapillare oder sogar im Druckbereich vor der Kapillare anders einstellt als hier beschrieben. Besonders während des Ätzschrittes, bei dem die Kapillare außerhalb des Sacklochs platziert ist, könnte sich der Druck im Sackloch anders einstellen, wenn die Sacklöcher dicht beieinander sitzen.

Mit einigem Aufwand könnte man die Beeinflussung akzeptieren, indem man simulativ die Strömungsfelder und die sich einstellenden Drücke definiert und den Prozess entsprechend anpasst.

Die mögliche Wechselwirkung der elektrischen Felder wurde bereits in Kapitel 2.2.3 erläutert. Der Skin-Effekt wurde dort quantitativ untersucht. Demnach ist eine Beeinflussung eines elektrischen Nachbarfeldes auf das von Edelstahl umschlossene Plasma nicht gegeben. Das benachbarte elektrische Feld dringt einige μm in die Oberfläche der Außenkontur der Sackloch-Hohlkathode ein, dringt damit also nicht bis zum Plasma vor.

Die exakte Ausrichtung aller Sackloch-Hohlkathoden und Kapillaren muss durch geringe Fertigungstoleranzen gegeben werden. Dabei ist es vor allem bedeutsam, die auswechselbaren Kapillaren derart zu fixieren, dass sie eine möglichst geringe Winkelabweichung aufweisen.

5.2 Prozessüberwachung

Die In-Line Überwachung ist zwingend erforderlich. Dabei ist die Überwachung des Plasmazustandes in den Sackloch-Hohlkathoden recht komplex und wird am besten optisch realisiert. Zwei Methoden wurden untersucht, die optische Emissionsspektroskopie und die Überwachung mit einem Farbsensor (vgl. Kapitel 3.1.2.1)

5.2.1 Optische Emissionsspektroskopie

Die Auswertung der Spektren führte zu folgenden Ergebnissen:

- Die Entladungsmodi Glimmentladung und Hohlkathodenentladung konnten eindeutig unterschieden werden (siehe Abbildung 64). Die Intensität der Hohlkathodenentladung überstrahlt die Glimmentladung um ein Vielfaches und dies im gesamten Spektralbereich. Sichtbar sind vor allem im Hohlkathodenmodus ausgeprägte Argon-Emissionslinien ($\lambda > 650 \text{ nm}$) sowie Eisen- und Chrom-Emissionslinien ($\lambda < 550 \text{ nm}$). Folglich kann man sagen, dass die Lichtintensität des Plasmas ein Merkmal für die Plasmadichte ist, was für die Deutung der Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen in Kapitel 4.2.4 essentiell ist.
- Die Spektren der Kapillarenpositionen $z_K = -3 \text{ mm}$ und $z_K = 10 \text{ mm}$ im Ätzschritt unterscheiden sich stark in ihrer Intensität. Die unterschiedliche Plasmadichte durch den Druckunterschied in der Sackloch-Hohlkathode wurde bereits in Kapitel 4.2 erläutert. Ebenso unterscheidet sich die Ausprägung der Intensitäten der Emissionslinien im Ätzschritt bei Veränderung der Stromstärke.
- Der Prozessschritt Ätzen und die reaktiven Schritte unterscheiden sich ebenfalls eindeutig (Abbildung 65). Die reaktiven Prozessschritte Haftung und Funktion unterscheiden sich im Gegensatz dazu jedoch nicht. In den reaktiven Schritten kommen im niedrigeren Wellenlängenbereich ausgeprägte C_2 -Swan Molekülbanden hinzu, während die Chrom- und Eisen-Emissionslinien an Intensität verlieren (Abbildung 66) ebenso wie die Argon-Emissionslinien im oberen Wellenlängenbereich des Spektrums (Abbildung 65).

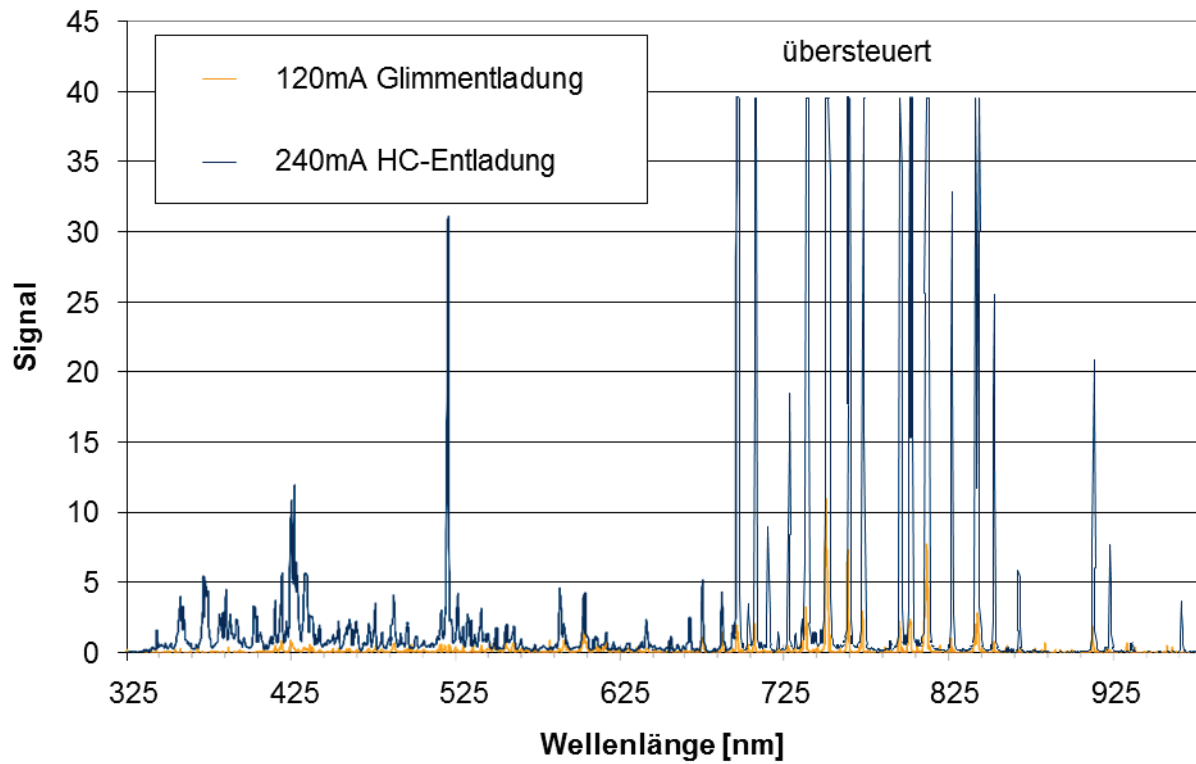


Abbildung 64: Übersichtsspektren der Entladungsmodi Glimmen und Hohlkathode [96].

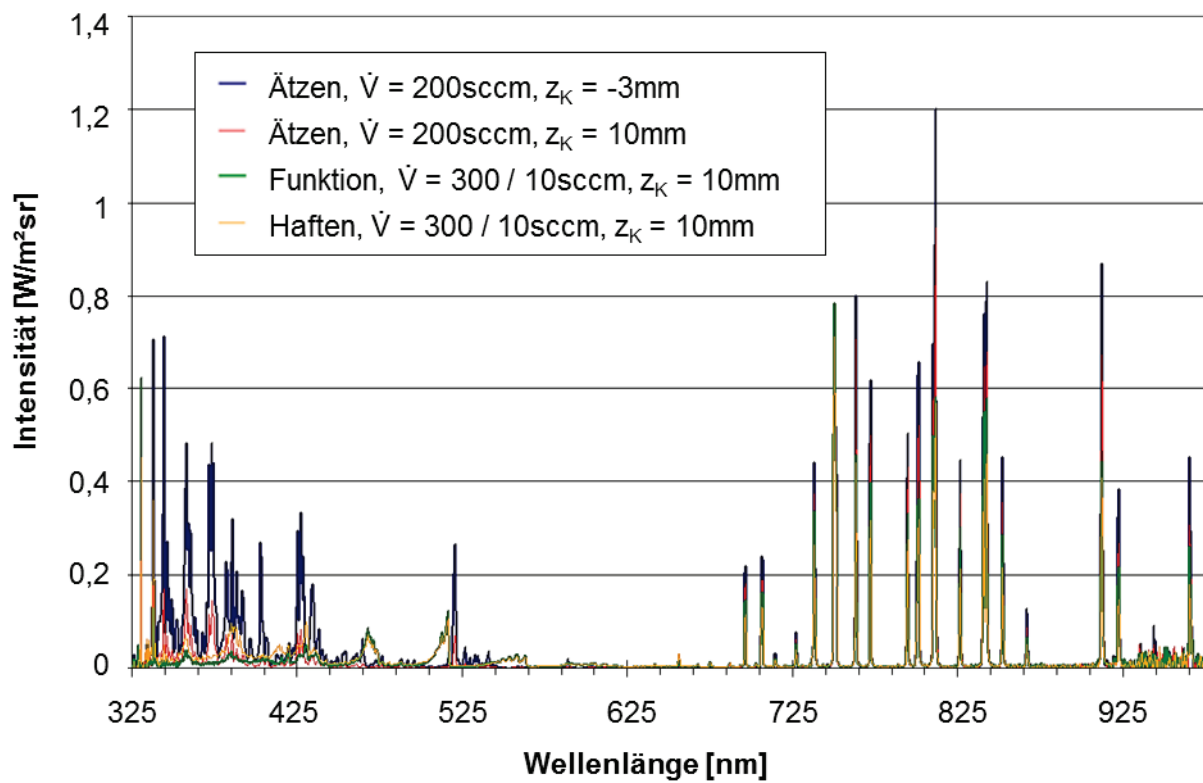


Abbildung 65: Übersichtsspektren der verschiedenen Prozessschritte bei einer Belichtungszeit von 20 ms und einer Stromstärke von 360 mA.

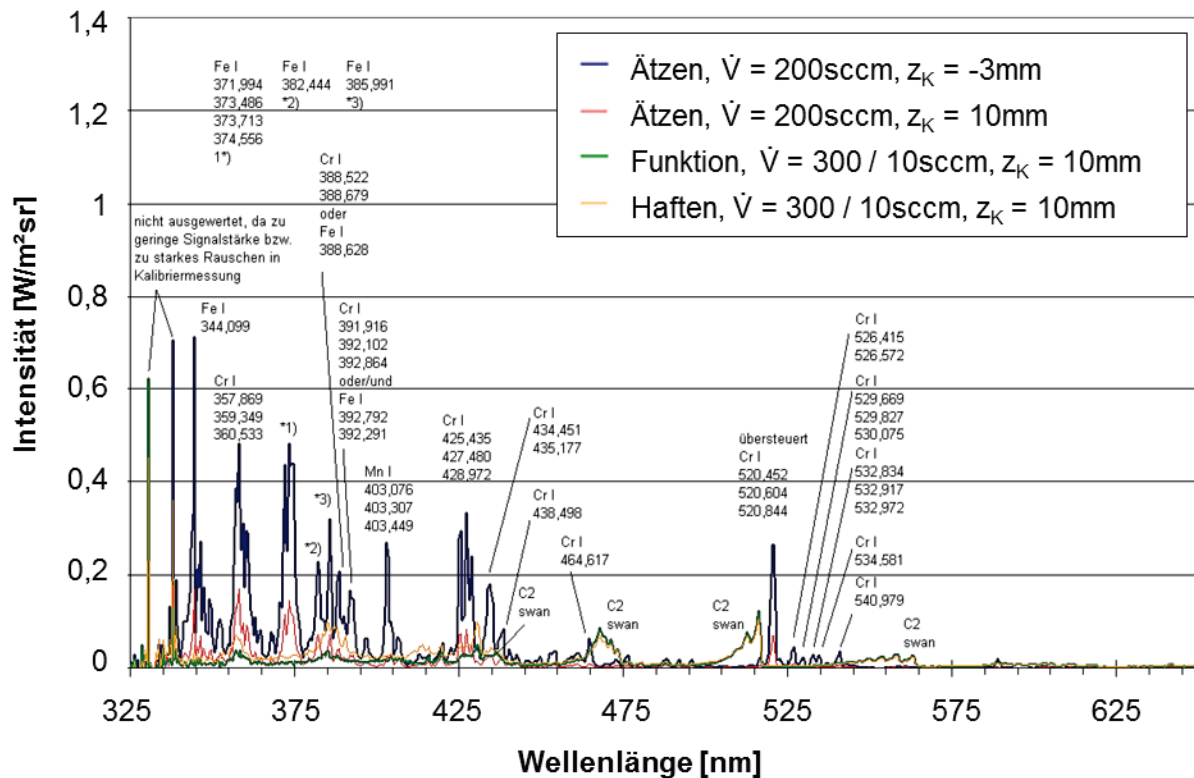


Abbildung 66: Ausschnitt des unteren Wellenlängenbereichs von Abbildung 65 mit Spezies-Identifikation [96].

Nach Analyse der Spektren kann festgehalten werden, dass eine optische In-Line-Überwachung möglich ist. Mit Hilfe eines Spektrometers könnte der Prozess überwacht werden. Doch bei parallel zu überwachenden Plasmen stellt sich die Frage der Praktikabilität, da jedes Plasma ein Spektrometer benötigen würde.

Die verschiedenen Intensitäten der Argon-Emissionslinien geben eine erste Möglichkeit zur Plasmazustands-Identifikation. Die ausgeprägten C_2 -swan Molekülbanden in den reaktiven Schritten geben eine zusätzliche Möglichkeit der Überwachung des Reaktivplasmas. Dass die beiden Reaktionsschritte Haften und Funktion nicht auseinandergelassen werden können, ist keine Einschränkung, da sich die beiden Schritte zeitlich gegenseitig ausschließen.

5.2.2 Farbsensor-Überwachung

Der Farbsensor konnte schwer zwischen Ätzen und reaktivem Schritt unterscheiden. Die Kontrollleuchten der reaktiven Schritte leuchteten nach Start des reaktiven Plasmas meist verzögert auf, während die Kontrollleuchte des Ätzschrittes meistens weiterleuchtete. Zeitweise flackerten die Kontrollleuchten lediglich auf. Der Farbsensor hatte folglich eine Unsicherheit vermutlich in erster Linie deshalb, weil die Farbspektren nicht gänzlich durch unterschiedliche Wellenlängen unterscheidbar sind, wie es für Farbsensoren eigentlich vorausgesetzt wird.

Zudem betrug die spektrale Empfindlichkeit 400 nm bis 700 nm. Dies bedeutet, dass die C_2 -swan Molekülbanden und ein paar Chrom-Emissionslinien zwar ganz gut

abgedeckt werden, jedoch die Argon-Emissionslinien nicht. Mit 700 nm sind lediglich die ersten zwei gering ausgeprägten Argon-Emissionslinien beobachtbar.

Die praktische Qualifizierung einer optischen Überwachung sollte jedoch ausreichend bestätigt sein, vor allem in Kombination mit der spektroskopischen Untersuchung. Handelsübliche Farbsensoren, wie der verwendete Typ, scheinen jedoch ungeeignet zu sein.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, diamantartige Kohlenstoffschichten in einer schmalen Sacklochgeometrie abzuscheiden. Dazu wurden zunächst Grundlagenuntersuchungen zur Hohlkathodenentladung in einem Sackloch durchgeführt. DSMC-Simulationen ergänzten die Datenbasis der Experimente und das Sackloch-Hohlkathodenplasma wurde umfangreich charakterisiert.

Im Anschluss wurde ein Beschichtungsprozess erfolgreich entwickelt. Dieser wurde ebenfalls umfangreich charakterisiert. Im Hinblick auf einen kommerziellen Herstellungsprozess wurden Skalierungseigenschaften identifiziert und ein grobes Anlagenkonzept beschrieben.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Hohlkathodenentladung wurde dem Sackloch Argon an verschiedenen Positionen entlang der Sackloch-Achse zugeführt und mit Variation von Strömungs- und Stromparametern Hohlkathodenentladungen erzeugt. Zündeigenschaften und Strom-Spannungs-Charakteristiken wurden dokumentiert. Eine Deutung dieser Ergebnisse war größtenteils erst durch weitere Analysen möglich. Diese waren die Anfertigung von Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen, Auswertung von Druckprofilen entlang den Wänden, welche simulativ erzeugt werden konnten, und Anwendung des Paschengesetzes.

Es wurde ein Partikelsimulationsverfahren gewählt. Die Einlassbedingungen wurden unter bestimmten Annahmen berechnet. Dazu wurde die Datenbasis durch Näherungsmessungen der Gastemperatur des Plasmas gestützt. Eine Verifikation der Simulationen erfolgte zum einen indem diverse Plausibilitätsprüfungen durchgeführt wurden und zum anderen über Druckmessungen mit Hilfe eines Miniatur-Drucksensors am Sackloch-Ende. Die simulativen Ergebnisse stimmten, unter Berücksichtigung der getroffenen Vereinfachungen der Simulationen, mit dem gemessenen Druck am Ende der Sackloch-Hohlkathode relativ gut überein. Die maximale Abweichung betrug etwa 20 %. Die Simulationen lieferten dabei systematisch niedrigere Werte, was sowohl auf einen systematischen Fehler in den Temperaturmessungen als auch auf einen systematischen Fehler in den Simulationen zurückzuführen ist.

Durch die Simulationen wurde ersichtlich, dass sich je nach Kapillarenposition verschiedene Strömungs- und Druckbereiche innerhalb der Sackloch-Hohlkathode ausbilden. Ist die Kapillare derart platziert, dass sich ihr Ende tief in der Sackloch-Hohlkathode befindet, ergeben sich drei Strömungs- und Druckbereiche. Vor der Kapillare befindet sich ein Bereich der Stauströmung, eine größtenteils diffuse Strömungssituation mit hohem Druck und Teilchengeschwindigkeiten von etwa Null. Es ergibt sich ein leichtes Druckgefälle in Richtung der Stirnfläche. Entlang der Kapillare strömt das Gas bzw. Plasma in Richtung Vakuumkammer aus. Dabei ist der Druck sehr viel niedriger als im Stauströmungsbereich. Die Teilchen werden auf Schallgeschwindigkeit beschleunigt und treten mit Überschall in die Vakuumkammer

ein. Der geringste Druck ist am Sackloch-Austrittsquerschnitt zu finden, der höchste etwa 2 mm vor der Kapillare.

Es wurde festgehalten, dass das Paschengesetz $U = f(p \cdot d)$ nur lokal ansetzbar ist, da der Druck lokal variiert während der Durchmesser gleich bleibt. Der Bezug zum Paschengesetz wurde daher phänomenologisch unter Berücksichtigung der drei Druckbereiche untersucht und eine qualitative Erklärung der Zündspannungskurven und weiterer beobachteter Effekte erreicht. So konnte zusammen mit den Hochgeschwindigkeits-Aufnahmen, die durch eine spezielle Halterkonstruktion die Entladung im Sackloch beobachten konnten, der Effekt der alternierenden Entladungsorte beschrieben werden. Demnach kommt es vor, dass der Hohlkathoden-Modus in einem Teil der Sackloch-Hohlkathode erreicht ist, in einem anderen aber nicht oder die Entladung weniger intensiv ist.

Es wurden weitere Abmaße der Sackloch-Hohlkathode und Kapillarenabmaße simuliert, um das Strömungsverhalten bei anderen Durchmesserhältnissen zu analysieren. Dies gab Aufschluss über die strömungsbezogene Skalierbarkeit. Besonders wichtig ist die Erfüllung der Ähnlichkeitsgesetze von Plasmen, wobei eine der gängigsten Größen dabei das reduzierte Feld E/p oder auch $U/(p \cdot d)$ ist. Daher war es essentiell zu wissen, wie sich der Druck im Hauptvolumen vor der Kapillare einstellt. Dieser ist potentiell abhängig von der Austrittsfläche. Eine Funktionsgleichung dazu wurde aufgestellt.

Nachdem die Hohlkathodenentladung im Sackloch charakterisiert war, wurde ein Prozess untersucht, mit Hilfe dessen DLC-Schichten, genauer amorphe, hydrogenisierte Kohlenstoffschichten, angemessener Qualität abgeschieden werden können.

Zunächst wurde der Ätzschritt eingestellt. Dazu wurden Tantaloxid-Plättchen anstelle der Prüfplatte eingesetzt, um die qualitative Ätzwirkung des Plasmas zu untersuchen. Es ergab sich, dass der Ätzschritt mit einer Kapillarenposition außerhalb der Sackloch-Hohlkathode stattfinden muss, damit die Äztiefe homogen entlang der Achse ist. Dies liegt daran, dass bei dieser Position keine unterschiedlichen Druckbereiche und nur ein geringer Druckgradient im Inneren der Sackloch-Hohlkathode herrschen, wie die Ergebnisse der Charakterisierung des HC-Modus zuvor zeigten.

Der Haftschrift und auch der Funktionsschrift müssen dagegen mit tief platzierter Kapillare stattfinden, damit die reaktiven Partikel bis an das Ende der Sackloch-Hohlkathode vordringen können und sich eine Schicht homogen entlang der Achse abscheiden kann. Die Reaktivgase des PACVD-Prozesses waren Tetramethylsilan und Acetylen.

Die Einstellung der Funktionsschichtparameter war eine Herausforderung. Das Schichtwachstum, die Schichthärte und die Lebensdauer wurden auf Parameterabhängigkeiten untersucht. Es ergaben sich keine üblichen Abhängigkeiten, wie beispielsweise die Abhängigkeit der Schichthärte von der Spannung. Der vorliegende Beschichtungsprozess ist mehrdimensional und abhängig von den Parameterintervallen, die die Grenzen einer stabilen Hohlkathodenentladung definieren.

Es wurde eine Abhängigkeit gefunden und eine Korrelation dazu definiert zwischen dem erstmalig betrachteten Faktor Härte pro Wachstumsrate H_{Up}/r_{DLC} und dem neu definierten Faktor ζ , welcher stark von der Acetylenkonzentration, dem Druck und ein wenig von der Kapillarenposition abhängt. In das Diagramm wurden zusätzlich Testergebnisse von Schwingverschleiß-Lebensdauertests integriert. Dabei wurden zwei wichtige Schlussfolgerungen getroffen:

- Es gibt Schwingverschleiß-Parameter (Normalkraft und Frequenz), welche optimale Bedingungen zwischen den Reibpartnern DLC-Schicht und Metallkugel liefern, so dass die induzierte Temperatur nicht so hoch ist, dass sie die Schicht zerstört, aber dass die induzierte Temperatur ausreicht, damit die Regraphitisierung der Schicht beginnt und als Folge dessen eine Schmierung durch Graphitstaub stattfindet. Dies führt zu einer Verschleißverringerung.
- Es existieren verschiedene Beschichtungsmodi. Parameter, die einen großen Wert von ζ erzeugen, führen zu hohen Raten und geringen Härten. Im Extremfall wird nur Staub abgeschieden. Parameter, die einen kleinen Wert von ζ erzeugen, führen zu geringen Raten und hohen Härten. Jedoch ist der Schichtaufbau durch den Hohlkathodenmodus im Vergleich zu üblichen Abscheideprozessen immer noch sehr hoch. Die Schichteigen-
spannungen sind hoch und die Bindungen instabil, da die Relaxationsphase der Schicht gestört wird. Als Folge dessen ist die Lebensdauer dieser Schichten nicht gut. Die beste Lebensdauer wird erreicht bei Parametersets mit moderatem ζ , welches zu niedrigen bis hohen Raten bei mittleren bis hohen Härten führt.

Eine weitere Abhängigkeit wurde gefunden zwischen der Schichtrate, der Spannung und dem Faktor ζ . Es wurde eine Funktionsgleichung definiert, um die Härte mit Hilfe bekannter Parameter einzustellen.

Zuletzt wurde auf die konzeptionellen Voraussetzungen zur Umsetzung der Ergebnisse in einen Serienprozess eingegangen. In diesem Rahmen wurden die durchgeführten Studien zur optischen Prozessüberwachung diskutiert. Es wurden spektroskopische Untersuchungen der verschiedenen Entladungsmodi und Prozessschritte durchgeführt. Demnach ist eine optische Prozessüberwachung möglich. Ein Farbsensor wurde zusätzlich getestet, erwies sich jedoch als nicht zufriedenstellend geeignet für die optische Prozessüberwachung des Austrittsplasmas der Sackloch-Hohlkathode.

Literaturverzeichnis

- [1] Herdrich G, Fertig M, Löhle S 2009 Experimental Simulation of High Enthalpy Planetary Entries *The Open Plasma Physics Journal* **2** 150
- [2] Herdrich G, Marynowski Th, Dropmann M, Fasoulas S 2012 Mars and Venus Entry Simulation Capabilities of IRS Plasma Wind Tunnel PWK3 *Applied Physics Research* **4** 1
- [3] Dropmann M, Herdrich G, Laufer R, Puckert D, Fulge H, Fasoulas S, Schmoke J, Cook M, Hyde T W 2013 A New Inductively Driven Plasma Generator (IPG6)—Setup and Initial Experiments *Plasma Science, IEEE Transactions on Plasma Science* **41** 4
- [4] Herdrich G, Bauder U, Boxberger A, Gabrielli R A, Lau M, Petkow D, Pfeiffer M, Syring C, Fasoulas S 2013 Advanced plasma (propulsion) concepts at IRS *Vacuum Journal* **88** 36
- [5] Robertson J 2002 Diamond-like amorphous carbon *Materials Science and Engineering* **R37** 129
- [6] Bárdoš L, Baránková H, Berg S 1997 Thin film processing by radio frequency hollow cathodes *Surface and Coatings Technology* **97** 723
- [7] Kolobov V I, Tsendin L D 1995 Analytic model of the hollow cathode effect *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 551
- [8] Sturges D J, Oskam H J 1967 A qualitative theory of the medium pressure hollow cathode effect *Physica* **37** 457
- [9] Wachtendorf C 2009 *Entwicklung einer Plasmaquelle zur lokalen Beschichtung von Innen- und Außenflächen und deren experimentelle und numerische Charakterisierung* Dissertation Ruhr-Universität Bochum (Der Andere Verlag)
- [10] Sleziona C 2003 *Plasmaströmungen für Raumfahrtanwendungen* Manuskript zur Vorlesung Universität Stuttgart
- [11] Zohm H 2010 *Plasmaphysik* Vorlesungsskript LMU München
- [12] Herdrich G H 2011 *Raumfahrtrelevante Plasmen und deren anwendungsbezogene Klassifizierung* Habilitationsschrift Universität Stuttgart
- [13] von Engel A 1965 *Ionized gases* (AIP Press)
- [14] Chen F F 1985 *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion Vol. 1: Plasma Physics* (Plenum Press)
- [15] Howatson A M 1965 *An introduction to gas discharges* (Pergamon Press)
- [16] Lieberman M A, Lichtenberg A J 1994 *Principles of Plasma Discharges* (Wiley)
- [17] Meichsner J, Schmidt M, Schneider R, Wagner H E 2013 *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics* (CRC Press)
- [18] Townsend J S 1915 *Electricity in Gases* (Clarendon Press)
- [19] Druyvesteyn M J, Penning F M 1940 The Mechanism of Electrical Discharges in Gases of Low Pressure *Rev. Mod. Phys.* **12** 87
- [20] Phelps A V, Petrović Z L 1999 Cold-cathode discharge and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electrons *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** R2
- [21] Paschen F 1889 Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz *Ann. Physik* **273** 69
- [22] Biehler S 1991 *Theorie der Randschicht eines schwach ionisierten Hochfrequenz-Plasmas* Dissertation Ruhr-Universität Bochum
- [23] Surendra M, Graves D B 1991 Capacitively coupled glow discharges at frequencies above 13.56 MHz *Appl. Phys. Lett.* **59** 2091

-
- [24] Mutsukura N, Kobayashi K, Machi Y 1990 Plasma sheath thickness in radio-frequency discharges *J. Appl. Phys.* **68** 2657
- [25] Chan C, Jin Z-J, Whitaker C 1987 Parametric investigation of the sheath potential in a low-frequency rf discharge *J. Appl. Phys.* **62** 1633
- [26] Söderström D, Baránková H and Bárdoš L 2008 Time evolution of the space-charge sheath in an rf hollow cathode *Journal of Physics: Conference Series* **100** 062020
- [27] Spindler S 2002 *Untersuchung eines induktiv angeregten Hochfrequenz-Plasmastrahls und seine Qualifizierung für die Kohlenstoffbeschichtung* Dissertation der Ruhr-Universität Bochum (Robert Bosch GmbH Schriftenreihe)
- [28] Boulos M I, Fauchais P, Pfender E 1994 *Thermal Plasmas, Fundamentals and Applications Vol. 1* (Plenum Press)
- [29] Sturges D J, Oskam H J 1964 Studies of the properties of the hollow cathode glow discharge in Helium and Neon *J. Appl. Phys.* **35** 10
- [30] Allis W P 1957 Proc. 3rd Intern. Conf. Ionization Phenomena Gases 50
- [31] White A D New hollow cathode glow discharge 1959 *J. Appl. Phys.* **30** 711
- [32] Osmokrović P, Živić T, Lončar B, Vasić A 2006 The validity of the general similarity law for electrical breakdown of gases *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** 703
- [33] Bleakny W 1930 Ionization Potentials and Probabilities for the Formation of Multiply Charged Ions in Helium, Neon and Argon *Physical Review* **36** 1303
- [34] Phelps A V, Petrović Z L, Jelenković 1993 Oscillations of low-current electrical discharges between parallel-plane electrodes *Physical Review E* **47** 2825
- [35] Herdrich G 2004 *Aufbau, Qualifikation und Charakterisierung einer induktiv beheizten Plasmawindkanalanlage zur Simulation atmosphärischer Eintrittsmanöver* Dissertation Universität Stuttgart (Shaker Verlag GmbH)
- [36] Vahedi V, DiPeso G, Birdsall C K, Lieberman M A, Rognlien T D 1993 Capacitive RF discharges modelled by particle-in-cell Monte Carlo simulation. I. Analysis of numerical techniques *Plasma Sources Sci. Technol.* **2** 261
- [37] Tipler P A 2000 *Physik* (Spektrum Akademischer Verlag)
- [38] DeBroglie L 1939 *Licht und Materie* (Coverts Verlag GmbH)
- [39] Ramsauer C, Kollath R 1929 Über den Wirkungsquerschnitt der schweren Edelgase gegenüber Elektronen unterhalb 1 Volt *Naturwissenschaften* **17** 671
- [40] Frohn A 1998 *Einführung in die Technische Thermodynamik* 3. Auflage (Verlag Konrad Wittwer)
- [41] Petkow D, Fertig M, Herdrich G, Auweter-Kurtz M 2008 A particle code for plasma technological applications *Original Research Article Vacuum* **83** 11
- [42] Laux M 1996 *Direkte Simulation verdünnter, reagierender Strömungen* Dissertation Universität Stuttgart
- [43] Bird G A 1994 *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows* (Clarendon Press)
- [44] Bird G A 1985 Low Density Aerothermodynamics *AIAA Journal* **85**-0994 10
- [45] Little P F, von Engel A 1954 The Hollow-Cathode Effect and the Theory of Glow Discharges *Proc R. Soc. Lond. A* **224** 209
- [46] Güntherschulze A 1930 Glimmentladung an Hohlkathoden *Z. Tech. Phys.* **11** 49
- [47] Lidsky L M, Rothleder S D, Rose D J, Yoshikawa S, Michelson C, Mackin R J 1962 Highly Ionized Hollow Cathode Discharge *Journal of Applied Physics* **33** 8
- [48] Sturges D J, Oskam H J 1967 A qualitative theory of the medium pressure hollow cathode effect *Physica* **37** 457

- [49] Auday G, Guillot P, Galy J, Brunet H 1998 Experimental study of the effective secondary emission coefficient for rare gases and copper electrodes *J. Appl. Phys.* **83** 5917
- [50] Pejović M M, Ristić G S, Karamarković J P 2002 Electrical breakdown in low pressure gases *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** R91
- [51] Staack D, Farouk B, Gutsol A, Fridman A 2008 DC normal glow discharges in atmospheric pressure atomic and molecular gases *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 02513
- [52] Staack D, Farouk B, Gutsol A, Fridman A 2005 Characterization of a dc atmospheric pressure normal glow discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 700
- [53] Penning F M, Addink C C J 1934 The starting potential of the glow discharge in neon-argon mixtures between large parallel plates *Physica* **1** 1007
- [54] Druyvesteyn M J, Penning F M 1940 The Mechanism of Electrical Discharges in Gases of Low Pressure *Rev. Mod. Phys.* **12** 87
- [55] Lisovskiĭ V A, Yakovin S D, Yegorenkov V D 2000 Low-pressure gas breakdown in uniform dc electric field *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 2722
- [56] Lisovskiĭ V A, Yakovin S D 2000 A modified Paschen law for the initiation of a dc glow discharge in inert gases *Technical Physics* **45** 727
- [57] Pillow M E 1981 A critical review of spectral and related physical properties of the hollow cathode discharge *Spectrochim. Acta* **36B** 821
- [58] Bárdoš L 1996 Radio frequency hollow cathodes for the plasma processing technology *Surface and Coatings Technology* **86-87** 648
- [59] Bárdoš L, Nyberg T, Baránková H, Berg S 1994 Effect of the space charge sheath on properties of carbon and diamond films in the r.f. plasma jet *Diamond and related material* **3** 528
- [60] Bárdoš L, Dušek V 1988 High rate jet plasma-assisted chemical vapour deposition *Thin solid films* **158** 265
- [61] Bárdoš L, Berg S, Baránková H 1993 Radio frequency plasma jet applied to coating of internal walls of narrow tubes *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** 1486
- [62] Bárdoš L, Berg S 1992 Low pressure r.f. plasma jet—a new tool for surface processing *Surface and Coatings Technology* **54/55** 91
- [63] Mixon P D, Griffin S T, Williams J C 1993 Breakdown voltage scaling characteristics of an Argon hollow cathode discharge *Applied Spectroscopy* **47** 1567
- [64] Kolobov V I, Tsendin L D 1995 Analytic model of the hollow cathode effect *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 551
- [65] Pak H, Kushner M J 1992 Breakdown characteristics in nonplanar geometries and hollow cathode pseudospark switches *J. Appl. Phys.* **71** 94
- [66] Ledernez L, Olcaytug F, Yasuda H, Urban G 2009 A modification of Paschen law for Argon 29th ICPIG (Cancun, Mexico)
- [67] Mariotti D, Sankaran R M 2010 Microplasmas for nanomaterials synthesis *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 323001
- [68] Hourdakis E, Simonds B J, Zimmerman N M 2006 Submicron gap capacitor for measurement of breakdown voltage in air *Rev. Sci. Instrum.* **77** 034702
- [69] Greenan J, Mahony C M O, Mariotti D, Maguire P D Characterization of hollow cathode and parallel plate microplasmas: scaling and breakdown 2011 *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 025011
- [70] Smy P R, Clements R M 1981 Theory of the glow transition within a plasma sheath *J. Appl. Phys.* **52** 6576

- [71] Sismanoglu B N, Amorim J 2008 Microhollow cathode discharge and breakdown in micron separations *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **41** 165
- [72] Gomes M P, Sismanoglu B N, Amorim J 2009 Characterization of microhollow cathode discharges *Braz. J. Phys.* **39** 25
- [73] Aisenberg S, Chabot R 1971 Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon *J. Appl. Phys.* **42** 2953
- [74] Ronkainen H 2001 *Tribological properties of hydrogenated and hydrogen-free diamond-like carbon coatings* (Vtt Publications)
- [75] Donnet C, Erdemir A 2008 *Tribology of diamond-like carbon films* (Springer)
- [76] Koidl P, Oelhafen P 1987 *Amorphous hydrogenated carbon films* (Les Éditions de Physique)
- [77] Nyaiesh A R, Nowak W B 1983 Chemisorbed hydrogen on a-carbon films *J. Vac. Sci. Technol. A* **1** 308
- [78] Angus J C, Jansen F 1988 Dense "diamondlike" hydrocarbons as random covalent networks *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 1778
- [79] Groß A 2004 *Plasmaabscheidung von dotierten a-C:H-Schichten mit einem kombinierten Quellensystem aus induktiv gekoppeltem Plasmastrahl und Hochfrequenz-Hohlkathode* (Schriftenreihe Robert Bosch GmbH)
- [80] Lifshitz Y, Kasi S R, Rabalais J W, Eckstein W 1990 Subplantation model for film growth from hyperthermal species *Phys. Rev. B* **41** 10468
- [81] Fallon P J, Veerasamy V S, Davis C A, Robertson J, Amaratunga G A J, Milne W I, Koskinen J 1993 Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy *Phys. Rev. B* **48** 4777
- [82] Tsai H, Bogy D B 1987 Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** 3287
- [83] Robertson J 1994 The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C: H *Diamond Rel. Mater.* **3** 361
- [84] Grill A 1997 Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review *Surface and Coatings Technology* **94/95** 507
- [85] Liu Y, Erdemir A, Meletis E I 1996 An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings *Surface and Coatings Technology* **86/87** 564
- [86] Liu Y, Erdemir A, Meletis E I 1996 A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films *Surface and Coatings Technology* **82** 48
- [87] Liu Y, Erdemir A, Meletis E I 1997 Influence of environmental parameters on the frictional behavior of DLC coatings *Surface and Coatings Technology* **94/95** 463
- [88] Liu Y, Meletis E I 1997 Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear *Journal of Materials Science* **32** 3491
- [89] Stachowiak G W, Batchelor A W, 2005 *Engineering Tribology 3rd Edition* (Elsevier Inc.)
- [90] Zhou Z F, Li K Y, Bello I, Lee C S, Lee S T 2005 Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates Part 2. The analysis of wear mechanism *Wear* **258** 1589
- [91] Bayer R G 2004 *Mechanical wear prediction and prevention* (Routledge)
- [92] Lai K H, Chan C Y, Fung M K, Bello I, Lee C S, Lee S T 2001 Mechanical properties of DLC films prepared in acetylene and methane plasmas using electron cyclotron resonance microwave plasma chemical vapor deposition *Diamond Relat. Mater.* **10** 1862

- [93] Steiner L, Bouvier V, May U, Hegadekatte V, Huber N 2010 Modelling of unlubricated oscillating sliding wear of DLC-coatings considering surface topography, oxidation and graphitisation *Wear* **268** 1184
- [94] Steiner L, Bouvier V, May U, Huber N 2010 Simulation of friction and wear in DLC/steel contacts for different loading histories and geometries: Ball-on-plate configuration and piston–cylinder-contacts *Tribology International* **43** 1410
- [95] Habig K H 1980 *Verschleiß und Härte von Werkstoffen* (Carl Hanser Verlag)
- [96] Lein S 2010 *Emissionsspektroskopische Untersuchung eines Plasmaprozesses bei Bosch* Bericht des Institutes für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart.
- [97] Oliver W C, Pharr G M 1992 An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [98] Matsui M, Ikemoto T, Takayanagi H, Komurasaki K, Arakawa Y 2007 Generation of Highly Dissociated Oxygen Flows using a Constrictor-type Arc-heater *J. Therm. Heat Transfer* **21** 247
- [99] Petkow D 2011 *Modellierung von Teilchenkollisionen zur Berechnung hochverdünnter Plasmaströmungen* Dissertation Universität Stuttgart

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname: Hoffmann, Daniela
Geburtsjahr: 1983

Schulbildung/Studium

| | |
|----------------------|---|
| von / bis | |
| Sep 1989 – Juli 1993 | Adolf-Reichwein-Grundschule Neu-Anspach |
| Sep 1993 – Juli 2002 | Christian-Wirth-Gymnasium Usingen |
| Okt 2002 – Mai 2008 | Universität Stuttgart |

Berufserfahrung

| | |
|---------------------|---|
| von / bis | |
| Aug 2008 – Nov 2008 | Wissenschaftliche Hilfskraft Universität Stuttgart Institut für Raumfahrtsysteme Abteilung Raumtransporttechnologie |
| Nov 2008 – Okt 2011 | Doktorandin Robert Bosch GmbH Stuttgart Sondermaschinen und Anlagenbau Abteilung Plasmatechnik |
| Dez 2011 – Mrz 2016 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt Stuttgart Institut für Solarforschung Abteilung Punktfokussierende Systeme |
| Apr 2016 – heute | Projektleiterin Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt Lampoldshausen Institut für Raumfahrtantriebe Abteilung Versuchsanlagen |

Veröffentlichungen

1. Stabilization and steering of a parabolic laser thermal thruster with an ignition device

Stefan Scharring, Daniela Hoffmann, Hans-Albert Eckel und Hans-Peter Röser
Acta Astronautica 65 (2009) 1599-1615

2. Experimental investigation of a capacitively driven blind hollow cathode

Daniela Hoffmann, Matthias Müller, Dejan Petkow, Georg Herdrich und
Sebastian Lein
IOP Plasma Sources Sci. Technol. 23 (2014) 065023