



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

DIPLOMARBEIT

# Optimierung und Charakterisierung einer mechanischen Schlagvorrichtung einer Magnetron Sputteranlage zur Beschichtung von granularen Materialien

zur Erlangung des akademischen Grades  
**Diplom-Ingenieur**

im Rahmen des Studiums  
**Technische Physik**

ausgeführt am  
**Institut für Festkörperphysik  
der Technischen Universität Wien**

unter der Anleitung von  
**Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Eisenmenger-Sittner**

und  
**Dipl.-Ing. Andreas Eder**

durch  
**Lukas Stöttinger**  
(Matrikelnummer 0925729)

Wien, am 11. Dezember 2019

---

Lukas Stöttinger

---

Christoph Eisenmenger-Sittner

# Kurzfassung

Das Beschichten granularer Substrate mit einem Partikeldurchmesser von 20  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  ist eine Technik mit vielen Anwendungen in den verschiedensten Bereichen. Daher wurde am Institut für Festkörperphysik an der TU-Wien eine Anlage gebaut, die solche granulare Substrate in einer rotierenden Schale mit einem Erschütterungsmechanismus in Bewegung hält, während sie mit Hilfe von Sputtern beschichtet werden.

In dieser Arbeit wurde ein neuer Mechanismus konstruiert und getestet, der die Erschütterung nicht mehr über Anheben und Fallenlassen der Schale erzeugt, sondern der die Schale mit einem kleinen Hammer an ihrer Außenseite trifft. Charakterisiert wurde dieser Mechanismus mit mehreren bereits erprobten Verfahren, wobei die Wichtigsten die Analyse der Transmission auf optischen Durchlichtmikroskopaufnahmen und die energiedispersive Röntgenspektroskopie auf einem Rasterelektronenmikroskop waren. Diese Charakterisierung zeigte, dass die Schichtdicke von mit dem neuen Mechanismus erzeugten Proben etwas über jener des alten Mechanismus liegt. Dies war zu erwarten, da der neue Mechanismus eine Positionierung der Schale näher an den Sputterquellen erlaubt. Gleichzeitig haben die Proben des neuen Mechanismus eine etwas breitere Verteilung der Schichtdicke auf den verschiedenen Partikeln. Dieser Unterschied ist aber so gering, dass sich daraus kein entscheidender Nachteil ergibt.

Weiters wurde ein Einlass gebaut und getestet, mit dem der Rezipient am Ende einer Beschichtung anstatt mit Luft mit Stickstoff geflutet werden kann. Dies geschah um einer Oxidation des Schichtmaterials aufgrund der aus den hohen Sputterleistungen resultierenden, hohen Temperaturen vorzubeugen. Vermessen wurden die auf diese Weise erzeugten Proben mit Augerelektronenspektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und einem in einer vorangegangenen Arbeit gebauten Messstand zur Messung der Leitfähigkeit pulverförmiger Proben. Dabei konnten mit Augerelektronenspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie aufgrund der Partikelgröße des Substrats keine aussagekräftigen Ergebnisse erzielt werden, während die Messungen mit dem Leitfähigkeitsmessstand den klaren Vorteil des Auskühlens in Stickstoff zeigten. Jedoch müsste, um diese Methode für alle weiteren Beschichtungen verwenden zu können, noch eine ausführlichere Analyse der Schichtoberfläche durchgeführt werden.

Neben diesen Mechanismen wurde für Versuche, wo nur eine geringe Menge an Substrat zur Verfügung steht, eine weitere Schale gebaut, die auf dem originalen Erschütterungsmechanismus basiert aber nur etwa ein Zehntel des Füllvolumens besitzt. Mit dieser Schale wurden zwei Messserien mit verschiedenen Anstellwinkeln der Schale hergestellt. Deren Auswertung lieferte exzellente Ergebnisse was Schichtdicke und Schichtgleichmäßigkeit betrifft.

# Abstract

The coating of granular substrates with a particle diameter of 20  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$  is a method with many applications in a wide variety of fields. Therefore an apparatus was built at the institute for solid state physics at the Technical University Vienna to coat granular materials by sputtering into a rotating coating vessel while at the same time concussing it.

In this work a new mechanism was built and tested which concusses the coating vessel not like the existing mechanism by lifting it up and dropping it back down but by hitting it with a small hammer on its side. The samples created with this mechanism were characterised by several well tested methods. Of these the two most important ones were the analysis of the optical transmission obtained from pictures taken with an optical microscope with a light source below the specimen and the energy dispersive x-ray spectroscopy with a scanning electron microscope. This analysis showed that the film thickness of samples created with the new mechanism is a little bit higher than the one of samples created with the original mechanism. This was expected because the new mechanism allows for a positioning of the coating vessel closer to the sputter sources. At the same time the samples created with the new mechanism have a slightly wider distribution of the film thickness on different substrate particles. However this difference is small enough that no significant disadvantage for the new mechanism emerges.

In addition to this concussion mechanism an inlet was built and tested which allowed a venting of the recipient with nitrogen instead of air. This was done to prevent an oxidation of the film material because of high temperatures due to the high energy of the sputter beam. Samples created by cooling them in nitrogen were evaluated with auger electron spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy and a measuring apparatus to measure the conductivity of powders and which was built as part of a previous experiment. However due to the particle size of the substrate auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy did not produce any significant results while the conductivity measurements showed the clear advantage of cooling the samples in nitrogen. Despite this good result, further extensive analysis of the film surface has to be carried out before all coatings can be cooled using this new system.

Apart from these mechanisms another coating vessel was constructed which utilises the original concussion mechanism but has only a tenth of the capacity for coating substrates with only limited availability. To characterise this new coating vessel two sample series with different angles of the rotation axis were created. The analyses of these series yielded excellent results regarding film thickness as well as film uniformity.

# Danksagung

Als erstes möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Christoph Eisenmenger-Sittner danken. Er hat mir diese Diplomarbeit möglich gemacht und mich immer mit seiner Expertise, Ratschlägen und vor allem viel Geduld unterstützt. Ebenso möchte ich mich bei Andreas Eder bedanken für seine hilfsbereite und fachkundige Betreuung in jeder Phase dieser Arbeit.

Daneben gilt mein Dank dem „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“, FWF, der meine Arbeit im Rahmen eines Projekts finanziert hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Serviceeinrichtung USTEM an der TU-Wien, im Speziellen Karin Whitmore, für die Unterstützung der Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop. Außerdem gilt mein Dank Prof. Wolfgang Werner für seine Vermittlung und Unterstützung bei den Untersuchungen am Röntgenphotoelektronenmikroskop.

Weiters möchte ich allen Mitgliedern der „Arbeitsgruppe für dünne Schichten“ des Instituts für Festkörperphysik danken. Die fachlichen Diskussionen in kollegialer und angenehmer Atmosphäre haben mir bei der Lösung einiger kniffliger Probleme geholfen. Besonders hervorheben möchte ich dabei auch Lukas Belhadj, den Lehrling der Arbeitsgruppe, der mit seiner tatkräftigen Unterstützung im Labor viele Abläufe wesentlich erleichtert hat.

Zuletzt gilt meine besondere Dankbarkeit natürlich meinen Eltern. Es war ihre Unterstützung und Beistand die mein Studium erst möglich gemacht haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>8</b>
1.1	Motivation . . . . .	8
1.2	Problemstellung . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>10</b>
2.1	Beschichten granularer Substrate - ein Überblick . . . . .	10
2.1.1	Existierende Methoden der Beschichtung granularer Substrate . . . . .	10
2.1.2	Beschichtung granularer Substrate mittels Kathodenzerstäuben . . . . .	12
2.1.3	Existierende Methoden der Beschichtung granularer Substrate mittels Magnetron Sputtern . . . . .	15
2.2	Vorangegangene Arbeiten in der Arbeitsgruppe für dünne Schichten der TU Wien . . . . .	17
2.2.1	Die ersten Schritte . . . . .	17
2.2.2	Adaption für Mikrohohlglaskugeln . . . . .	18
2.2.3	Verbesserung des Erschütterungsmechanismus . . . . .	20
2.2.4	Vergrößerung der Kapazität – Die Superbowl . . . . .	21
2.2.5	Die mittlere Schale . . . . .	23
2.3	Mikrohohlglaskugeln . . . . .	24
2.3.1	Herstellung von Mikrohohlglaskugeln . . . . .	24
2.3.2	Chemische Zusammensetzung . . . . .	27
2.3.3	Thermische Eigenschaften . . . . .	27
2.3.4	Größencharakteristik . . . . .	27
2.3.5	Untersuchungen von Splintern . . . . .	28
2.3.6	Rieselhilfe (anti-caking agent) . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Bestimmung der Schichtdicke</b>	<b>30</b>
3.1	Abschätzung der Schichtdicke über die Sputterrate . . . . .	30
3.1.1	Der mittlere Durchmesser $d_{mean}$ . . . . .	31
3.1.2	Die gesamte Oberfläche aller Substratpartikel $O$ . . . . .	31
3.1.3	Die dem Sputterstrahl gegenüber exponierte Oberfläche $S_{exp}$ . . . . .	32
3.1.4	Die Sputterrate in der Schale $\dot{x}$ . . . . .	34
3.2	Optische Messung . . . . .	34
3.3	Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie . . . . .	35
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie – FEGSEM . . . . .	35
3.3.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX . . . . .	36
3.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Augerelektronenspektroskopie . . . . .	37
3.5	Gravimetrische Messungen . . . . .	38
3.6	Leitfähigkeitsmessung . . . . .	38

3.7	Direkte Messung der Schichtdicke an den Mikrohohlglaskugeln . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Die Versuchsanlage</b>	<b>43</b>
4.1	Die Sputteranlage . . . . .	43
4.2	Konstruktion einer Quadrupol-Halterung . . . . .	44
4.3	Temperaturmessung und Stickstoffeinlass . . . . .	45
4.3.1	Temperatursensor . . . . .	47
4.3.2	Stickstoffeinlass . . . . .	48
4.4	Verbesserung der mittleren Schale . . . . .	49
4.5	Abschätzen der existierenden Erschütterungsmechanismen . . . . .	52
4.5.1	Abschätzung der Energie . . . . .	52
4.5.2	Abschätzung des Impulses . . . . .	55
4.5.3	Abschätzung der Kraft . . . . .	56
4.5.4	Zusammenfassung . . . . .	57
4.6	Konstruktion eines neuen Schlagmechanismus . . . . .	58
4.6.1	Die Idee - Die Aufziehvorrichtung . . . . .	59
4.6.2	Die erste Variante . . . . .	59
4.6.3	Die zweite Variante - Verbesserung des Hammers . . . . .	62
4.6.4	Die dritte Variante - Nachrüsten der Federn . . . . .	64
4.6.5	Die vierte Variante - Verbesserung der Aufziehvorrichtung . . . . .	66
4.6.6	Vergleich der verschiedenen Mechanismen . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Hergestellte Proben und deren Auswertung</b>	<b>68</b>
5.1	Charakterisierung der neuen mittleren Schale . . . . .	68
5.1.1	Bestimmung der Schichtdicke mit dem optischen Mikroskop und Dia- mondView . . . . .	69
5.1.2	Bestimmung der Schichtdicke mit energiedispersiver Röntgenspek- troskopie . . . . .	72
5.1.3	Vergleich der verschiedenen Methoden . . . . .	74
5.1.4	Vergleich der Schichtdicke von Proben verschiedener Positionen in der Schale . . . . .	75
5.2	Versuche zur ungewollten Oxidation des Schichtmaterials . . . . .	76
5.2.1	Analyse oxidierter Proben mittels Augerelektronenspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	77
5.2.2	Leitfähigkeitsmessung . . . . .	81
5.3	Charakterisierung des neuen Schlagmechanismus . . . . .	84
5.3.1	Bestimmung der Schichtdicke mit dem optischen Mikroskop und Dia- mondView . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>90</b>
7.1	Die Analyse der Schichten auf den Mikrohohlglaskugeln . . . . .	90
7.2	Der Stickstoffeinlass und der Temperatursensor . . . . .	91
7.3	Die Beschichtung der Mikrohohlglaskugeln . . . . .	92
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>

<b>A</b>	<b>Berechnung</b>	<b>98</b>
A.1	Abschätzung des Erschütterungsmechanismus für alle existierenden Schalen	98
A.1.1	Berechnung von $\alpha'$ und $\beta'$ für die mittlere Schale und die Superbowl	98
A.1.2	Berechnung von $\alpha'$ und $\beta'$ für die kleine Schale . . . . .	99
A.1.3	Berechnung der Schlagstärke und Zusammenfassung der Ergebnisse .	101
A.2	Abschätzung der Torsionsfeder für den neuen Erschütterungsmechanismus	103
A.2.1	Auslenkwinkel des Aufziehrads . . . . .	103
A.2.2	Auslenkwinkel der Feder in Ruhelage des Hammers . . . . .	104
A.2.3	Auslenkwinkel der Feder in Ruhelage des Hammers der zweiten Variante . . . . .	105
A.2.4	Auslenkwinkel der Federn in Ruhelage des Hammers der dritten und vierten Variante . . . . .	106
<b>B</b>	<b>Detaillierte Ergebnisse der optischen Schichtdickenbestimmungen</b>	<b>108</b>
B.0.1	Optische Auswertung aller Proben von verschiedenen Positionen in der mittleren Schale . . . . .	108
B.0.2	Optische Auswertung aller Proben zur Charakterisierung des neuen Schlagmechanismus . . . . .	110

# Kapitel 1

## Einführung

### 1.1 Motivation

Granulare Mikropartikel mit einem Durchmesser von 20  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  besitzen unzählige Anwendungen in den verschiedensten Bereichen. Fast immer spielen dabei Effekte die an der Oberfläche der Körner oder Kugeln geschehen die entscheidende Rolle. Eine präzise Einflussnahme auf diese Effekte kann daher den Nutzen solcher Werkstoffe für zahlreich Anwendungen wesentlich erhöhen. Zu diesem Zweck werden mit den unterschiedlichsten Verfahren Beschichtungen solcher granularer Partikel vorgenommen. Jedoch besitzen alle diese Verfahren entscheidende Nachteile und sind in der Auswahl der Schichtmaterialien maßgeblich eingeschränkt. Aus diesem Grund werden in der Arbeitsgruppe für dünne Schichten am Institut für Festkörperphysik an der TU-Wien bereits seit geraumer Zeit Experimente zur Beschichtung granularer Partikel mit Kathodenzerstäuben, auch Sputtern genannt, ein zu den PVD Verfahren (physical vapour deposition) gehörender Prozess, durchgeführt. Dieses flexible Verfahren erlaubt eine präzisere Kontrolle der Schichtparameter und die Verwendung einer Vielzahl verschiedener Schichtmaterialien, deren Abscheidung mit anderen Verfahren nicht möglich wäre.

### 1.2 Problemstellung

Die Herausforderung bei der Beschichtung granularer Materialien in diesem Größenbereich ist es, sowohl eine gleichmäßige Schicht auf den einzelnen Substratpartikeln als auch eine einheitliche Schichtdickenverteilung über alle Substratpartikel zu gewährleisten. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen vorangegangener Arbeiten ein Mechanismus gebaut, der in einer rotierenden Schale die Teilchen durchmischt. Gleichzeitig werden durch Anheben und Fallenlassen dieser Schale die Substrateilchen erschüttert, um so die Bildung von Agglomerationen und von Ablagerungen im Inneren der Schale zu verhindern.

In dieser Arbeit soll diese bereits existierende Anlage modifiziert werden. Das Ziel ist dabei, die Schale um eine zentrale Achse rotieren zu lassen und das Substrat durch einen zusätzlichen Mechanismus, der einen Schlag oder Vibrationen auf die Schale überträgt, am Verklumpen zu hindern.

Daneben besteht auch der Wunsch eine neue Schale zu entwerfen, die basierend auf dem existierenden Erschütterungsmechanismus in der Lage ist, kleinere Mengen von etwa 100 mL Substrat zu beschichten. Dies soll, zum Beispiel für Versuche mit teuren Sichtmaterialien oder Substraten, eine Beschichtung kleiner Mengen erlauben.

Bei Versuchen im Rahmen vorangegangener Projekte wurde außerdem eine Verfärbung von Kupferschichten nach Ausschleusen aus der Vakuumkammer beobachtet. Es wird vermutet, dass diese Verfärbung auf eine Oxidation zurückzuführen ist. Dieser Effekt soll ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht und Ansätze zu seiner Vermeidung gefunden werden.

# Kapitel 2

## Theorie

### 2.1 Beschichten granularer Substrate - ein Überblick

Obwohl der Beschichtungsprozess auf planen Substraten mit verschiedensten Verfahren sehr gut erforscht ist, treten beim Beschichten von granularen Substraten eine Reihe von Schwierigkeiten auf, wie zum Beispiel die Gewährleistung einer Beschichtung auf allen Partikeln und die Gleichmäßigkeit der Schicht. Trotz dieser Schwierigkeiten existieren bereits verschiedenste Verfahren, um granulare Materialien zu beschichten. In diesem Kapitel soll zuerst ein kurzer Überblick über die Realisierung solcher Beschichtungen mit den wichtigsten Gruppen dieser Verfahren und deren Anwendungen gegeben werden, bevor dann auf Kathodenerstäuben, das für diese Arbeit verwendete Verfahren, genauer eingegangen wird. [1]

#### 2.1.1 Existierende Methoden der Beschichtung granularer Substrate

##### Verfahren der stromlosen Abscheidung

Diese Gruppe beinhaltet alle Verfahren, bei denen eine Schicht durch die Reduktion metallischer Ionen aus einer wässrigen Lösung abgeschieden wird. Klarer Vorteil dieser Verfahren ist das Fehlen aufwendiger Ausrüstung, wie Hochspannungs-Netzteile oder Vakuumanlagen. Damit die Beschichtung granularer Materialien erfolgen kann, müssen diese zuerst gereinigt und katalytisch aktiviert werden. Dies kann jedoch aufgrund der großen gesamten Oberfläche aller Partikel äußerst aufwendig und kostspielig sein. Weitere Probleme der stromlosen Abscheidung sind, dass die Anzahl an Metallen, die für eine Beschichtung in Frage kommen, sehr gering ist und dass durch die Verahreigenschaften bedingt keine wirklich reinen Schichten hergestellt werden können. [1]

##### Sol-Gel Verfahren

Bei diesem Verfahren liegen die Ausgangsstoffe als Dispersion, der sogenannten Sole, vor. Durch chemische Reaktionen entstehen daraus feinste Teilchen und beginnen zu aggregieren, während durch Trocknung das Lösungsmittel entfernt wird. Vom Sol-Gel Verfahren spricht man, da im Laufe des Trocknungsvorgangs ein Netzwerk aus Solpartikeln mit eingeschlossenen Lösungsmittelresten, das Gel, entsteht. Durch eine Variation der Prozessparameter während des Kondensationsvorgangs kann die Morphologie der entstehenden Struktur sehr exakt bestimmt werden. Klarer Nachteil ist aber die sehr be-

schränkte Auswahl an Materialien, die mit diesem Verfahren verarbeitet werden können. So ist beispielsweise die Herstellung von metallischen Strukturen nicht realisierbar. Um granulare Teilchen mit diesem Verfahren zu beschichten, werden diese zuerst unter die Sole gemengt, um anschließend wieder herausgefiltert zu werden. Dabei verbleibt ein Sole-Film auf der Oberfläche der Substratteilchen, der nach der Trocknung zu einer gleichmäßigen Schicht kompaktiert wird. [1, 2]

## CVD (chemical vapour deposition) - Verfahren

Die Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung sind Beschichtungsverfahren, die durch eine chemische Reaktion an der Substratoberfläche eine Abscheidung aus den gasförmigen Verbindungen der Schichtkomponenten erzeugen. Im Gegensatz zu den zuvor erläuterten Verfahren, die von Schichtmaterial im flüssigen Zustand ausgehen, macht hier die Abscheidung der Schicht aus der Gasphase die Verwendung eines aufwendigen Prozessreaktors notwendig. Gerechtfertigt wird dieser Aufwand durch die ausgezeichnete Gleichmäßigkeit, die große Reinheit und die Haftfestigkeit der erzeugten Schichten. Die CVD Verfahren sind bei industriellen Anwendungen weit verbreitet, da eine Vielzahl verschiedenster Materialien verarbeitet werden kann. Die einzige Einschränkung hierbei besteht in der Existenz einer passenden chemischen Reaktion, die nicht für jedes Material existiert. Neben diesem Nachteil ist zudem nicht jedes Material als Substrat geeignet. Dieses muss nämlich den hohen Temperaturen, die aufgrund der chemischen Reaktion auftreten, standhalten können und außerdem sowohl den Reaktanten als auch etwaigen flüchtigen Nebenprodukten gegenüber chemisch stabil sein.

Um die thermische Belastung für das Substrat zu reduzieren, kann den Ausgangsstoffen die zur Reaktion nötige Aktivierungsenergie über die Anwendung eines Plasmas zugeführt werden. Dieser Prozess wird dann PE-CVD bzw. PA-CVD [3] (plasma enhanced bzw. plasma assisted chemical vapour deposition) genannt. Im Gegensatz zur Zuführung über Wärmeenergie fällt hier die thermische Belastung für das Substrat deutlich geringer aus als beim reinen CVD Verfahren, dafür kann das Plasma die Gleichförmigkeit der Schicht negativ beeinflussen und es können Unreinheiten auftreten.

Für die praktische Umsetzung der Beschichtung granularer Substrate gibt es mehrere Ansätze. Die einfachste Lösung besteht in einer statischen Anordnung der Substratteilchen, wie dies beispielsweise in einem Festbettreaktor oder einem Flachbettreaktor realisiert wird. Bei diesen Verfahren werden die Kontaktflächen der Partikel miteinander und mit den Reaktorkammerwänden nicht beschichtet. Außerdem kann es für längere Beschichtungszeiten zu einem Verklumpen des Substrates kommen. Die Herausforderung ist also, ein Verfahren zu finden, das die Substratteilchen in Bewegung zueinander hält, um eine gute Umströmung der Teilchen von allen Seiten zu gewährleisten, ohne dabei den Gasstrom in irgendeinem Bereich des Reaktors zu unterbrechen. Lösungen dieses Problems liefern die Verwendung einer rotierenden zylindrischen Vakuumkammer, der pneumatische Transport des Granulates oder Wanderbettreaktoren (vertical moving beds). Die häufigste Reaktorform ist jedoch der Wirbelschichtreaktor (fluidized beds). Dabei wird das Substrat von unten so mit Gas durchströmt, dass es sich annähernd wie ein Flüssigkeit verhält. [1, 3]

## 2.1.2 Beschichtung granularer Substrate mittels Kathodenzerstäuben (Sputtern)

Eine andere Möglichkeit granulare Substrate zu beschichten liefert das Kathodenzerstäuben. Dieser, auch Sputtern genannte, Prozess zeichnet sich durch exzellente Schichthaftung und hohe Gleichmäßigkeit aus. Aufgrund dieser Eigenschaften und der Tatsache, dass im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Verfahren nahezu jedes Material zerstäubt werden kann, findet Sputtern für unzählige wichtige Anwendungen in den verschiedensten Branchen Verwendung. [4]

Kathodenzerstäuben ist ein Prozess, bei dem Ionen mit ausreichend Energie auf eine Kathode beschleunigt werden, um eine Stoßkaskade auszulösen und einzelne Atome oder ganze Atomcluster aus dem Bulkmaterial herauszuschlagen. Dieses herausgeschlagene Material kann zur Erzeugung eines Niederschlags auf einem Substrat verwendet werden. Dieser Prozess wird auch Sputter Deposition genannt. [4]

Im Rahmen dieser Arbeit werden, wie in der Beschichtungstechnik üblich, die Begriffe „Sputtern“ und „Kathodenzerstäuben“ synonym für „Sputter Deposition“ verwendet.

Da Sputtern auf der physikalischen Abscheidung einer Schicht aus der Gasphase basiert, wird es zu den PVD (physical vapour deposition) Verfahren gezählt. Die übliche Methode, die für den Kathodenbeschuss nötigen Ionen bereitzustellen, ist die Erzeugung einer anormalen Glimmentladung. Diese erfordert als Ausgangszustand ein Hochvakuum, in das ein Arbeitsgas eingelassen wird. Als Arbeitsgas wird meist ein inertes Edelgas, im Fall dieser Arbeit Argon, verwendet. Nun wird zwischen Anode und dem zu zerstäubenden Material, auch Target genannt, als Kathode eine Spannung angelegt. Der dadurch entstandene Elektronenstrom ruft nun im Arbeitsgas die positive Ionisation hervor, die für das Zerstäuben der Kathode verantwortlich ist. Daneben treten noch eine Reihe weiterer Prozesse auf, wie zum Beispiel die Emission von Sekundärelektronen, ohne die eine Aufrechterhaltung des Plasmas nicht möglich wäre. Abbildung 2.1 zeigt einen Überblick über die verschiedenen Teilprozesse des Sputterns.

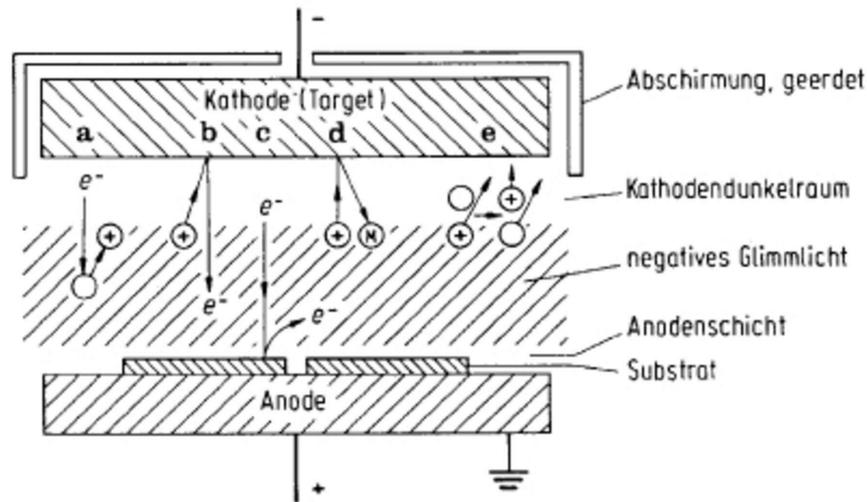


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Sputterprozesses in planarer Geometrie. [4]

- (a) Ionisation durch Elektronenstoß
- (b) Ioneninduzierte Elektronenemission vom Target
- (c) Elektroneninduzierte Sekundäremission an der Anode
- (d) Neutralteilchenemission vom Target (Kathodenzerstäubung)
- (e) Umladungsprozess

### Magnetronsputtern

Dieser grundlegende Sputterprozess ist sehr gut erforscht, seine Anwendung wird jedoch durch eine relativ niedrige Beschichtungsrate beschränkt. Für den vereinfachten Fall, dass alle Ionen senkrecht auf das Target einfallen, kann die Sputterrate, also die Rate  $\dot{x}$  mit der das Target abgetragen wird, einfach berechnet werden.

$$\dot{x} = \frac{Y(E_i) j_i M}{\rho e N_A} \quad (2.1)$$

Wobei gilt:

$Y$	Sputterausbeute [dimensionslos]
$E_i$	Ionenenergie [eV]
$M$	Molare Masse des Targets [ $\text{kg}/\text{kmol}$ ]
$\rho$	Targetdichte [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
$j_i$	Ionenstromdichte [ $\text{A}/\text{m}^2$ ]
$eN_A$	Elementarladung und Avogadro-Konstante $e \cdot N_A = 9,649 \cdot 10^7$ [ $\text{As}/\text{kmol}$ ]

Es gibt somit einen direkten Zusammenhang zwischen der Sputterrate und der Ionenstromdichte. Diese hängt wiederum direkt vom Druck des Arbeitsgases und von der Anzahl der Elektronen im Plasma ab. Der Einsatz sogenannter Magnetronsputterquellen setzt hier an, indem die Elektronendichte im Plasma signifikant erhöht wird. Dadurch kann in einem deutlich niedrigeren Druckbereich bei gleichzeitig höheren Sputterraten beschichtet werden. Erzielt wird dieser Effekt durch ein zusätzliches Magnetfeld, das parallel zur Targetoberfläche angeordnet ist. Die Wirkung des kombinierten elektromagnetischen

Feldes zwingt die Elektronen auf eine spiralförmige Bahn und verlängert somit den Weg den jedes Elektron im Plasma zurücklegen muss um ein Vielfaches. Dadurch werden die Häufigkeit der ionisierenden Elektron-Edelgas-Kollisionen und damit auch die Dichte des Plasmas signifikant erhöht. Für die in dieser Arbeit verwendete, planare Targetgeometrie bedeutet das eine Anordnung der Magneten wie in Abbildung 2.2 (b) gezeigt, sodass sich ein Pol in der Mittelachse des Targets befindet und der entgegengesetzte Pol einen Ring entlang der Target-Außenkante bildet. [4]

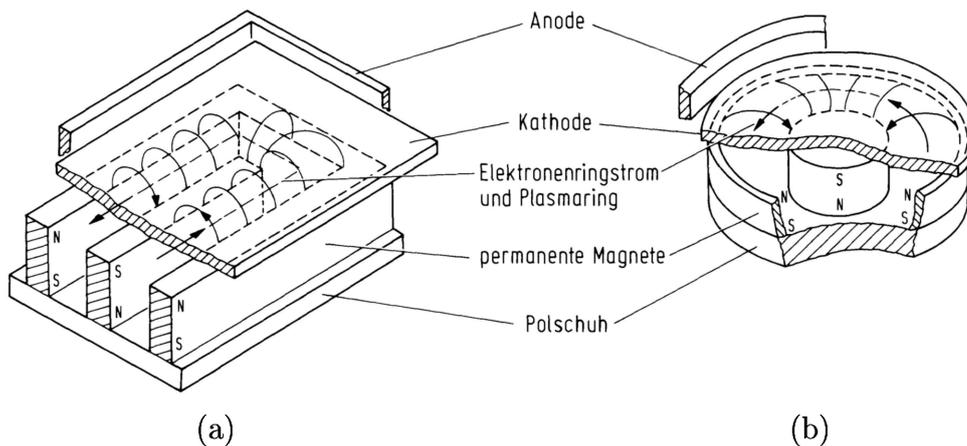


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von zwei planaren Magnetron-Sputterquellen mit verschiedenen Geometrien. Das Plasma wird durch das Magnetfeld nahe dem Target in einen geschlossenen Ring gezwungen. [4]

Technisch umgesetzt werden diese Pole durch die Anordnung mehrerer Einzelmagnete in zwei konzentrischen Kreisen. Da die erheblich schwereren Ionen durch das Magnetfeld kaum abgelenkt werden, bildet sich im Target, in den Gebieten der höchsten Plasmakonzentration, eine deutliche Erosionszone aus.

### Sputtern auf Granulat

Bei der Beschichtung granularer Substrate mit diesem Verfahren treten mehrere Probleme auf, die es zu lösen gilt. Zunächst muss berücksichtigt werden, dass sich die zerstäubten Teilchen in einer weitgehend geraden Flugbahn vom Target wegbewegen. Dies bedeutet, dass nur der Sputterquelle gegenüber exponierte Oberflächen beschichtet werden. Um nun auf pulverförmigem Substrat eine Beschichtung von allen Seiten zu gewährleisten, ist ein Mechanismus zur Umwälzung oder Durchmischung des Granulates notwendig. Ein weiteres Problem besteht in der Tendenz von Teilchen in dieser Größe zur Agglomeration im Vakuum. Grund dafür ist das Fehlen einer Trennschicht, wie zum Beispiel eines Wasserniederschlags infolge von Luftfeuchtigkeit oder einer Oxidschicht, welche die Teilchen an normaler Atmosphäre aufweisen und die ein Verklumpen verhindert. Dieser Effekt kann durch eine unvorteilhafte Substratgeometrie noch weiter verstärkt werden. So tritt eine Bildung von Klumpen vermehrt bei Pulvern mit Partikeln unterschiedlicher Größe und Partikeln mit nicht sphärischem Volumen auf, etwa den Bruchstücken und Splintern zerbrochener Substratteilchen. Zusätzlich setzen sich Substrate mit diesen Eigenschaften auch an etwaigen vorhandenen Spalten und Kanten, des Gefäßes in dem sie beschichtet werden, fest. Bei Fortdauer des Beschichtungsvorgangs haften durch die entstehende Schicht die Substratteilchen immer besser aneinander und an den Gefäßwänden

und bilden immer größere Klumpen. Dieser Effekt tritt bei Beschichtungen mit Metallen am stärksten auf, sorgt aber auch bei nicht-metallischen Schichten für zusätzliche Agglomerationseffekte, die so stark sind, dass sehr schnell alle Substratteilchen zusammenhaften und nur noch die obersten Lagen der Teilchen an ihrer Oberseite beschichtet werden. Neben der Gewährleistung der Durchmischung muss eine Methode zur Beschichtung pulverförmiger Substrate also zusätzlich noch durch die Form des Gefäßes, durch irgendeine Art von Vibration oder Erschütterung, oder einer Kombination aus beidem, ein Verklumpen verhindern. [1, 5]

### 2.1.3 Existierende Methoden der Beschichtung granularer Substrate mittels Magnetron Sputtern

In weiterer Folge soll hier ein kurzer Überblick über die verschiedenen, bereits existierenden Methoden für die Lösung dieser Problematik gegeben werden. Diese Methoden lassen sich sehr grob in Verfahren unterteilen, in denen ein rotierendes Gefäß irgendeiner Form für die nötige Durchmischung sorgt, in Verfahren wo dies über eine zusätzliche Vibrations- oder Erschütterungsquelle geschieht und in Verfahren die eine Kombination aus diesen beiden Mechanismen nutzen. Die erste Variante ist in mehreren Arbeiten mit einer zylinderförmigen Gefäßform mit horizontaler Rotationsachse realisiert. Die Sputterquellen sind dabei entweder innerhalb der Trommel positioniert oder es wird von offenen Seiten in die Trommel hinein gesputtert. Auch ein Anbringen von Einsätzen in der Trommel, um eine bessere Durchmischung zu gewährleisten oder um die Substratpartikel direkt durch den Sputterstrahl rieseln zu lassen, ist möglich. [6, 7, 8] Als Beispiel zeigt Abbildung 2.3 das von Poelman et al. entwickelte Konzept eines zylindrischen Sputtergefäßes mit einem Durchmesser von etwa 75 cm. [7]

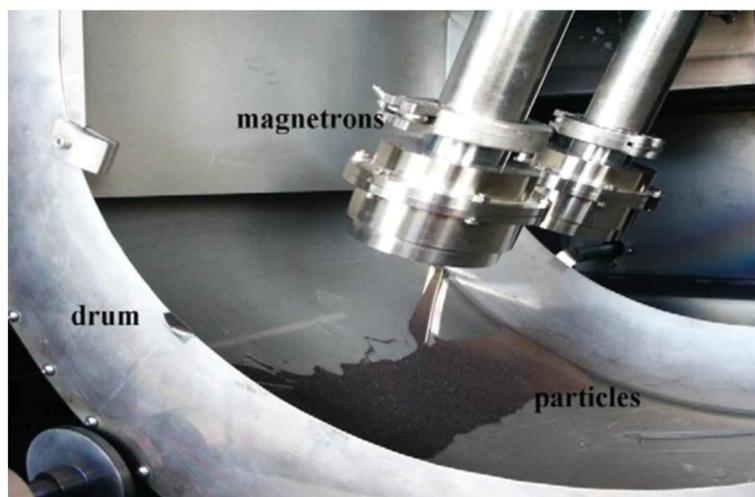


Abbildung 2.3: Darstellung des Mechanismus zur Beschichtung granularer Substrate von Poelman et al. [7]

Andere Ausführungen von Gefäßen mit horizontaler Rotationsachse sind die in Abbildung 2.4 (a) schematisch dargestellte Variante von Ensinger und Müller, die eine konische Gefäßform mit Flügeleinsätzen mit einem horizontal angeordneten Ionenstrahl-Sputtertarget kombiniert [9], oder der in Abbildung 2.4 (b) schematisch dargestellte Mechanismus von Taguchi et al., der den Einsatz einer hexagonalen Trommel mit einem System zur Vibrationserzeugung verbindet. [10]

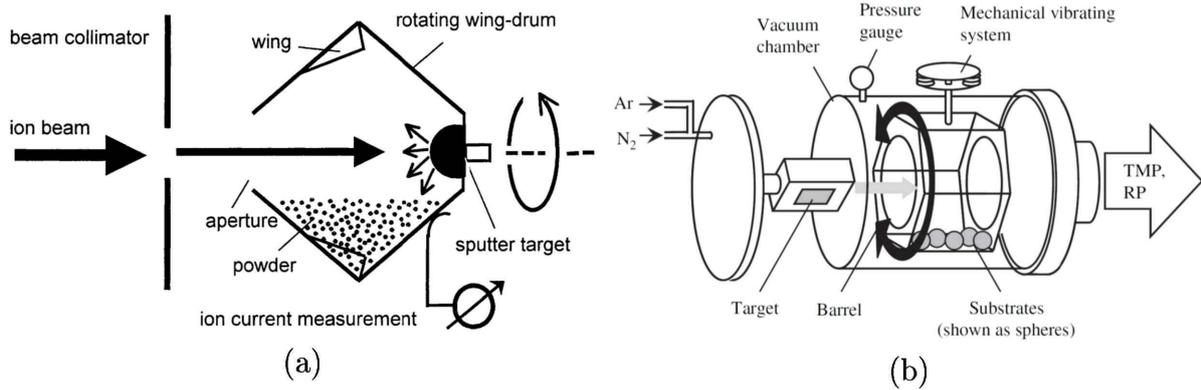


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Beschichtung mittels Ionenstrahlputtern in einem konischen Beschichtungsgefäß von Enisnger und Müller (2003) (a) [9] und in einer hexagonalen Trommel unter Zuhilfenahme eines Vibrationsmechanismus von Taguchi et al. (2009) (b). [10]

Neben diesen Varianten mit rotierenden Gefäßen existiert noch der Ansatz eines Vibrationsmechanismus, um die gleichmäßige Beschichtung des Substrates zu gewährleisten. Exemplarisch sei die Umsetzung dieses Konzepts von Yu et al. erwähnt, die in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt ist.

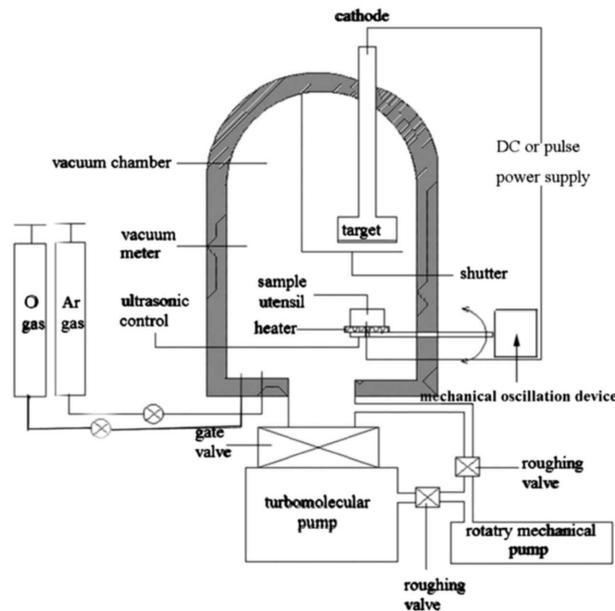


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer Einrichtung zur Beschichtung von Cenosphären durch Magnetronputtern mittels Vibrationsgenerators von Yu und Shen (2011). [11]

Verwendet wurde dabei eine Schale, in der, über einen Vibrationsgenerator der im Ultraschallbereich arbeitet, das pulverförmige Substrat in Bewegung gehalten wird. Ein klarer Vorteil der trommelförmigen Substratgefäße gegenüber diesen Methoden mit Vibrationsmechanismus ist die relative Einfachheit, mit der diese Einrichtungen hochskaliert werden können. So ist eine Erweiterung der Kapazität des Aufbaus von Yu et al., der zurzeit in der Lage ist etwa 1 ml bis 3 ml zu beschichten, wahrscheinlich sehr aufwendig und kompliziert, während der Ausbau eines Trommel-Mechanismus, um eine Menge von

mehreren Litern Pulver zu beschichten, ohne größere Schwierigkeiten möglich sein sollte. [11, 12, 13]

Daneben existiert außerdem noch das von Hell et al. erstmals entwickelte Konzept einer rotierenden Schale mit einer geeigneten Rotationsachse, in der pulverförmige Substrate durch Erschütterungen an der Agglomeration gehindert werden. Dieser Aufbau bildet den Ausgangspunkt dieser Arbeit und wird daher im nächsten Kapitel ausführlicher erläutert. [5, 14]

## 2.2 Vorangegangene Arbeiten in der Arbeitsgruppe für dünne Schichten der TU Wien

Bereits seit einiger Zeit werden die Möglichkeiten, verschiedene granulare Substrate mittels Magnetronspütern zu beschichten, in der "Arbeitsgruppe für dünne Schichten" des Institutes für Festkörperphysik der Technischen Universität Wien untersucht.

### 2.2.1 Die ersten Schritte

Die Verbesserung der Haftung und Wärmeleitfähigkeit von Diamanten und Kohlenstofffasern zum Einsatz in Metallmatrix-Verbundwerkstoffen zur Verwendung als Kühlkörper für Halbleiterbauteile in der Hochleistungselektronik bildete die Motivation der ersten Arbeiten im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen. Als Ausgangspunkt entschied man sich für einen Substrathalter in der Form einer Schale, deren Rotationsachse gekippt werden sollte, um durch Gravitation eine Durchmischung des Substrates zu erreichen. Zuerst wurde eine Reihe von Vorversuchen mit makroskopischen Partikeln durchgeführt, in denen der Einfluss des Anstellwinkels und der Schalenform auf das Rieselverhalten untersucht worden sind. Auf Grundlage dieser Versuche entschloss man sich zu einer einfachen Schalenform, die wahlweise mit drei oder sechs Einsatzblechen bestückt werden kann und die in Abbildung 2.6 dargestellt ist.

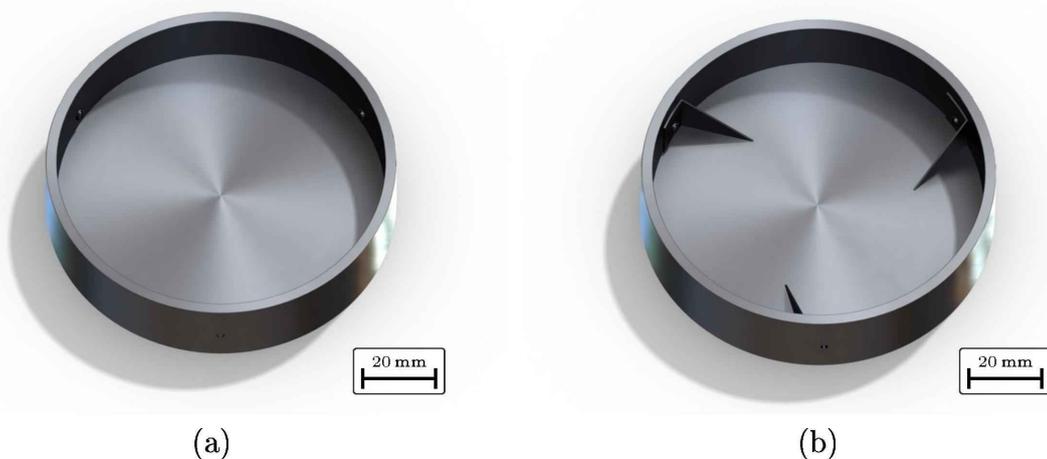


Abbildung 2.6: Gerenderte Bilder der 3D-Modelle der Schale ohne Einsatzbleche (a) und in der Konfiguration mit drei Einsatzblechen (b). [1]

Des Weiteren sollte die Konstruktion eine Änderung sowohl des Anstellwinkels als auch der Rotationsgeschwindigkeit ermöglichen, da man zwischen dem Rieselverhalten

der pulverförmigen Diamanten mit ihrer relativ hohen Dichte und dem Rieselverhalten der sehr leichten Kohlestofffasern signifikante Unterschiede erwartete. Das endgültige Design der Versuchsanlage ist in Abbildung 2.7 in ihrer fertig aufgebauten Form (a) bzw. als schematische Darstellung (b) zu sehen. Um in der Lage sein zu können, mehrere Einsatzblechkonfigurationen in einem Beschichtungsvorgang zu testen, entschied man sich für einen Aufbau mit drei Schalen (3), deren Neigungswinkel  $\alpha$  über ein Gabelgelenk (2) verstellbar werden kann. Platziert wurde diese Konstruktion auf einer Grundplatte (1), die drehbar auf dem Bodenflansch des Vakuumrezipienten gelagert wurde. Angetrieben werden sowohl die Grundplatte als auch die einzelnen Schalen über Reibräder. (4, 5) Diese Anordnung ähnlich einem Planetensystem erlaubt einen Positionswechsel der Schalen während des Beschichtungsvorgangs und somit eine Beschichtung mit allen drei in der Vakuumkammer vorhandenen Sputterquellen. Dadurch können auch komplexere Beschichtungen wie zum Beispiel mehrlagige Schichten oder Gradienten-Schichten, in denen verschiedene Schichtmaterialien ineinander übergehen, hergestellt werden. [14, 15]

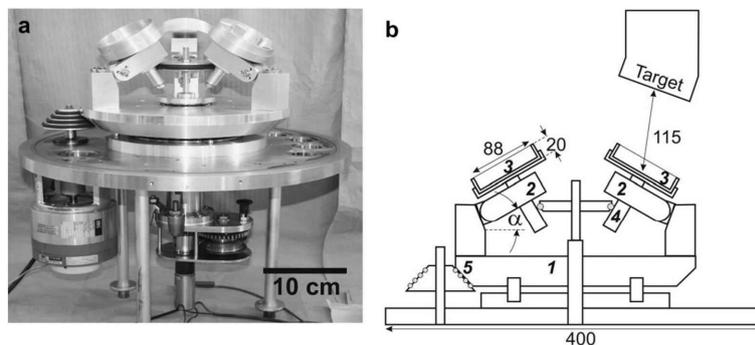


Abbildung 2.7: Konstruktion der ersten Versuchsanlage: Foto (a) und schematische Darstellung der Versuchsanlage (b). Die Bemaßung der Darstellung ist in Millimeter. [1]

## 2.2.2 Adaption für Mikrohohlglaskugeln

Weitergeführt wurde diese Forschung in einem Projekt, das sich mit der Beschichtung hohler Mikroglaskugeln mit katalytischen Materialien zur Aktivierung der Hydrolyse von Natriumborhydrid beschäftigte. Da die verwendeten Mikrohohlglaskugeln kleiner sind und außerdem eine deutlich geringere Dichte als die Diamanten aufweisen, neigen sie auch viel stärker zur Agglomeration und zur Haftung an der Schaleninnenseite. Dies führte zu einer Reihe von Modifikationen, deren Fokus auf zwei Ansätzen ruhte. Einerseits wollte man durch eine Optimierung der Schalengeometrie erreichen, dass die Kugeln weniger im Inneren der Schale haften, andererseits suchte man nach einer Möglichkeit, eine Vibration oder Erschütterung auf die Schale zu übertragen. Zur Schalengeometrie wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, wie zum Beispiel die in Abbildung 2.8 (a) abgebildete Variation der Einsätze der Schale oder die in Abbildung 2.8 (b) abgebildete Anwendung eines Schabers.

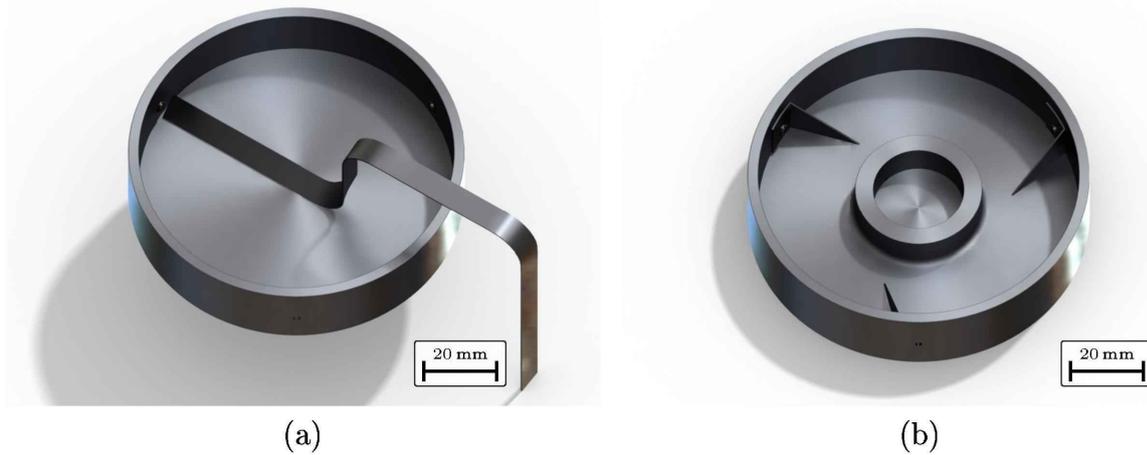


Abbildung 2.8: Gerenderte Bilder der 3D-Modelle der Schale mit Schaber (a) und mit wieder verworfenen Einsätzen (b). [5]

Die besten Ergebnisse lieferte jedoch die in Abbildung 2.9 dargestellte Schale mit einem trichterförmigen Einsatz außen und einem kegelförmigen Einsatz in der Mitte. Die Überlegung hinter diesem Entwurf war, dass bei einem Neigungswinkel der Rotationsachse von  $45^\circ$  jede innere Fläche der Schale zu irgendeinem Zeitpunkt senkrecht steht, da sowohl Trichter als auch Kegel ebenfalls einen Winkel von  $45^\circ$  aufweisen. Um nicht nur die Haftung der Kugeln an den Schalenwänden zu verhindern, sondern auch um eine Durchmischung der Kugeln zu gewährleisten, wurde zusätzlich eine einzelne Flosse an der Trichterfläche der Schale angebracht. [5, 16]

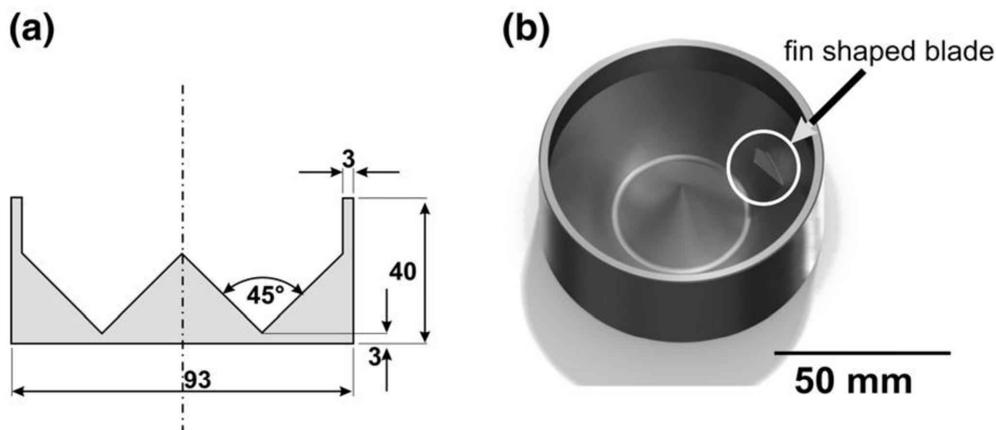


Abbildung 2.9: Schale mit Trichter- und Kegeleinsatz im Querschnitt skizziert (a) und als gerendertes Bild des Modells (b). [5]

Diese Schale verhindert zwar die Haftung einer größeren Kugelmenge an den Wänden, jedoch tritt noch immer eine Agglomeration der Kugeln auf. Um diese zu verhindern, wurde zuerst der in Abbildung 2.10 gezeigte Federmechanismus installiert. Dieser besteht für den Fall, dass alle drei Schalen gleichzeitig in Verwendung sind, aus drei an den Außenwänden fixierten Federn (blau). Bei einer Beschichtung mit nur einer Schale wird stattdessen eine Doppelfeder (rot) am mittleren Antriebsrad montiert. Bei Rotation spannen die auf der Grundplatte (gelb) montierten Stäbe diese Federn, um sie kurz darauf auf die Schale prallen zu lassen. [5]

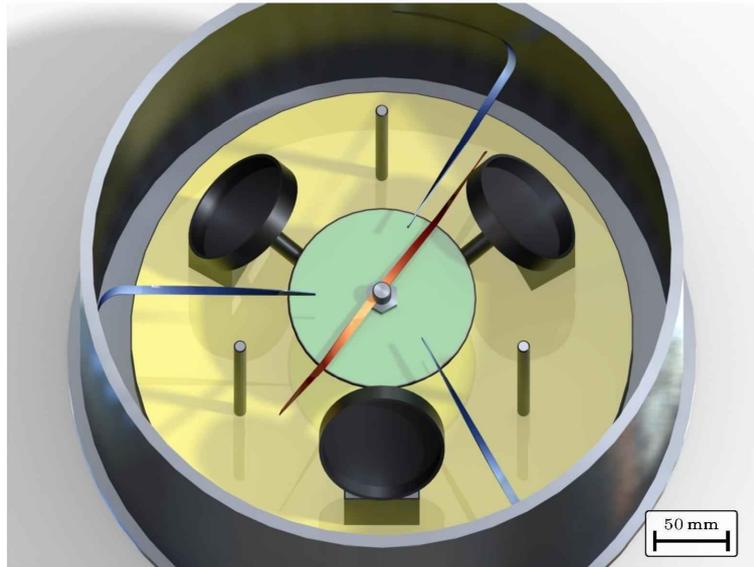


Abbildung 2.10: Gerendertes Bild des Federmechanismus im Inneren des Rezipienten. Gelb: die Grundplatte mit den Stäben. Rot: die Doppelfeder zur Verwendung im Betrieb mit einer einzelnen Schale. Blau: die drei Federn zur Verwendung im Normalbetrieb. [5]

### 2.2.3 Verbesserung des Erschütterungsmechanismus

Dieser erste Federmechanismus zeigte sehr deutlich den positiven Effekt, den eine Erschütterung oder Vibration auf das Agglomerationsverhalten der Kugeln hat. Sein Design wies jedoch eine Reihe von Problemen auf. Einerseits kann die Härte des Schlages nur über einen Austausch der Federn geändert werden. Außerdem hätten härtere Schläge der Federn eine zusätzliche Belastung für alle anderen Bauteile dargestellt. Dies war vor allem mit Blick in die Zukunft problematisch, da der Versuchsaufbau ein einfaches Hochskalieren erlauben sollte, ohne eine komplette Umgestaltung des Gesamtkonzepts erforderlich zu machen. Überdies sah man in der generellen Verlässlichkeit des Erschütterungsmechanismus Verbesserungspotential. Aus diesen Gründen entschied man sich zu einer Überarbeitung des Erschütterungsmechanismus, der in Abbildung 2.11 als gerendertes Bild des 3D-Modells dargestellt ist. Das Substratgefäß (1) wurde dabei auf einem Teller (2) platziert, dessen Innendurchmesser deutlich größer ist als der Außendurchmesser der Schale, sodass diese bei Rotation über den Teller gleitet. Zusätzlich wurden mehrere Schrauben in der Außenwand des Tellers angebracht.

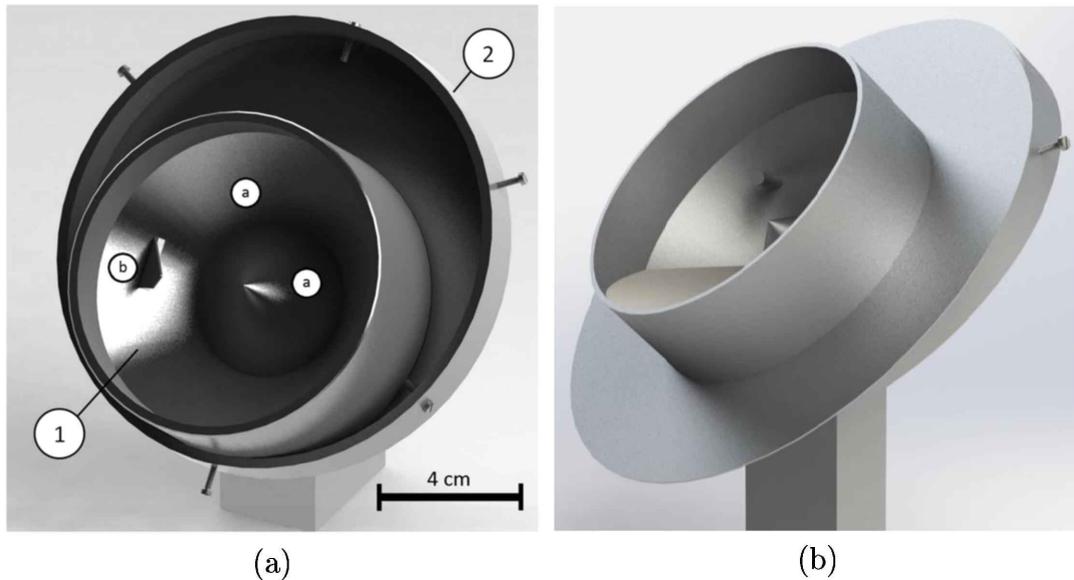


Abbildung 2.11: Gerenderte Bilder der kleinen Schale auf dem Teller ohne (a) und mit Schürze (b). [1]

Diese Schrauben bewirken wie in Abbildung 2.12 gezeigt, dass die Schale während der Drehbewegung ein Stück weit in Richtung der Rotation angehoben wird. Wenn die Schale wieder zurück an den tiefsten Punkt des Tellers fällt, löst die Erschütterung des Aufpralls entstandene Agglomerationen. Experimente haben gezeigt, dass mit Fortdauer des Beschichtungsvorgangs der Widerstand zwischen der Schale und dem Teller immer höher wird, da die Oberfläche des Tellers dem Sputterstrahl ausgesetzt ist. Dies führte mitunter dazu, dass die Schale komplett am Teller haftete. Gelöst wurde dieses Problem durch die in Abbildung 2.11 (b) gezeigte, an der Schale angebrachte Schürze, die den Teller abschirmt und so seine Beschichtung verhindert. Diese Schale wird zur besseren Unterscheidbarkeit im weiteren Verlauf dieser Arbeit als „kleine Schale“ bezeichnet. [5, 17]

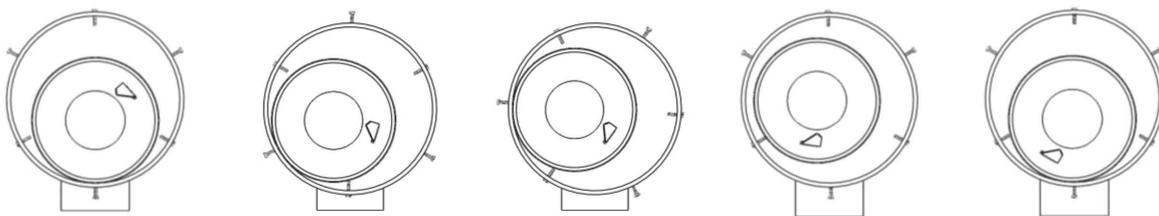


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Bewegung der kleinen Schale in ihrer Ausgangsposition (a), während des Anhebens durch den Teller (b), am höchsten Punkt direkt vor dem Fall (c), während des Falls (d) und beim Aufprall am Ausgangspunkt (e). [18]

## 2.2.4 Vergrößerung der Kapazität – Die Superbowl

Nach diesen erfolgreichen Versuchen war nun das Ziel eine Erhöhung der Substratmenge, die in einem Vorgang beschichtet werden konnte, da die maximale Menge bisher bei lediglich 20 ml lag. [1] Zu diesem Zweck wurden die Schale und der Erschütterungsmechanismus hochskaliert. Ziel dieser „Superbowl“ getauften Konstruktion war die Beschichtung von bis zu einem Liter Substratpulver. Wie in Abbildung 2.13 dargestellt ist, haben sich

die Schale und der Teller nur geringfügig verändert und sind in ihrer grundlegenden Funktionsweise gleich geblieben. An der Schale wurde, wie in Abbildung 2.13 (a) zu sehen ist, sowohl im Kegel als auch unter dem Trichter eine Ausnehmung geschaffen um Gewicht zu sparen. Außerdem wurde ein zusätzlicher Rand auf die Oberkante der Schale aufgesetzt, um deren Füllvolumen zu erhöhen. Die Ausnehmung unter dem Trichter hatte den zusätzlichen positiven Effekt der Abschirmung des Tellers vom Sputterstrahl. Dieser im Gegensatz zur bisherigen Schale schmale Rand war dafür ausreichend, da die Schale auch deutlich näher an den Sputterquellen positioniert war. Somit war im Gegensatz zur vorherigen Konstruktion keine eigene Schürze mehr notwendig. Die Konstruktion des Tellers wurde, wie in Abbildung 2.13 (d) dargestellt, zu einer Metallplatte vereinfacht, aus der Schrauben mit Teflon Hülsen herausragen. Die Antriebskonstruktion, die in Abbildung 2.13 (c) dargestellt ist, wurde wegen des Eigengewichts des neuen Versuchsaufbaus und der härteren Schläge ebenfalls umgestaltet und verstärkt. [19]

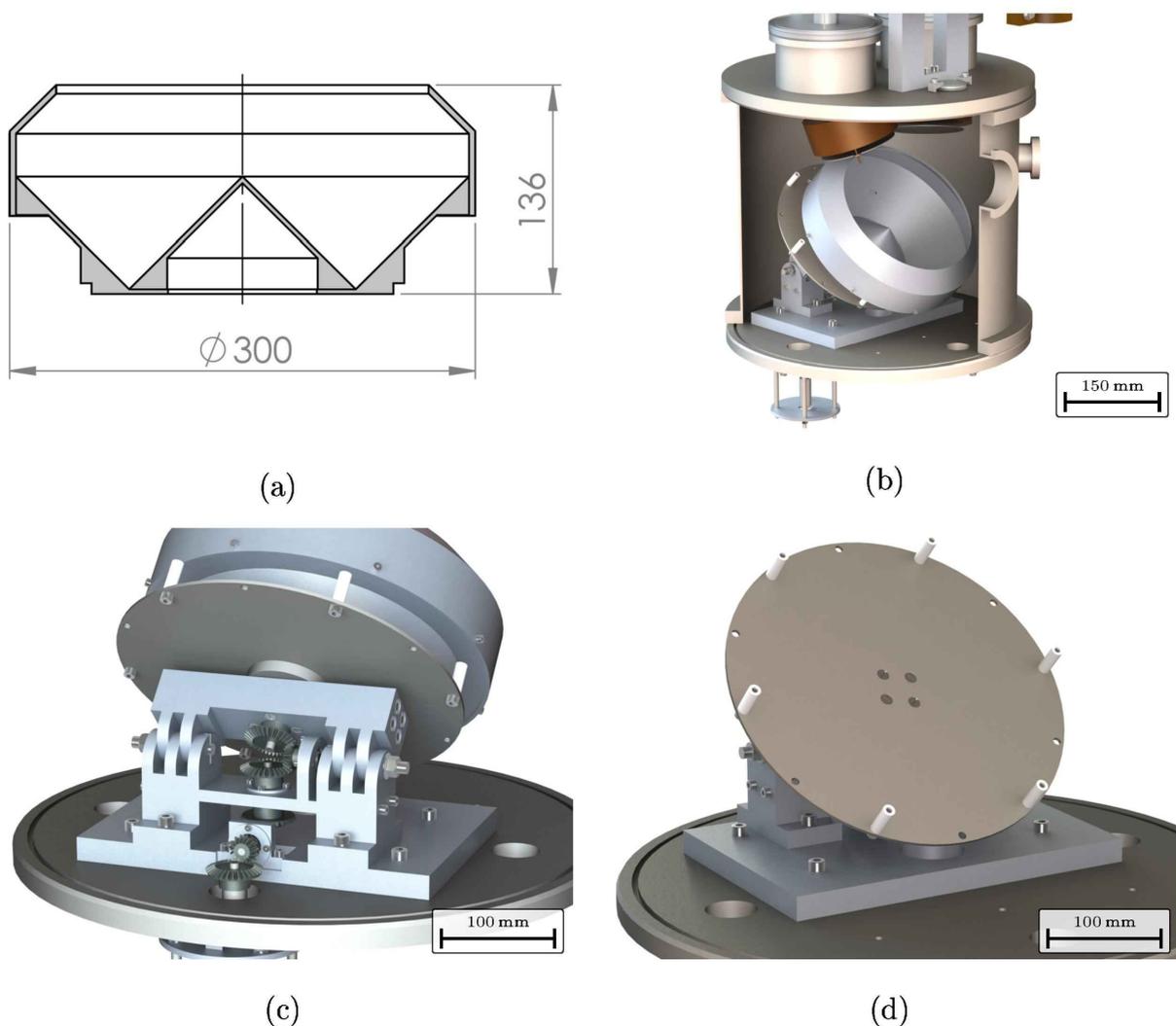


Abbildung 2.13: Schematische Skizze des Querschnitts der Superbowl (a) und gerenderte Bilder der 3D-Modelle der Superbowl in der Vakuumkammer (b), der Antriebskonstruktion der Superbowl am Bodenflansch (c) und des Tellers der Superbowl am Bodenflansch (d).

Probleme traten mit dieser Konstruktion einerseits am Teller und andererseits an den winkelverstellbaren Gabelgelenken auf. In beiden Fällen war der Kontakt von Aluminium

auf Aluminium das Problem. Beim Teller war die Reibung der aufgerauten Oberfläche des Tellers und der Schalenunterseite so stark, dass diese Zeitweise stecken blieb, während sich die Gabelgelenke nur sehr schwer bis gar nicht bewegen ließen. Behoben wurden diese Probleme zum einen durch den Ersatz des Aluminium-Tellers durch einen aus Stahl, zum anderen mussten die Gabelgelenke ausgeweitet werden, um eine Bewegung möglich zu machen. Dies hatte jedoch zur Folge, dass die zur Fixierung vorgesehenen Schrauben nicht mehr genügend Kraft auf das Gelenk ausüben konnten, um eine Fixierung für die Dauer einer Beschichtung zu gewährleisten. Es mussten daher Einlegeplättchen verwendet werden, die eine Veränderung des Winkels verhindern.

### 2.2.5 Die mittlere Schale

Da es zu diesem Zeitpunkt aufgrund der Anforderung der Katalyse-Experimente notwendig wurde, wurde parallel zu diesen Versuchen eine zweite Schale entworfen, die ein geringfügig größeres Füllvolumen von mindestens 30 ml aufweisen sollte als der bisherige Aufbau mit seinem Füllvolumen von bis zu 20 ml. Dargestellt ist diese Konstruktion in Abbildung 2.14. Als Schale dieses Aufbaus wurde, wie in Abbildung 2.14 (b) zu sehen ist, eine vergrößerte Kopie der originalen kleinen Schale mit 20 ml konstruiert, während für den neuen Teller der Teller der Superbowl verkleinert wurde (2). Zusätzlich wurde noch ein Zwischenstück hinter dem Teller platziert (1), um die Schale näher an die Sputterquellen zu bringen und dadurch die Sputterrate auf dem Substrat zu erhöhen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird diese Schale "mittlere Schale" genannt.

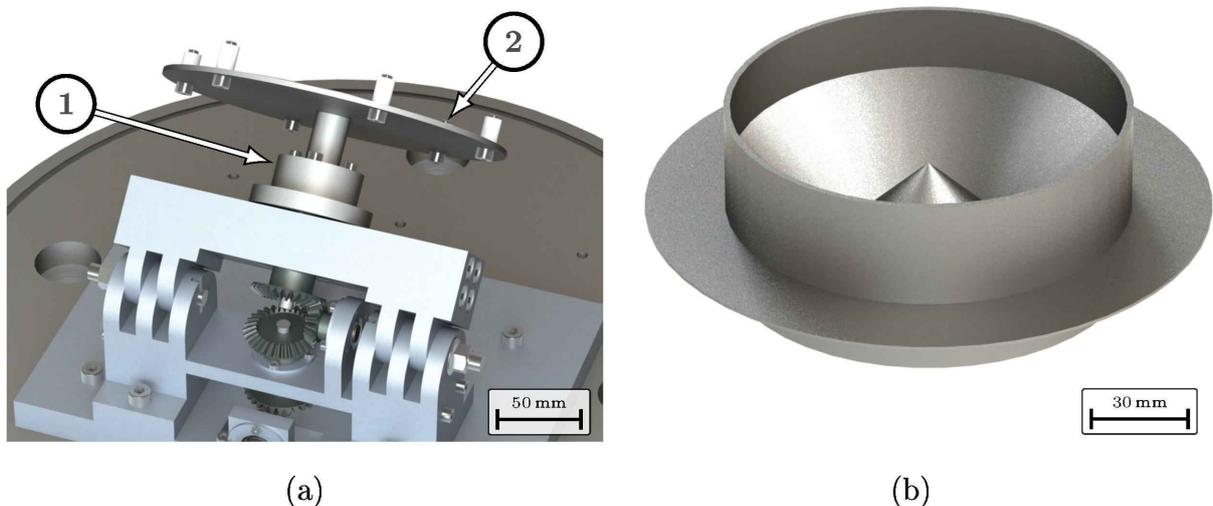


Abbildung 2.14: Gerenderte Bilder der 3D-Modelle der Antriebskonstruktion der mittleren Schale am Bodenflansch (a) und der mittleren Schale selbst (b).

In Abbildung 2.15 ist ein Größenvergleich der drei Schalen zu sehen. Für alle drei Designs liefert der Erschütterungsmechanismus zufriedenstellende Ergebnisse was die Schichtgleichmäßigkeit auf den Substratpartikeln und die Beschichtung aller Partikel betrifft, jedoch ist vor allem bei der Superbowl die Wanderbewegung durch das Anheben und wieder Hinunterfallen so groß, dass sich die Sputterquellen nicht mehr sauber auf das Substrat ausrichten lassen und daher ein Teil des Sputterstrahles immer die Schalenaußenseite trifft.

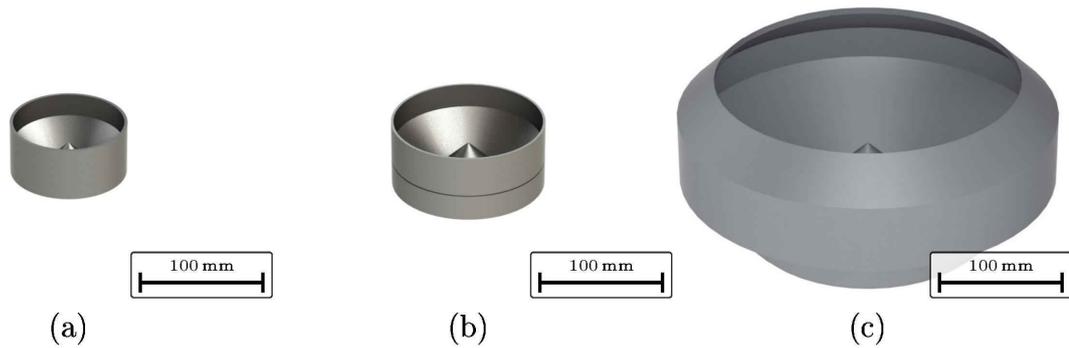


Abbildung 2.15: Zum Größenvergleich, gerenderte Bilder der 3D-Modelle der kleinen Schale (a), der mittleren Schale (b) und der Superbowl (c) im selben Maßstab.

## 2.3 Mikrohohlglaskugeln

Wie bereits angesprochen, fiel die Wahl des pulverförmigen Substrates für die Charakterisierung der Superbowl, und daher in weiterer Folge auch für diese Arbeit, auf Mikrohohlglaskugeln. Diese Entscheidung wurde natürlich auch von der Tatsache beeinflusst, dass Mikrohohlglaskugeln bereits in den Arbeiten zur Speicherung von Wasserstoff verwendet wurden und daher bereits Erfahrungen mit ihrem Umgang gesammelt werden konnten. [17] Hinzu kommt, dass Mikrohohlglaskugeln eine ganze Reihe unterschiedlichster Anwendungen besitzen und sie daher durch ihre Herstellung im industriellen Maßstab vergleichsweise geringe Anschaffungskosten haben. Außerdem stellen sie mit ihrer geringen Dichte und den im Kapitel 2.1 beschriebenen Agglomerationseigenschaften einen sehr ungünstigen Fall dar. Es wurde spekuliert, dass nach einer erfolgreichen Beschichtung von Mikrohohlglaskugeln viele andere pulverförmige Substrate kein Problem darstellen sollten. Das für diese Arbeit verwendete Fabrikat trägt die Bezeichnung S38 und wird von 3M™ hergestellt und vertrieben. In diesem Kapitel soll zuerst ein Überblick über die Herstellung und Verwendung von Mikrohohlglaskugeln gegeben werden, bevor dann im Detail auf die S38 Mikrohohlglaskugeln und ihre Eigenschaften genauer eingegangen wird. [1, 20]

### 2.3.1 Herstellung von Mikrohohlglaskugeln

Wie bereits erwähnt wurde, existiert eine Reihe verschiedenster Mikrokugeln für verschiedenste Anwendungen, wie zum Beispiel poröse Keramikugeln für chemische, elektronische und pharmazeutische Anwendungen oder Kugeln aus Kunststoffen und Kunstharzen mit einer Reihe von Anwendungen in der Medizin zur gezielten Wirkstofffreisetzung am Zielort oder in der Diagnostik und in der Lebensmitteltechnik zur gezielte Abgabe von künstlichen Farb- und Geschmacksstoffen. [1, 17, 20, 21, 22] Neben diesen Anwendungen für Mikrokugeln und Mikrohohlkugeln aus anderen Materialien als Glas gibt es auch eine große Auswahl an Anwendungen für Glaskugeln, ähnlich wie jene, die für diese Arbeit verwendet wurden. Anwendungen für diese Mikroglaskugeln aus beispielsweise Quarzglas, Kalknatronglas oder Borosilikatglas beinhalten unter anderem folgende Bereiche:

- Als Komponente in Verbundwerkstoffen, um isolierende, feuerfeste bzw. feuerhemmende Eigenschaften zu erzielen, aber auch um Gewicht und Festigkeit in Erzeugnissen in Leichtbauweise positiv zu beeinflussen.

- Als Zusatz im Spritzguss und beim Extrudieren von Kunststoffen, um Gewicht, Härte und chemische Widerstandsfähigkeit zu verbessern sowie die Viskosität und den Schwund zu verringern.
- Als Additiv in Farben und Lacken, um ihrer Wirkung als Korrosionsschutz bzw. als Schutz vor Strahlung zu verbessern.
- In der Bauchemie als Zusatz, um in Materialien wie Beton Dichte und Festigkeit zu verbessern, aber auch als Komponente in Wärmedämmungen.

Aufgrund dieser Vielzahl an verschiedenen Anwendungen existieren auch unterschiedlichste Methoden der Herstellung dieser Mikrohohlglaskugeln mit unterschiedlicher Kontrolle über die Kugelparameter wie Größen- und Wandstärkenverteilung sowie Materialzusammensetzung und mechanische Eigenschaften. Ein Überblick über alle Herstellungsverfahren würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Daher sollen hier nur kurz die zwei wichtigsten Herstellungsmethoden, die Sprühpyrolyse (spray pyrolysis process) und die Flüssigkeitströpfchen Methode (liquid droplet method), beschrieben werden. [1, 17, 20, 21]

### Sprühpyrolyse (spray pyrolysis process)

Bei der Sprühpyrolyse werden mikroskopische Glaspartikel und ein Treibmittel, üblicherweise ein Sulfat oder Harnstoff, in eine Gasflamme eingeblasen. Durch die Temperatureinwirkung der bei 1000 °C bis 1200 °C brennenden Flamme bilden sich, wie in Abbildung 2.16 gezeigt, aufgrund der veränderten Viskosität und Oberflächenspannung zuerst kugelförmige Tropfen. Durch die vom Treibmittel freigesetzten Gase entstehen im Inneren dieser Kugeln Hohlräume. Diese Hohlkugeln werden dann rasch abgekühlt, um ihre sphärische Form zu erhalten. Die Größenverteilung der entstandenen Mikrohohlkugeln hängt sehr stark von den als Ausgangsstoff verwendeten Glaspartikeln ab. Am einfachsten können solche Partikel durch Zerbrechen und Zerstoßen von Glas erzeugt werden, was jedoch eine sehr uneinheitliche Größe und Wandstärke zur Folge hat. Eine andere Methode zur Herstellung der Glaspartikel ist der Trockengelprozess (dried gel process). Hier wird ein Gel aus den gewünschten Komponenten hergestellt, getrocknet und anschließend zermahlen. [23]

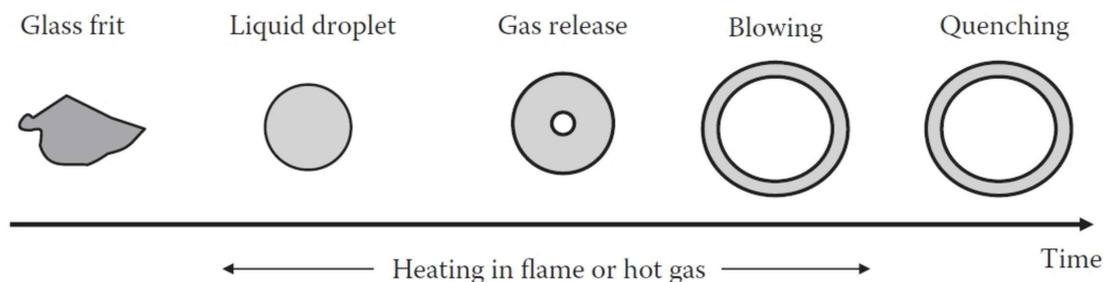


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Herstellung von Mikrohohlglaskugeln mittels Sprühpyrolyse. [23]

## Flüssigkeitströpfchen Methode (liquid droplet method)

In dieser Methode wird ein Fallturm eingesetzt, in den die Komponenten, die später das Glas ausbilden, als wässrige Lösung eingesprüht werden. Abbildung 2.17 zeigt schematisch einen solchen Fallturm mit seinen verschiedenen, beheizten Stufen. Zuerst wird in der ersten Stufe das Wasser an der Oberfläche der Tröpfchen verdampft, sodass sich eine gelartige Haut um die noch flüssigen Tröpfchen bildet. Danach wird in der zweiten Stufe das restliche Wasser verdampft, das durch die Hülle nach außen diffundiert und es entstehen feste Hohlkugeln aus Gel. In der dritten Stufe verschmilzt durch die hohen Temperaturen das Gel der Kugeln zu einer dichten Außenhülle aus Glas. Danach werden in der vierten Stufe noch Restgase aus dem Kugelnern freigesetzt, die durch die Kugelwände nach außen diffundieren. Zuletzt werden die Kugeln zum Aushärten abrupt abgekühlt und am unteren Ende des Turms gesammelt. Die auf diese Weise erzeugten Mikrohohlglaskugeln weisen eine nahezu einheitliche Größe und Wandstärke auf und eine Variation der Prozessparameter erlaubt eine sehr genaue Steuerung der Kugeleigenschaften. [23]

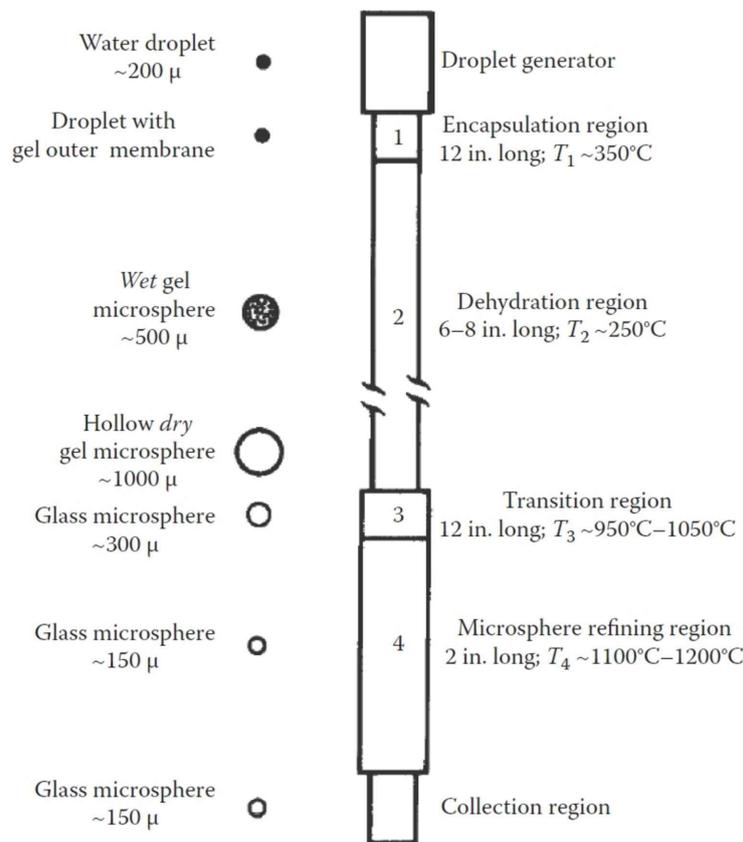


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung eines Fallturms mit seinen verschiedenen Zonen. [23]

Natürlich werden die genauen Details der Herstellung sowie die genaue Materialzusammensetzung der S38 Mikrohohlglaskugeln von 3M™ nicht veröffentlicht. Trotzdem soll in diesem Kapitel versucht werden, anhand der von 3M™ bekanntgegebenen Daten und aus Messungen die in vorangegangenen Projekten bzw. im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ein möglichst komplettes Bild aller für diese Arbeit nötigen Kugeleigenschaften zusammenzusetzen.

### 2.3.2 Chemische Zusammensetzung

Im Rahmen früherer Arbeiten konnte von 3M™ zwar nicht die exakte Zusammensetzung in Erfahrung gebracht werden, jedoch wurde bestätigt, dass es sich bei dem Material der S38 Mikrohohlkugeln um ein typisches alkaliarmes Borosilikatglas handelt. Dies bedeutet laut DIN ISO 3585 eine Zusammensetzung aus 80,6 wt% SiO<sub>2</sub>, 12,5 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,2 wt% Na<sub>2</sub>O, 2,2 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,5 wt% Spurenelementen. Eigenschaften von Borosilikatglas, durch die es sich als Material für Mikrolaskugeln auszeichnet, sind seine hohe chemische Beständigkeit, die geringe Wärmeausdehnung und die hohe Temperaturwechselfestigkeit. Daneben sind die hohe mechanische Festigkeit und die glatte, porenfreie Oberfläche charakteristisch. [24]

### 2.3.3 Thermische Eigenschaften

Die thermische Belastbarkeit der Mikrohohlglaskugeln ist wichtig, da die große totale Oberfläche aller Kugeln Sputtern über längere Zeiten mit sehr hohen Leistungen notwendig macht. Laut 3M™ tritt bei einer Temperatur von etwa 600 °C nach zwei Stunden eine Verformung der Kugeln auf, die eine Zunahme der Schüttdichte um 10 % zur Folge hat. [21] Es wurde jedoch in Experimenten von Jürgen Bauer festgestellt, dass die ersten Verformungen bereits ab einer Temperatur von 400 °C auftreten. [20, 21]

### 2.3.4 Größencharakteristik

Vom Hersteller wird außerdem angegeben, dass die Kugeln einen durchschnittlichen Durchmesser von 40 µm aufweisen und dass in ihrer Größenverteilung jeweils nicht mehr als 10 % der Kugeln über 75 µm bzw. unter 15 µm liegen. Des Weiteren wird angegeben, dass keine Durchmesser von mehr als 85 µm vorliegen. Diese Angaben wurden von Gerwin Schmid in [5] überprüft. Dabei wurden 1091 Kugeln aus Bildaufnahmen, die in einem Rasterelektronenmikroskop entstanden sind, vermessen. Gefunden wurde ein Mittelwert von 14,21 µm mit einer Standardabweichung von 12,68 µm, wenn über den Durchmesser direkt gemittelt wurde, und 24,46 µm mit einer Standardabweichung von 37,77 µm, wenn der Durchmesser über das gemittelte Kugelvolumen berechnet wurde. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über diese Ergebnisse während die exakte Statistik in [5] gefunden werden kann. [1, 5]

	Gemessen	Herstellerangabe [21]
Mittelwert	14,21 µm	40 µm
Maximum	94,36 µm	75 µm (bei 90 %)
Minimum	1,57 µm	15 µm (bei 10 %)
Standardabweichung	12,68 µm	

Tabelle 2.1: Statistik über die Größenverteilung der Mikrohohlglaskugeln. [5]

Daneben wurde ebenfalls die Wandstärke an einigen zerbrochenen Kugeln untersucht. Dabei wurde eine Dicke von 0,69 µm mit einer Standardabweichung von 0,17 µm gefunden, wobei eine klare Korrelation zwischen Kugeldurchmesser und Wandstärke festgestellt werden konnte. [5]

### 2.3.5 Untersuchungen von Splittern

Neben diesem doch signifikanten Größenunterschied der Kugeln untereinander wurden im Pulver auch noch eine Menge zerbrochene Kugeln und Glassplitter gefunden. Daher wurden von Andreas Eder Beschichtungsversuche durchgeführt, bei denen Kugeln in einem bestimmten Größenbereich verwendet wurden. Dies geschah über eine Siebung der Kugeln in einem Siebturm. Da die feinen Siebe jedoch sehr schnell verstopfen und daher der Durchsatz sehr gering ist, wurden nur ausgewählte Experimente mit diesen gesiebten Kugeln durchgeführt. Daneben wurden mit Hilfe eines Scheidetrichters die absinkenden zerbrochenen Kugeln und Kugelsplitter von den aufschwimmenden unbeschädigten Kugeln getrennt. In Abbildung 2.18 ist der Unterschied zwischen gesiebten Kugeln, gewaschenen Kugeln und dem herausgewaschenen Rest abgebildet. [20]

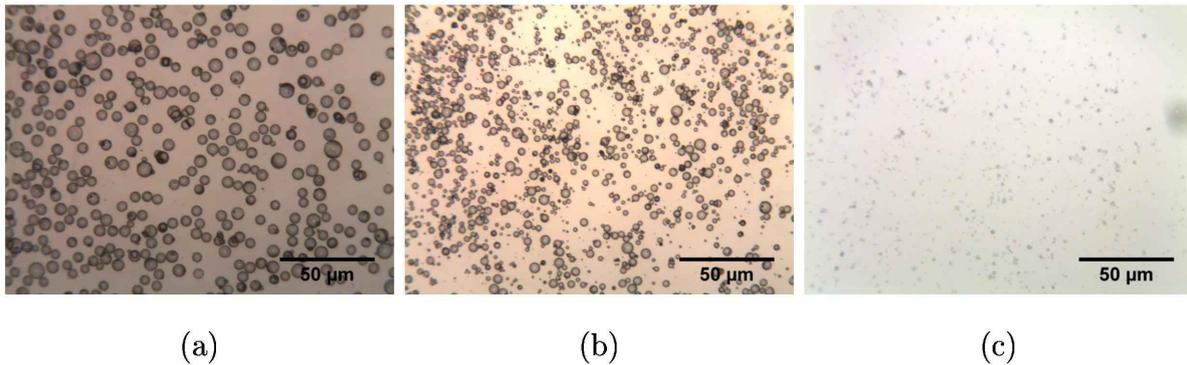


Abbildung 2.18: Aufnahmen mittels Durchlichtmikroskop (mit 50-facher Vergrößerung) von mit 50 µm Maschenweite gesiebten Kugeln (a), Kugeln ohne den herausgewaschenen Anteil (b) und nur der herausgewaschene Anteil (c). [20]

### 2.3.6 Rieselhilfe (anti-caking agent)

3M™ verwendet Kieselsäure als Rieselhilfe (anti-caking agent), um eine Agglomeration der Mikrohohlglaskugeln während des Herstellungsprozesses und der Weiterverarbeitung zu verhindern. Es kann angenommen werden, dass dieser in Abbildung 2.19 dargestellte Wirkstoff die Schichthaftung beeinflusst. Daher wurde von Jürgen Bauer mit verschiedenen Methoden, wie der Anwendung einer leichten Base bzw. eines Lösungsmittels jeweils mit und ohne Wärmezufuhr unter Einsatz eines Ultraschallbades, versucht, die Kieselsäure zu entfernen. Dabei wurde festgestellt, dass durch alle Verfahren zwar eine leichte Reduktion der Kieselsäure erreicht werden kann, ein vollständiges Entfernen jedoch nicht möglich ist. [20]

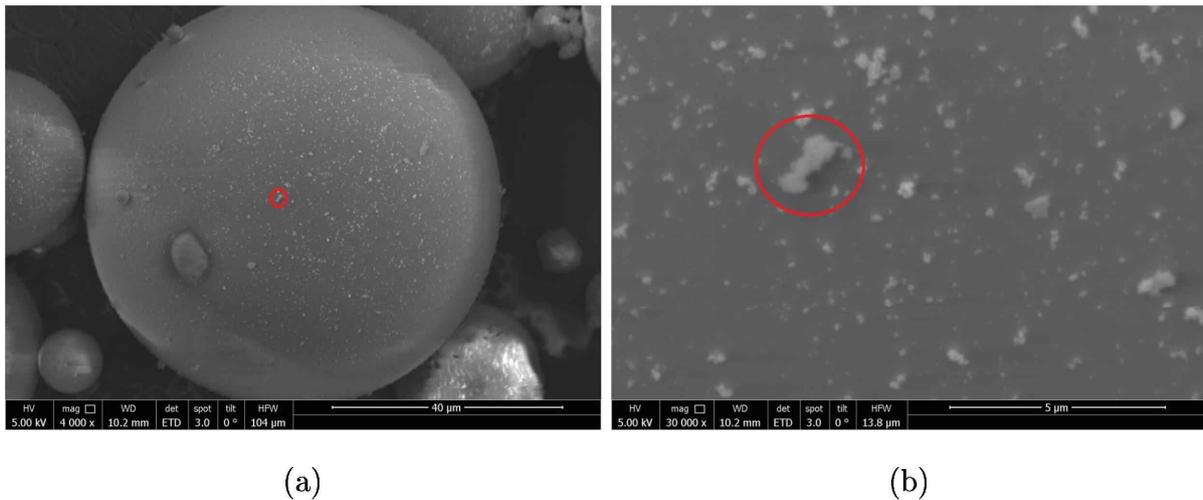


Abbildung 2.19: Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop einer Kugel mit markiertem anti-Caking Agent bei 4000-facher (a) und 30000-facher (b) Vergrößerung. [20]

# Kapitel 3

## Bestimmung der Schichtdicke

Die Bestimmung der Schichtdicke von Mikropartikeln im für diese Arbeit verwendeten Größenbereich ist keine einfache Aufgabe. Diese Problematik wird noch zusätzlich durch den Wunsch erschwert, auch eine Aussage über die Schichtgleichmäßigkeit zu treffen. In diesem Kapitel soll eine Übersicht über die hierfür in der "Arbeitsgruppe für dünne Schichten" gefundenen Lösungen gegeben werden.

### 3.1 Abschätzung der Schichtdicke über die Sputterrate

Eine in der Beschichtungstechnik weit verbreitete Methode der Bestimmung von Schichtdicken  $d_{plan}$  auf planen Substraten ist eine Abschätzung über die Sputterrate. Dabei wird zuerst eine Schicht bei definierter Leistung und Dauer auf einem Glas- oder Siliziumträger abgeschieden und mittels Profilometer-Messung an einer Schichtkante die Schichtdicke bestimmt. Anschließend wird, wie in Gleichung 3.1 gezeigt, aus der daraus gewonnenen Geschwindigkeit  $\dot{x}$  des Schichtwachstums, auch Sputterrate genannt, über die Beschichtungszeit  $t$  der nachfolgenden Beschichtung deren Schichtdicke  $d_{plan}$  errechnet.

$$d_{plan} = \dot{x} t \quad (3.1)$$

Analog zu dieser einfachen Methode wurde von Andreas Eder und Gerwin Schmid versucht eine passende Abschätzung proportional zur Beschichtungszeit und zur Sputterrate auch für die Schichtdicke auf granulearem Material  $d_{gran}$  zu finden. Das Ergebnis dieser Anstrengungen wird durch den in Gleichung 3.2 gezeigten Zusammenhang beschrieben.

$$d_{gran} = \dot{x} t \frac{S_{exp}}{O} = \dot{x} t \frac{d_{mean} S_{exp}}{6 V f_{circ} f} \quad (3.2)$$

Hier wurde der normale Ausdruck für eine Schichtdicke  $d_{plan} = \dot{x} t$  mit dem Verhältnis der exponierten Oberfläche des pulverförmigen Substrates  $S_{exp}$  zur zu beschichtenden gesamten Oberfläche  $O$  aller granularen Teilchen multipliziert, wobei für die einzelnen Parameter folgendes gilt:

$d_{mean}$	mittlerer Kugeldurchmesser [m]
$\dot{x}$	Sputterrate [m/s]
$t$	Beschichtungszeit [s]
$S_{exp}$	beim Sputtern exponierte Oberfläche [m <sup>2</sup> ]
$O$	Oberfläche aller granularer Substratpartikel $O = \frac{6 \cdot V \cdot f_{circ} \cdot f}{d_{mean}}$ [m <sup>2</sup> ]

$V$	Volumen des Substrates [m <sup>3</sup> ]
$f$	Packungsdichte des pulverförmigen Substrates [dimensionslos]
$f_{circ}$	Formfaktor des Substrates [dimensionslos]

Nachfolgend soll auf die einzelnen Parameter kurz im Detail eingegangen werden:

### 3.1.1 Der mittlere Durchmesser $d_{mean}$

Wie in Kapitel 2.3.4 bereits erwähnt, kann die Berechnung des mittleren Durchmessers aus den von Gerwin Schmid manuell vermessenen Kugeln auf verschiedene Arten erfolgen. Neben einer direkten Mittelwertbildung der Kugeldurchmesser ist auch eine Bildung des Mittelwertes der Oberfläche oder des Volumens möglich. Ausgehend davon kann dann auf den mittleren Durchmesser rückgerechnet werden. Diese Methoden entsprechen der Berechnung eines quadratischen bzw. kubischen Mittels. Da im Rahmen dieser Arbeit der mittlere Radius ausschließlich im Zusammenhang mit der Oberfläche betrachtet wurde, wurde das quadratische Mittel des Durchmessers von 19,04 µm für alle weiteren Überlegungen verwendet. Daneben existieren aber auch noch andere Berechnungsmöglichkeiten. Zum Beispiel wurde von Gerwin Schmid in [1] eine Methode gewählt, die sowohl Volumen als auch Oberfläche berücksichtigt, da er in seiner Arbeit auch Berechnungen zum Partikelvolumen durchzuführen hatte. [1]

$$d_{mean} = \frac{6 \sum_{i=0}^N V_{sph,i}}{\sum_{i=0}^N O_{sph,i}} \quad (3.3)$$

Mit  $A_i$  der Oberfläche und  $V_i$  dem Volumen der  $i$ -ten Kugel. Die unterschiedlichen Werte für die verschiedenen Berechnungsmethoden des Mittelwerts sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Mittelwert der Kugeldurchmesser	Aus dem Mittelwert der Oberfläche errechneter Durchmesser	Aus dem Mittelwert des Volumens errechneter Durchmesser	Aus der Kombination von Oberfläche und Volumen errechneter Durchmesser
14,21 µm	19,04 µm	23,71 µm	40,39 µm

Tabelle 3.1: Vergleich des errechneten mittleren Durchmessers mit den verschiedenen Methoden. [1]

### 3.1.2 Die gesamte Oberfläche aller Substratpartikel $O$

Um die gesamte Oberfläche  $O$  aller Substratteilchen zu ermitteln, wurde zuerst das Volumen des pulverförmigen Substrates  $V$  mit einem Verdichtungsfaktor  $f$  multipliziert, der die Packungsdichte des Substrates beschreibt. Dies liefert eine Abschätzung für das Gesamtvolumen der Substratteilchen selbst. Für die kugelförmigen Mikrohohlglaskugeln wurde beispielsweise ein Faktor von  $f = 0,63$  verwendet, während er für pulverförmige

Diamanten bei  $f = 0,53$  liegt. Als nächstes wurde durch den aus der mittleren Oberfläche ermittelten Durchmesser dividiert und mit 6 multipliziert. Diese Operation folgt aus dem Zusammenhang zwischen Kugeloberfläche und Kugelvolumen von  $O = \frac{6V}{d}$ .

Da diese Rechnung von annähernd kugelförmigem Substrat ausgeht, muss zuletzt noch ein geometrischer Formfaktor  $f_{circ}$  dazu multipliziert werden. Dieser Faktor ist bei exakt kugelförmigem Substrat  $f_{circ} = 1$  und berücksichtigt bei nicht kugelförmigen Substratteilchen die größere Oberfläche im Verhältnis zum Teilchenvolumen und den kleineren Anteil der Teilchenoberfläche, der gegenüber dem Sputterstrahl exponiert ist, wenn ein Teilchen im Substratgefäß aufschwimmt. (Zum Beispiel ist  $f_{circ} = 0,9$  für Diamanten.) Diese Faktoren gemeinsam mit der aus dem Volumen errechneten, idealen Oberfläche beschreiben somit, wie in Gleichung 3.4 gezeigt, die tatsächliche Oberfläche  $O$  aller Substratpartikel. [1, 19]

$$O = \frac{6 V f_{circ} f}{d_{mean}} \quad (3.4)$$

Dies resultiert für Mikrohohlglaskugeln in der folgenden Partikeloberfläche pro Pulvervolumen.

$$O = \frac{6 V f_{circ} f}{d_{mean}} = \frac{6 \cdot 1 \text{ dm}^3 \cdot 1 \cdot 0,63}{19,04 \mu\text{m}} = 198,52 \frac{\text{m}^2}{\text{dm}^3} \quad (3.5)$$

### 3.1.3 Die dem Sputterstrahl gegenüber exponierte Oberfläche $S_{exp}$

Für den vereinfachten Fall, dass sich das pulverförmige Substrat annähernd wie eine Flüssigkeit verhält, kann die dem Sputterstrahl ausgesetzte Fläche, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, leicht dem 3D-Modell entnommen werden.

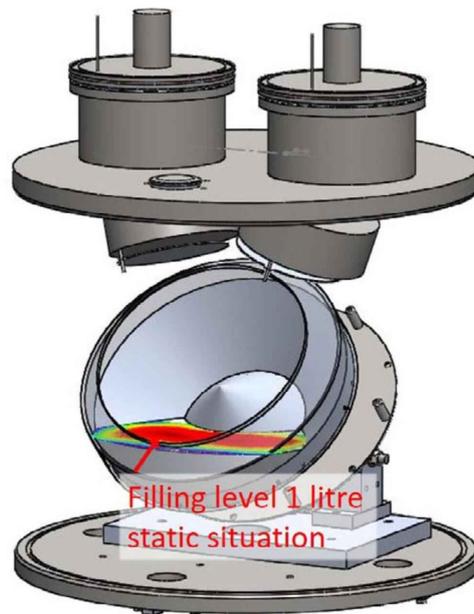


Abbildung 3.1: Gerendertes Bild des 3D-Modells der Superbowl mit einer Füllung von einem Liter (markiert ist die exponierte Oberfläche). [19]

Dies geschah für die kleine Schale im Rahmen von [1] und ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Es muss dazu erwähnt werden, dass der Grund für die kleine Variation des An-

stellwinkels von 35° auf nur 55° durch die Limitierungen der kleinen Schale begründet ist. Diese weist nämlich mit zunehmendem Winkel eine rapide kleiner werdende Pulverkapazität auf, während bei Winkeln kleiner als 35° die Schlagkraft bereits nicht mehr ausreicht, um eine Agglomeration zu verhindern. [1, 20]

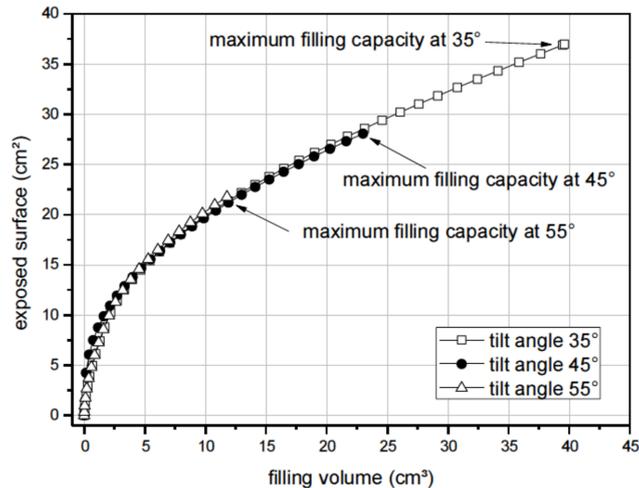


Abbildung 3.2: Exponierte Oberfläche eines pulverförmigen Substrats in der kleinen Schale als Funktion der Pulvermenge bei 35°, 45° und 55°. [1]

Für die Superbowl wurde von Andreas Eder ebenfalls eine solche Abschätzung durchgeführt und daraus dann empirisch der in Gleichung 3.6 gezeigte Zusammenhang bestimmt.

$$A_{expo} = y_0 + A_1(1 - e^{\frac{-V}{t_1}}) + A_2(1 - e^{\frac{-V}{t_2}}) \quad (3.6)$$

Wobei  $A_x, t_x$  und  $y_0$  die Variablen der Ausgleichsrechnung sind und  $V$  das Volumen des Substrates ist.

Während die oben gewählten Näherungen auf gesiebte Mikrohohlglaskugeln und pulverförmige Diamanten gut zutrifft, muss erwähnt werden, dass sich im Vakuum nicht alle pulverförmigen Substrate wie Flüssigkeiten verhalten. Vor allem die nicht gesiebten Mikrohohlglaskugeln, die für diese Arbeit verwendet wurden, haben nicht ausreichend gute Rieseigenschaften, um diese Annahme zu treffen. Wie in Abbildung 3.3 gezeigt, ist die exponierte Oberfläche deutlich größer, als dies bei einer Flüssigkeit der Fall wäre.



Abbildung 3.3: Foto der Mikrohohlglaskugeln in der kleinen Schale. [1]

### 3.1.4 Die Sputterrate in der Schale $\dot{x}$

Die Bestimmung der Sputterrate wurde, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, durch Abscheidung einer Schicht auf einem teilweise abgedeckten Glas- oder Siliziumträger durchgeführt. Die Vermessung der so entstandenen Kante erfolgte mittels einer taktilen Profilometer-Messung mit einem Taylor Hobson Pneumo Surtronic 3+ Profilometer. Entscheidend für die weitere Verwendung dieser Messung zur Abschätzung der Schichtdicke ist die Position des Glasträgers in der Schale, da die Rate signifikant von der Distanz zu den Quellen abhängt und schon wenige Zentimeter eine gravierende Änderung im Ergebnis bewirken. Hinzu kommen außerdem weitere Effekte, wie die Abschattung durch den Rand der Schale. Aus diesen Gründen wurde zusätzlich eine Folie in die Schale eingebracht, die den Füllstand simulierte und aus der, mit der in Kapitel 3.2 beschriebenen Transmissionsmessung eines Durchlichtscanners, eine wie in Abbildung 4.8 gezeigte Verteilung der Sputterstrahlintensität bestimmt wurde.



Abbildung 3.4: Foto der Superbowl mit Glasträgern zur Bestimmung der Sputterrate.

## 3.2 Optische Messung

Die wichtigste für diese Arbeit verwendete Messmethode ist die zerstörungsfreie Auswertung der Transmission in optischen Durchlicht-Aufnahmen. Dabei wurde "Diamond-View", eine von Harald Mahr entwickelte Software, verwendet, die Objekte in einem Bild erkennt, isoliert und nach Berücksichtigung einer Referenzaufnahme eine genaue Analyse der Schichtdickenverteilung auf allen Substratteilchen ermöglicht. Es ist diese genaue Analyse der Schichtdickenverteilung einer statistisch signifikanten Anzahl von Mikropartikeln, die den klaren Vorteil dieser Messmethode gegenüber den anderen, hier vorgestellten Verfahren darstellt. Nachteil dieses Verfahrens ist dafür, dass nur Mikropartikel und Schichtdicken, die für optisches Licht durchlässig sind, vermessen werden können. Da die geringe Größe der Partikel die Verwendung eines Durchlichtscanners wegen seiner zu geringen Auflösung unzweckmäßig macht, wurde von Harald Mahr, Gerwin Schmid, Andreas Eder und Marie-Theres Smolle ein optisches Mikroskop umgebaut und unter anderem um einen Kreuztisch, eine Durchlicht-Quelle und eine spezielle Kamera erweitert. Abbildung 3.5 (a) zeigt ein Foto des Mikroskops, während die Abbildungen 3.5 (b) und (c) typische Aufnahmen mit diesem Mikroskop von beschichteten Diamanten bzw. von beschichteten Mikrohohlglaskugeln zeigen. [25]

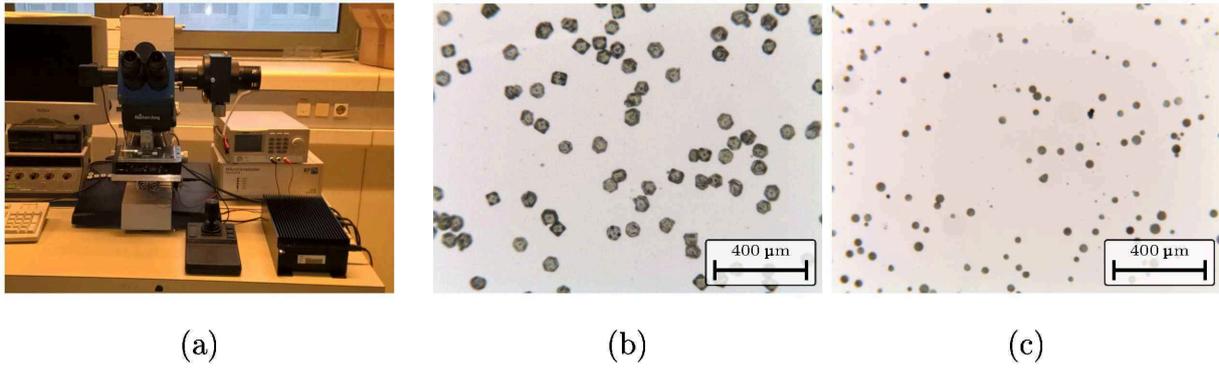


Abbildung 3.5: Foto des optischen Mikroskops (a) und typische Aufnahmen von Diamanten (b) und von Mikrohohlglaskugeln (c) mit diesem Mikroskop.

### 3.3 Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

#### 3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie – FEGSEM (field emission gun scanning electron microscope)

Neben den optischen Messungen ist die zweite für diese Arbeit wichtige Messmethode eine Untersuchung der Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop „FEI Quanta 200 FEG“. Die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe, die bei Elektronenmikroskopen zur Bildherstellung verwendet wird, ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Dabei wurden, wie für diese Art der Mikroskopie üblich, die Sekundärelektronen zur Bildherstellung verwendet. Daneben ist aber auch eine Analyse der Rückstreuerelektronen und der charakteristischen Röntgenstrahlung möglich.

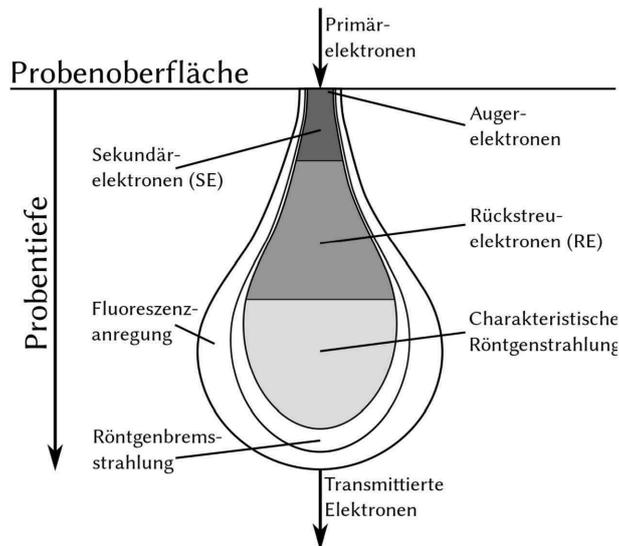


Abbildung 3.6: Anregungsbirne des Elektronenstrahls eines Rasterelektronenmikroskops. [26]

In Abbildung 3.7 ist eine typische Aufnahme einer beschichteten Mikrohohlglaskugel mit dem Rasterelektronenmikroskop zu sehen.

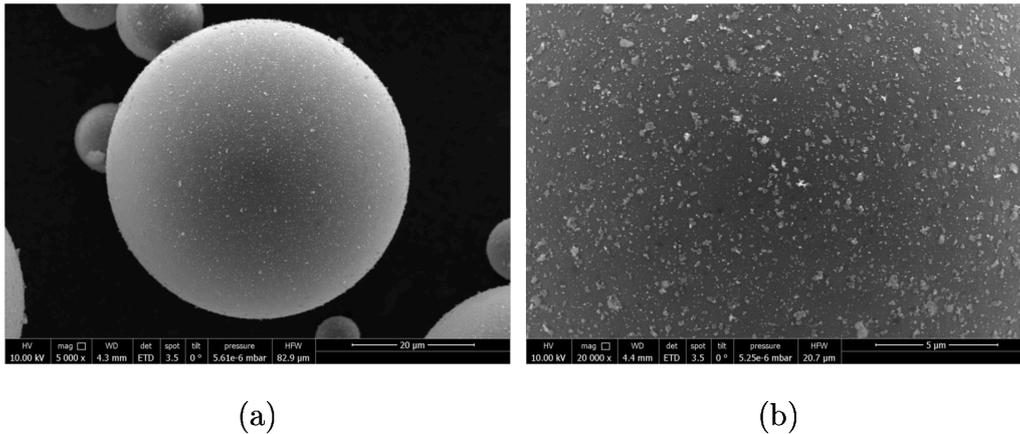


Abbildung 3.7: Typische Aufnahme einer kupferbeschichteten Mikrohohlglaskugel auf dem Rasterelektronenmikroskop in verschiedenen Vergrößerungen.

Aus Aufnahmen dieser Art kann sehr gut bestimmt werden, dass alle Substratpartikel beschichtet sind und auch, dass die Schicht auf den einzelnen Partikeln gleichmäßig und geschlossen ist. Jedoch sind dies lediglich qualitative Aussagen, da nur mit Rasterelektronenmikroskopaufnahmen alleine keine quantitative Aussage über die Schichtdicke und ihre Verteilung gemacht werden kann.

### 3.3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy)

Diese Messmethode zur chemischen Analyse verwendet die in Abbildung 3.6 dargestellte, charakteristische Röntgenstrahlung zur Spektroskopie. Diese Röntgenstrahlung wird von einem Detektor aufgezeichnet und wie in Abbildung 3.8 exemplarisch dargestellt in einem Histogramm als Zähler pro Energieintervall ausgegeben.

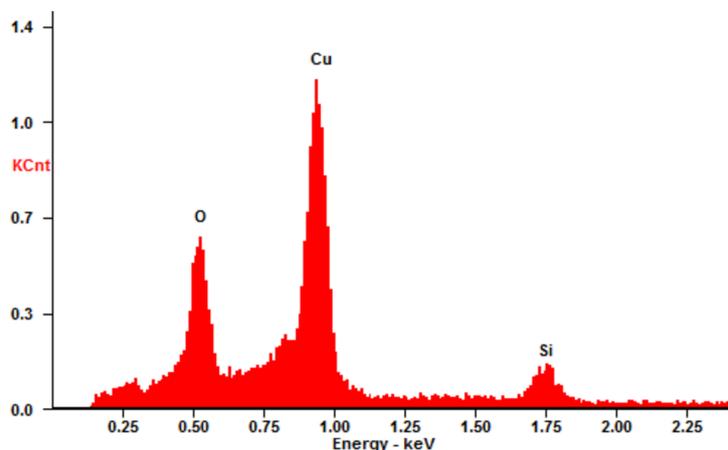


Abbildung 3.8: Ein typisches, mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie aufgezeichnetes Spektrum einer kupferbeschichteten Mikrohohlglaskugel.

EDX-Messungen bieten eine sehr gute und robuste Möglichkeit, qualitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung zu machen. Für exakte Aussagen über die

chemische Zusammensetzung müssen jedoch die genaue Geometrie, Materialstruktur und Homogenität berücksichtigt werden, da die Tiefe und Form der in Abbildung 3.6 gezeigten Anregungsbirne von diesen Faktoren abhängig ist. Alle drei genannten Probleme treten bei der Untersuchung gesputterten Schichten auf granularen Materialien auf. Da die Schichtdicke auf Grund ihrer optischen Auswertbarkeit und den technischen Möglichkeiten der Sputteranlage sehr gering ist, musste für die EDX Analyse der Proben außerdem die Beschleunigungsspannung der Primärelektronen auf 5 kV reduziert werden. Dies macht die quantitative Interpretation der Ergebnisse unmöglich, da die verwendete Auswertungssoftware für eine Spannung von 15 – 20 kV kalibriert ist.

Um mit dieser Messmethode nun eine Aussage über die Schichtdicke treffen zu können, wurde daher mit Hilfe eines Korrekturfaktors versucht, das qualitative Röntgenspektrum direkt in eine Schichtdicke umzurechnen. Die Überlegung dahinter ist, dass die Anregungsbirne bei geringen Schichtdicken sowohl in der zu vermessenden Schicht als auch im Partikelmaterial liegt und somit beide Materialien im Ergebnis aufscheinen. Bei höheren Schichtdicken steigt dann der Anteil der Schicht im Spektrum, da immer weniger Primärelektronen weit genug vordringen, um das Substratmaterial für die Abgabe der Röntgenstrahlung anzuregen. Entscheidend ist dabei, dass zur Schichtdickenmessung gleichwertige Messungen verglichen werden. Auch wenn die Ergebnisse für das chemische Spektrum keinen tatsächlichen Werten entsprechen, kann mit einer einmaligen Bestimmung dieses Kalibrierfaktors für ein bestimmtes Schichtmaterial und Substrat eine Aussage über die Schichtdicke aller weiteren mit diesen Parametern durchgeführten Beschichtungen getroffen werden.

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, eine etwaige Korrelation zwischen Schichtdicke und der Partikelgröße des Substrates feststellen zu können, da der Partikeldurchmesser ohne großen Zusatzaufwand mit dem Rasterelektronenmikroskop bei der EDX-Messung bestimmt werden kann. Dies zeigt jedoch auch den großen Nachteil dieser Methode auf, da das manuelle Selektieren der Partikel die Vermessung größerer Stichproben unmöglich macht. Theoretisch sollte außerdem eine Einschränkung dieses Vorgehens das Erreichen eines Punktes sein, an dem nur noch das Schichtmaterial gemessen wird und somit eine Sättigung erreicht ist. Dieser Effekt wurde jedoch aufgrund der geringen Schichtdicken, die in dieser Arbeit vermessen wurden, noch nicht gefunden.

### 3.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Augerelektronenspektroskopie

Neben diesen Analysemethoden bestand außerdem der Bedarf nach einem Verfahren zur genaueren Untersuchung der Schichtoberfläche, um die bereits erwähnte, vermutete Oxidation der Schicht zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurden zusätzliche Messungen mit einem Röntgenphotoelektronenspektrometer oder XPS (X-ray photoelectron spectrometer) durchgeführt. Dieses ist in der Lage eine winkelaufgelöste Analyse sowohl der Röntgenphotoelektronen als auch der Augerelektronen durchzuführen. Eine detaillierte Beschreibung aller mit diesem Spektrometer durchgeführten Messungen mit allen Ergebnissen finden sich in Kapitel 5.2.1.

### 3.5 Gravimetrische Messungen

Neben diesen Methoden wurde vor allem zu Kontrollzwecken eine gravimetrische Messung durchgeführt. Dabei wurde die leere und befüllte Schale vor und nach jeder Beschichtung mit einer Waage (PCB 6000-0 von Kern u Sohn GmbH für die mittlere Schale und die Superbowl) gewogen, um dadurch die Gewichtszunahme  $m_{Schicht}$  des pulverförmigen Substrats zu bestimmen. Aus dieser Gewichtszunahme wird mit einer von Andreas Eder gefundenen Formel die Schichtdicke auf dem granularen Substrat  $d_{gran}$  abgeschätzt. [19]

$$d_{gran} = r_{mean} \left( \sqrt[3]{\left( \frac{m_{Schicht}}{\rho_{Schicht} f f_{circ} V} \right) + 1} - 1 \right) \quad (3.7)$$

Wobei für die einzelnen Parameter folgendes gilt:

$r_{mean}$	Der mittleren Kugelradius wie in Kapitel 3.1.1 bestimmt. [m]
$m_{Schicht}$	Das Gewicht der Schicht, bestimmt durch Wägung der Schale vor und nach jeder Beschichtung. [kg]
$\rho_{Schicht}$	Die Dichte des Schichtmaterials. Hier wurde näherungsweise die Dichte des Bulkmaterials verwendet. [kg/m <sup>3</sup> ]
$V$	Volumen des Substrates [m <sup>3</sup> ]
$f$	Packungsdichte des pulverförmigen Substrates [dimensionslos]
$f_{circ}$	Formfaktor des Substrates [dimensionslos]

Das große Problem dieser Methode ist die Ungenauigkeit der gemessenen Gewichtszunahme, da sich diese für einen Liter Substrat im Bereich einiger Gramm bewegt, während die Superbowl ein Gesamtgewicht von fast 4 kg besitzt. Zusätzlich erschwert kann dieses Problem noch durch die Beschichtung der Schale werden. Die Haftung dieser Schicht ist oft nicht ideal und Teilstücke können vom Erschütterungsmechanismus gelöst werden und dadurch das Messergebnis noch weiter verfälschen. Außerdem wurde bis zum Ende dieser Arbeit keine wirklich befriedigende Lösung für die Abdichtung der Ritzen in der Superbowl gefunden. Vor allem der Spalt zwischen der Schale selbst und dem oberen Rand musste regelmäßig nachgebessert werden, da nach etwa 30 – 50 Betriebsstunden der zur Abdichtung verwendete Klebstoff undicht wird, sodass eine nicht unwesentliche Menge des Pulvers hindurchrieseln kann. Trotz dieser Probleme konnten vor allem für die Superbowl überraschend gute Übereinstimmungen zwischen dieser und den anderen Methoden zur Schichtdickenbestimmung gefunden werden. [19]

### 3.6 Leitfähigkeitsmessung

Neben diesen Methoden entstand auch die Idee einen Messstand zu konstruieren, der eine Abschätzung der Schichtdicke von leitenden Schichtmaterialien auf nichtleitendem Substrat erlaubt. Dieser von Christoph Tscherne, Andreas Eder und Schable David konstruierte Messstand ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Er entspricht einem für solche Messungen üblichen Aufbau, der ein Zusammendrücken des Pulvers mit einer definierten Kraft ermöglicht, um eine reproduzierbare Messung zu gewährleisten. Für diesen Messstand wurde dies erreicht, indem in einem durchsichtigen Kunststoffhohlzylinder das zu vermessende Pulver von oben und unten mit Kupferstempeln bedrückt wird. Die Kraft wird dabei über eine Mikrometerschraube eingestellt und von einer Kraftmessdose (KM40

Dynamometer der Firma ME-Meßsysteme GmbH) gemessen, während der Widerstand durch ein Keysight 34410A 6 1/2 Digit Multimeter bestimmt wurde. [27]

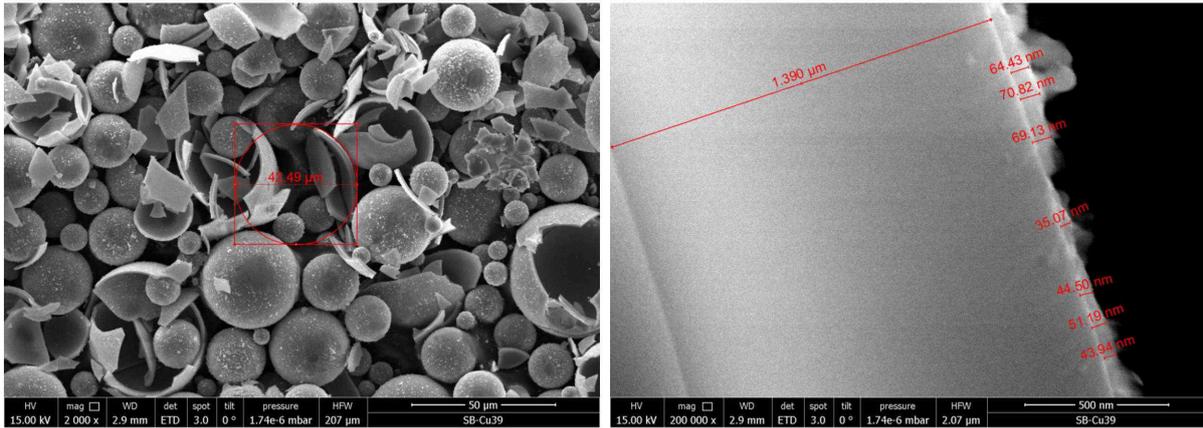


Abbildung 3.9: Gerendertes Bild des 3D-Modells des Messaufbaus zur Leitfähigkeitsmessung in Explosionsdarstellung. [27]

Als Vorbereitung auf die Messung wurden die Vibrationen eines Siebturms genützt, um 5 ml des zu messenden Pulvers in einem Messzylinder zu verdichten. Dieses wurde anschließend in den Kunststoffzylinder der Messapparatur umgefüllt und erneut mit dem Siebturm verdichtet. Dieser Prozess ist notwendig, da die verschiedenen Beschichtungen mit unterschiedlicher Schichtdicke die Dichte des Pulvers verändern und somit eine Bestimmung der zu vermessenden Menge über das Gewicht nur sehr schwer realisierbar wäre.

### 3.7 Direkte Messung der Schichtdicke an den Mikro-hohlglaskugeln

Neben diesen Messmethoden wurden von Gerwin Schmid und Andreas Eder eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um die Schichtdicke auf den Mikrohohlglaskugeln direkt zu ermitteln. Auch wenn diese Versuche für eine Auswertung der Beschichtungen, wie am Ende dieses Kapitels im Detail begründet, für diese Arbeit nicht verwendet wurden, sollen sie doch der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Die einfachste Methode der Messung der Schichtdicke auf Mikrohohlglaskugeln ist die direkte Messung am Querschnitt. Zu diesem Zweck wurden die Kugeln für die Messung nach dem Aufbringen auf ein Kohle-Pad, das als Probenhalter für das Rasterelektronenmikroskop diente, mit einer Pinzette zerbrochen. Diese in Abbildung 3.10 gezeigten Kugeln wurden anschließend am Rasterelektronenmikroskop sowohl mit Sekundär- als auch mit Rückstreuelektronen untersucht.

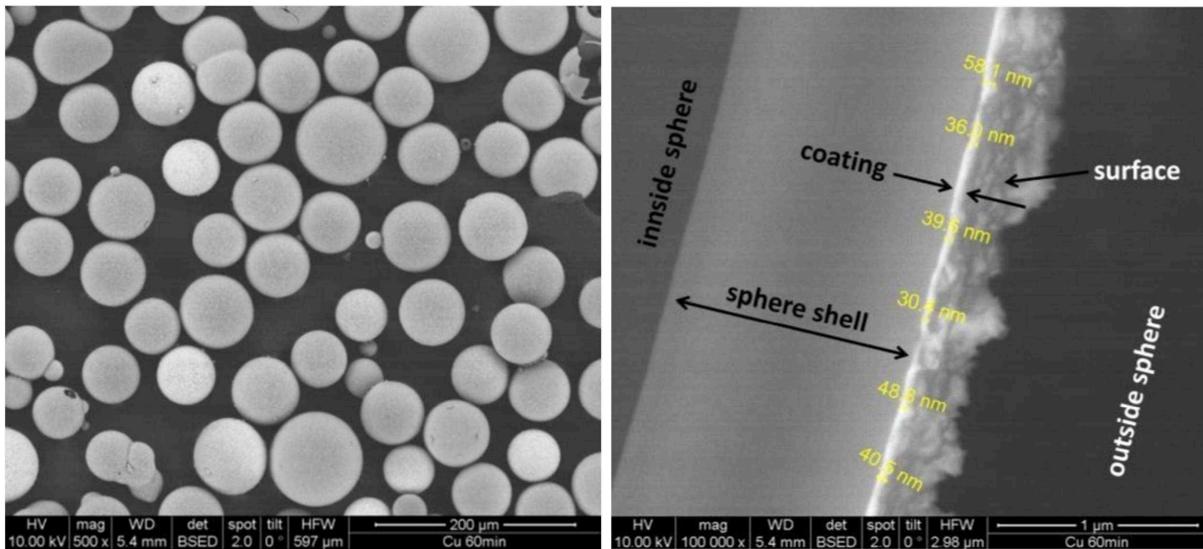


(a)

(b)

Abbildung 3.10: Aufnahmen mit Sekundärelektronen von Mikrohohlglaskugeln, die mit einer Pinzette zerdrückt wurden (a) und der Versuch, an diesen eine Schichtdicke zu messen (b).

Bei den Messungen mit den Sekundärelektronen konnte zwar eine Schicht eindeutig identifiziert werden, jedoch reichte die Auflösung für eine quantitative Aussage über die Schichtdicke nicht. Die Ergebnisse der Aufnahmen mit den Rückstreuelektronen sind in Abbildung 3.11 abgebildet.



(a)

(b)

Abbildung 3.11: Aufnahmen mit Rückstreuelektronen von Mikrohohlglaskugeln (a) und dem Versuch, an diesen eine Schichtdicke zu messen (b). [17]

Hier konnte ebenfalls eindeutig eine Schicht identifiziert und auch deren hohe Gleichmäßigkeit über die gesamte Oberfläche der Mikrohohlglaskugeln gezeigt werden, jedoch treten mehrere Schwierigkeiten bei der Verwendung zur Schichtdickenbestimmung auf. Das größte Problem ist die Unkontrollierbarkeit der Brüche, da, sobald die Bruchfläche nicht exakt in radialer Richtung liegt, alle Schichten dicker erscheinen als sie tatsächlich sind. Daneben behindern außerdem die verstärkte Darstellung von Kanten, ein der Mess-

methode zugrunde liegender Effekt, die saubere Messung der Schichtdicke noch weiter. Diese Problematik macht eine Verwendung von zerbrochenen Kugeln unmöglich. [1]

Aus diesem Grund wurde von Jürgen Bauer versucht, die Schichtdicke mittels Transmissionselektronenmikroskop (FEI TECNAI G20 – Low Voltage) zu vermessen. Dafür wurde zuerst ein Segment einer beschichteten Mikrohohlglaskugel mittels Ionenfeinstrahl-anlage (focused ion beam oder kurz FIB) herausgeschnitten und wie in Abbildung 3.12 gezeigt, auf einem Probenhalter angebracht. [20]

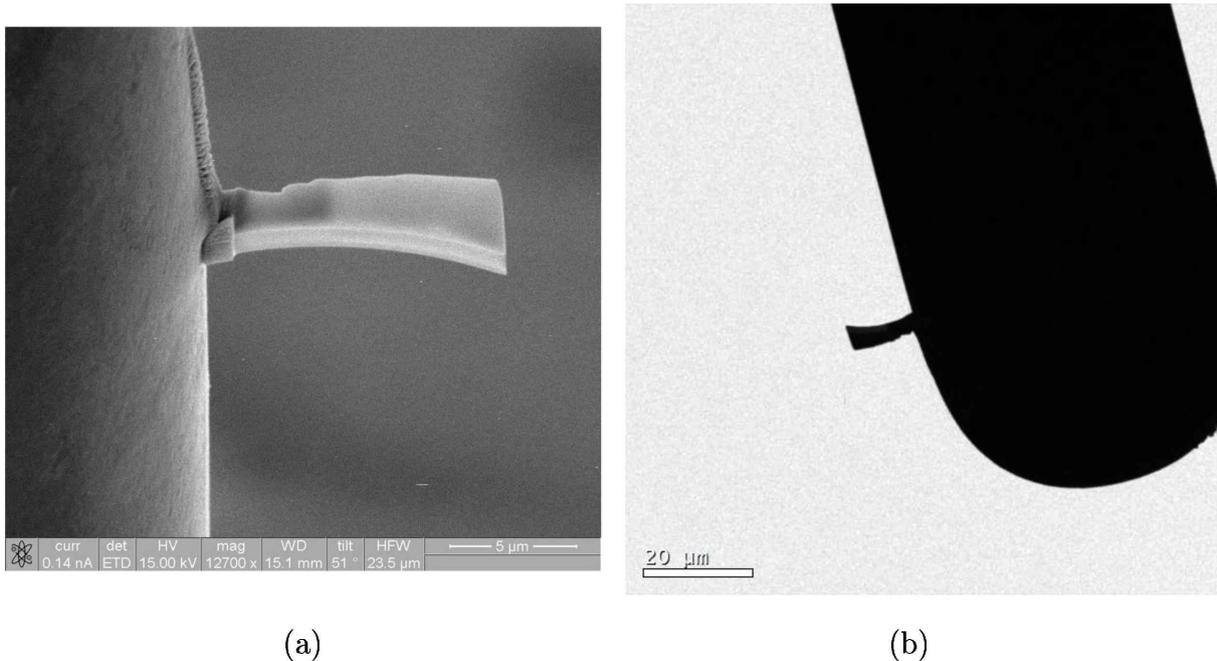


Abbildung 3.12: Für Transmissionselektronenmikroskop präparierte Probe: Herausgeschnittenes Segment einer Mikrohohlglaskugel, das auf einem Probenhalter montiert wurde. [20]

In Abbildung 3.13 sind die Ergebnisse dieser Bemühungen dargestellt. Bereich (1) ist das Kugelsegment dessen Unterseite dunkler erscheint, da dieser Bereich durch den Schnitt mit der FIB mit Gallium Ionen angereichert ist. Auf der Oberseite des Segmentes ist eine Platinschicht zu erkennen (2), die für die Probenpräparation notwendig ist, während (3) Partikel des anti-caking agents sind. Diese waren bereits auf den SEM Aufnahmen der Mikrohohlglaskugel zu erkennen. [20]

Es konnte keine Schicht aus dem Beschichtungsprozess der Mikrohohlglaskugeln selbst gefunden werden. Dies könnte einerseits daran liegen, dass dies zufällig eine Kugel mit sehr geringer Schichtdicke ist, auch wenn kein Unterschied im Rasterelektronenmikroskop zu den anderen Kugeln festzustellen war oder aber die intensive Probenpräparation könnte die Schicht abgelöst haben. [20]

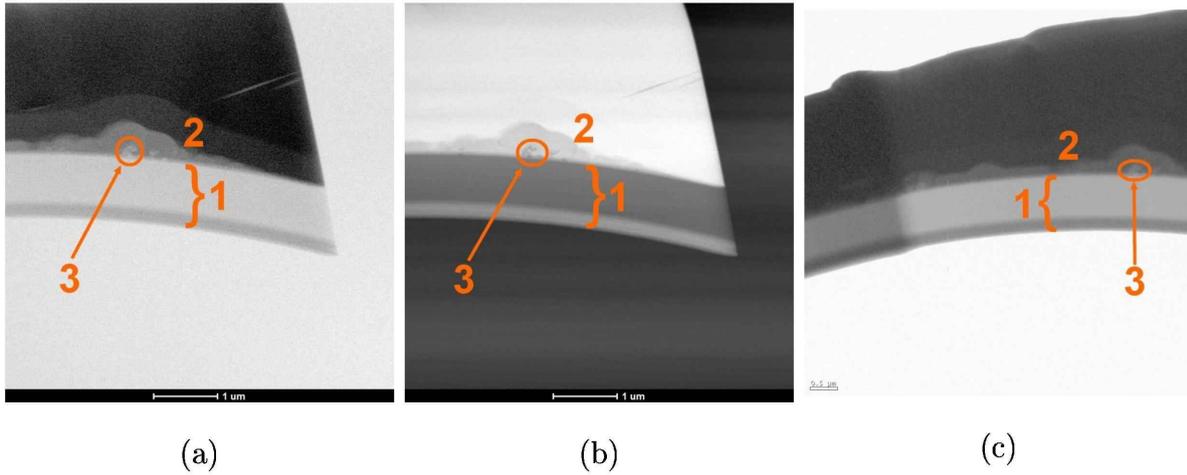


Abbildung 3.13: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen des Kugelsegments (1) mit der Platinschicht aus der Probenpräparation (2) und Teilchen des anti-caking agents (3). [20]

# Kapitel 4

## Die Versuchsanlage

In diesem Kapitel wird zuerst auf die verwendete Sputteranlage selbst und die an ihr durchgeführten Modifikationen eingegangen, bevor der bereits in Kapitel 2.2 erwähnte, im Rahmen dieser Arbeit entworfene und gebaute Erschütterungsmechanismus zur Beschichtung granularer Substrate genauer beschrieben wird.

### 4.1 Die Sputteranlage

In der in Abbildung 4.1 dargestellten Sputteranlage ist als zentrales Element der zylinderförmige Rezipient (1) mit einem Außendurchmesser von 460 mm zu sehen. In dessen Deckelflansch sind die beiden Sputterquellen (2) mit den Anschlüssen für Strom und Kühlwasser angebracht. Das Vakuum im Rezipienten wird von einer Diffusionspumpe mit einer Vorpumpe erzeugt. Beide Pumpen sind im Bild nicht zu sehen, da sie sich hinter dem Rezipienten befinden. Das für den Sputtervorgang notwendige Arbeitsgas, für diese Arbeit Argon, kann entweder manuell über ein Nadelventil oder über eine automatisierte Gasflussregelung (3) eingelassen werden. Für diese Arbeit wurde aufgrund der höheren Präzision, aber auch wegen der langen Beschichtungszeiten ausschließlich die automatische Druckregelung verwendet. Um reaktives Sputtern zu ermöglichen, besteht daneben auch die Möglichkeit über eine zweite Durchflussregelung Sauerstoff in den Rezipienten einzubringen. Der Gasdruck im Rezipient wird von einem Pirani-Vakuummeter, einer Baratron-Druckmesszelle (MKS Type 690) und einer Penning-Druckmesszelle (Alcatel CF2P) gemessen. Außerdem ermöglicht ein Quadrupol-Massenspektrometer (Alcatel Multi Turboquad) (4) eine genaue Analyse der Gaszusammensetzung im Rezipienten während der Versuchsdurchführung. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungen erfolgten bei einem Arbeitsgasdruck von 0,4 Pa und einer Leistung von 1000 W, woraus für die verwendeten 4 Zoll Kupfer-Targets, abhängig von der Tiefe der Errosionszone in den Targets, etwa ein Strom von 2 A und eine Spannung von 500 V resultiert.

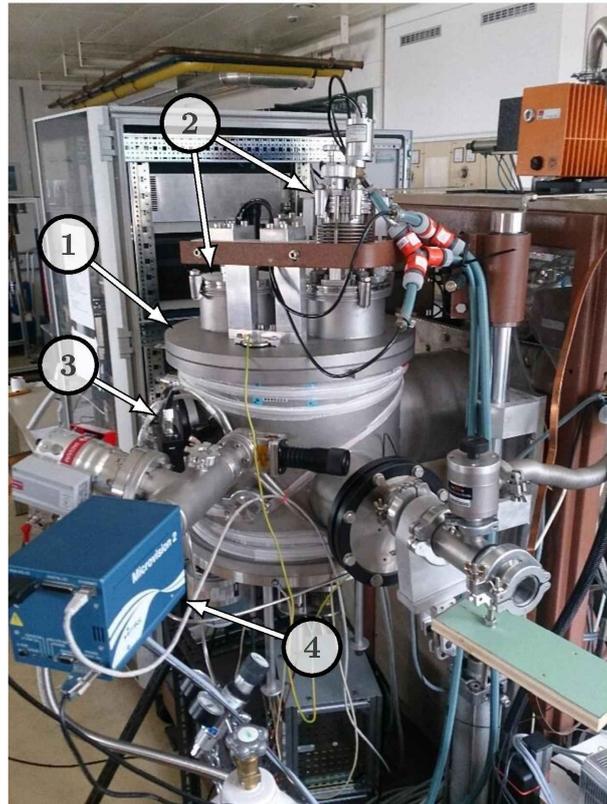


Abbildung 4.1: Foto des Rezipienten der Vakuumanlage.

## 4.2 Konstruktion einer Quadrupol-Halterung

Erste Versuche mit dem in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Erschütterungsmechanismus für die Superbowl haben gezeigt, dass sich die erzeugten Schläge auf die gesamte Anlage auswirken. Zu Problemen führt dies vor allem beim Quadrupol-Massenspektrometer, das, wie in Abbildung 4.1 gezeigt, bisher direkt am Rezipienten befestigt war. Seine Länge führte zu so starken Vibrationen, dass ein Betrieb bei gleichzeitiger Verwendung des Erschütterungsmechanismus nicht mehr möglich war. Aus diesem Grund wurde die in Abbildung 4.2 dargestellte Trägerkonstruktion (2) entworfen um auf diese Weise gemeinsam mit einem Wellenschlauch (1), der zwischen Spektrometer und Rezipient installiert wurde, die problemlose Verwendung des Quadrupol-Massenspektrometers zu gewährleisten.



Abbildung 4.2: Foto des Quadrupol-Massenspektrometers auf seiner neuen Halterung.

### 4.3 Temperaturmessung und Stickstoffeinlass

Wie in Gleichung 3.5 errechnet, besitzt ein Liter Mikrohohlglaskugeln eine Oberfläche von fast  $200 \text{ m}^2$ . Hinzu kommt, dass die gegenüber dem Sputterstrahl exponierte Oberfläche des Pulverbades nur zwischen etwa  $280 \text{ cm}^2$  und  $360 \text{ cm}^2$  variiert. Wie bereits erwähnt, ist aus diesen Gründen die effektive Sputterrate auf der Kugeloberfläche sehr klein. Es führt somit selbst für Beschichtungsmaterialien mit einer guten Sputterausbeute kein Weg an der Verwendung sehr hoher Sputterleistungen vorbei. Der daraus resultierende Energieübertrag auf sämtliche im Sputterstrahl liegende Bauteile ist groß genug, um einen Temperaturanstieg auf etwa  $50 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$  an der Außenseite des Rezipienten zu verursachen und das obwohl, wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, ein zusätzliches Schutzblech an der Innenwand des Rezipienten angebracht ist.



Abbildung 4.3: Foto vom Inneren des Rezipienten.

Problematisch dabei ist vor allem die Erwärmung des Sputtergefäßes, das seine Temperatur an das pulverförmige Substrat abgibt. Die direkte Erwärmung des Pulvers durch Beschichtungsteilchen trägt dabei vermutlich kaum zu dessen Erwärmung bei, da der Energieübertrag aufgrund der sehr kleinen effektiven Sputterraten sehr gering ist. Für das größte Beschichtungsgefäß, die Superbowl, wurde im Rahmen vorangegangener Experimente für Kupfer als Beschichtungsmaterial nach dem Ausschleusen der Probe aus der Vakuumpumpe, ein Prozess der etwa 5 – 10 min in Anspruch nimmt, abhängig von der Beschichtungszeit eine Temperatur von etwa 150 – 200 °C festgestellt. Diese Temperatur ist so hoch, dass von einem Einfluss auf das Wachstum und die Struktur der erzeugten Schicht ausgegangen werden kann. [4] Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich außerdem beim Ausschleusen der heißen Proben. Diese sind heiß genug, um mit den Gasen in der Luft zu reagieren. Sehr prominent wurde dies, wie in Abbildung 4.4 dargestellt, bei Beschichtungen mit Kupfer auf Mikrohohlglaskugeln beobachtet. Dieses oxidiert vermutlich bei Kontakt mit der Atmosphäre und nimmt je nach Temperatur eine gräulich-grüne bis gelbliche Farbe an. Des Weiteren wurde, wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, ein Unterschied zwischen dunklen Substratpartikeln an der Oberfläche und gelblichen Partikeln darunter festgestellt. Dieser Unterschied entsteht wahrscheinlich, wenn beim Öffnen die Teilchen an der Oberfläche bereits etwas abgekühlt sind, während die Teilchen darunter noch heiß sind.



Abbildung 4.4: Fotos von zwei verschiedenen Proben von mit Kupfer beschichteten Mikrohohlglaskugeln in der Superbowl, deren Schicht sich beim direkten Öffnen nach der Beschichtung vermutlich durch Oxidation verfärbt hat.

Um die Temperatur im Verlauf der Beschichtung und während eines eventuellen Abkühlvorgangs zu überwachen, wurde daher ein Temperatursensor entworfen, der eine solche Messung ermöglicht. Da eine Vermeidung der Reaktion des Beschichtungsmaterials mit der Atmosphäre, neben einer technisch sehr schwer umsetzbaren, direkten Kühlung der Schale, nur durch niedrige Leistungen und folglich sehr lange Beschichtungszeiten oder durch sehr lange Auskühlzeiten im Vakuum möglich ist, wurde außerdem ein Umbau vorgenommen, der es erlaubt den Rezipienten vor dem Öffnen zuerst mit reinem Stickstoff zu fluten. Die Reaktionsträgheit des Stickstoffs aufgrund der hohen Bindungsdissoziationsenergie im  $N_2$  Molekül von  $941 \text{ kJ/mol}$  [28] soll dabei eine Reaktion mit dem Schichtmaterial verhindern.

### 4.3.1 Temperatursensor

Folgende Anforderungen sollte der Temperatursensor erfüllen:

- Der Sensor sollte für die Superbowl sowohl für den in Kapitel 2.2.4 beschriebenen, schon existierenden Erschütterungsmechanismus als auch für den im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Aufbau mit einer, auf einer zentralen Achse fixierten, Schale die Temperaturmessung ermöglichen. Dabei sollte die Messung am tiefsten Punkt der Sputterschale erfolgen, da wie zuvor erklärt vermutet wurde, dass die Erwärmung des Substrates zu einem wesentlichen Teil indirekt über die Schale erfolgt und somit angenommen wurde, dass dort die höchsten Temperaturen auftreten.
- Der Sensor sollte optional verwendbar sein. Das bedeutet, dass er nicht fix montiert in einer Position verbleibt, sondern ohne aufwendige Umbauten von einer Ruheposition, in der er dem Sputterstrahl nicht ausgesetzt ist, in das Sputtergefäß abgesenkt oder eingeschwenkt werden kann.
- Des Weiteren sollte der Sensor über eine von sechs (zwei im Boden und vier im Deckel des Rezipienten) nicht in Verwendung befindlichen ISO-KF40 Flanschverbindungen in die Anlage eingebracht werden.
- Neben diesen Anforderungen sollten außerdem keine Funktionen der Beschichtungsanlage, wie das Öffnen des Deckels oder das Schwenken der Sputterquellen, behindert werden.

In Abbildung 4.5 sind gerenderte Bilder des 3D-Modells der Konstruktion des Sensors und seiner Platzierung in der Anlage dargestellt. Es wurde dabei eine schon vorhandene Durchföhrung (5) verwendet, die sowohl das axiale Verschieben als auch die Rotation eines Edelstahlrohrs (2) mit 10 mm Außendurchmesser erlaubt. In dieses Rohr wurde ein Typ K Thermocouple (1) mit einer Länge von 500 mm eingebracht und mit einem Fitok Verbindungselement (3) fixiert und gleichzeitig abgedichtet. Um eine Rotation des Sensors in und aus der Sputterschale zu ermöglichen und um das Öffnen des Rezipienten zu erlauben, dessen Deckel nur etwa 200 mm angehoben werden kann, bevor er zur Seite geschwenkt wird, ist ein Ausfahren des Sensors um 400 mm notwendig. Dies wurde erreicht, indem ein Zwischenstück (6) zwischen dem Deckel des Rezipienten und der Durchföhrung des Temperatursensors angebracht wurde. Außerdem musste zu diesem Zweck aus der Aufhängung des Deckels (4) ein Stück ausgefräst werden. Nicht abgebildet ist eine einfache Abdeckung aus dünnem Blech, die mit Büroklammern im Inneren des Rezipienten fixiert wurde und die den Temperatursensor in seiner Ruheposition vom Sputterstrahl abschirmt.

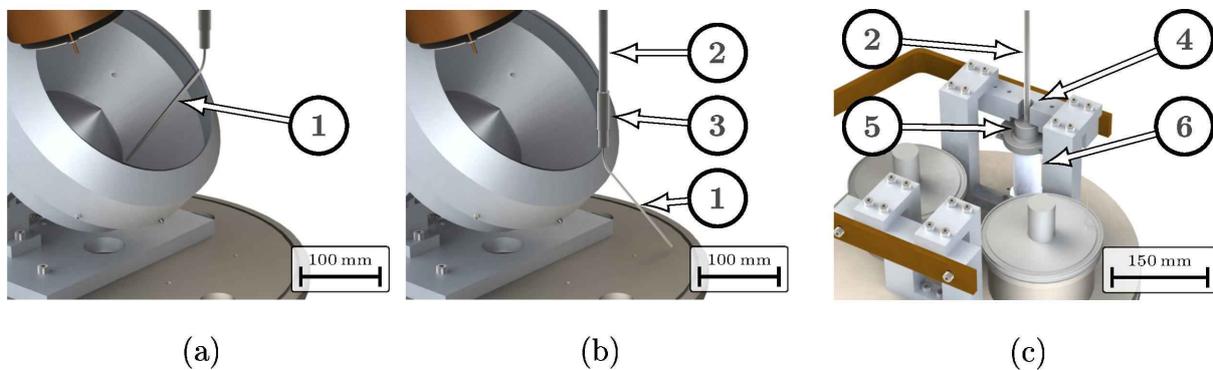


Abbildung 4.5: Gerenderte Bilder eines vereinfachten 3D-Modells des Temperatursensors im Betrieb im Inneren der Schale (a), in seiner Ruheposition (b) und seine Durchföhrung durch den Deckelflansch des Rezipienten (c).

### 4.3.2 Stickstoffeinlass

Zu Beginn dieser Arbeit erfolgte die Belüftung des Rezipienten über einen Filter der über ein magnetisches Ventil zugeschalten wurde. Diese Funktion sollte erhalten bleiben. Daher wurde, wie in Abbildung 4.6 zu sehen ist, zwischen dem Filter (1) und dem Ventil (4) ein Kugelhahn (2) eingebaut, mit dessen Hilfe die Befüllung der Anlage entweder mit gefilterter Luft oder mit Stickstoff von einer Druckgasflasche (3) ermöglicht wurde.



Abbildung 4.6: Foto des Kugelhahns zum Einlass von Stickstoff.

Die Regelung der Menge des einfließenden Stickstoffs erfolgte dabei manuell über einen zweistufigen Druckregler direkt an der Gasdruckflasche. Nach Erreichen von Atmosphärendruck in der Vakuumkammer wurde ein Blindflansch im Deckel des Rezipienten leicht geöffnet und der Gasdruck im Inneren auf etwa 1000 Pa über dem Außendruck geregelt, sodass der langsam ausströmende Stickstoff ein Eindringen von Luft in den Rezipienten verhindert.

#### 4.4 Verbesserung der mittleren Schale

Wie bereits in Kapitel 2.2.5 erwähnt, wurde im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit eine mittelgroße Schale entworfen, um etwa 30 ml granulares Substrat zu beschichten. [20] Diese Menge war für die damals durchgeführten Experimente ausreichend, sollte aber als Teil dieser Arbeit auf ein Füllvolumen von 100 ml erweitert werden. Zu diesem Zweck wurde nach dem Vorbild der Superbowl, wie in Abbildung 4.7 gezeigt, ein zusätzlicher Rand an der Oberseite der Schale angebracht (1). In Abbildung 4.7 ist die Schale mit ihrer Schürze (2) zu erkennen. Wie bereits in Kapitel 2.2.3 für die kleine Schale erwähnt, ist diese notwendig um eine Beschichtung des Tellers zu verhindern.

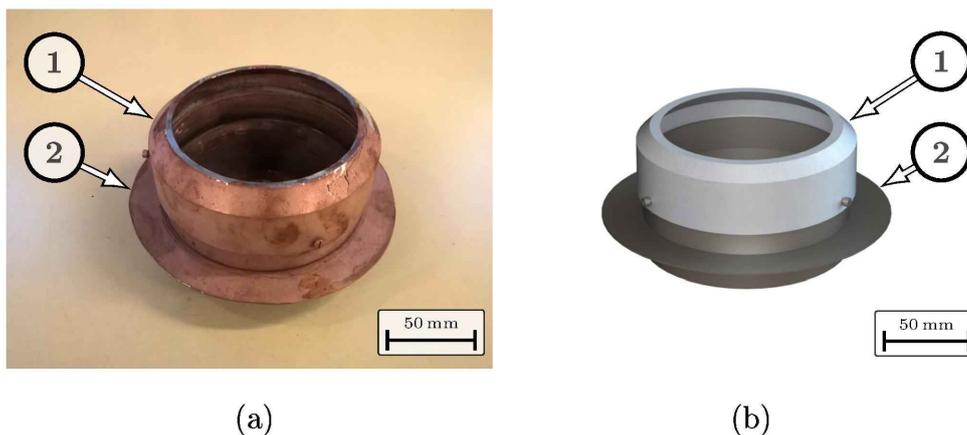


Abbildung 4.7: Foto (a) und gerendertes Bild des 3D-Modells (b) der mittleren Schale mit aufgesetztem Rand und der Schürze zum Schutz des Tellers.

Um die Verteilung der Sputterrate im Inneren der mittleren Schale und in der Superbowl abzuschätzen und um die optimale Ausrichtung der Sputterquellen zu ermitteln, wurde von Andreas Eder und Jürgen Bauer eine Methode entwickelt, bei der die Innenseite der Schale mit Folien ausgekleidet und dann in die stillstehende Schale gesputtert wird. Die Folien werden anschließend mit einem optischen Scanner analysiert.

In Abbildung 4.8 (a) ist der Scan einer solchen Folie abgebildet, während Abbildung 4.8 (b) exemplarisch die Auswertung einer Folie der Superbowl dargestellt.

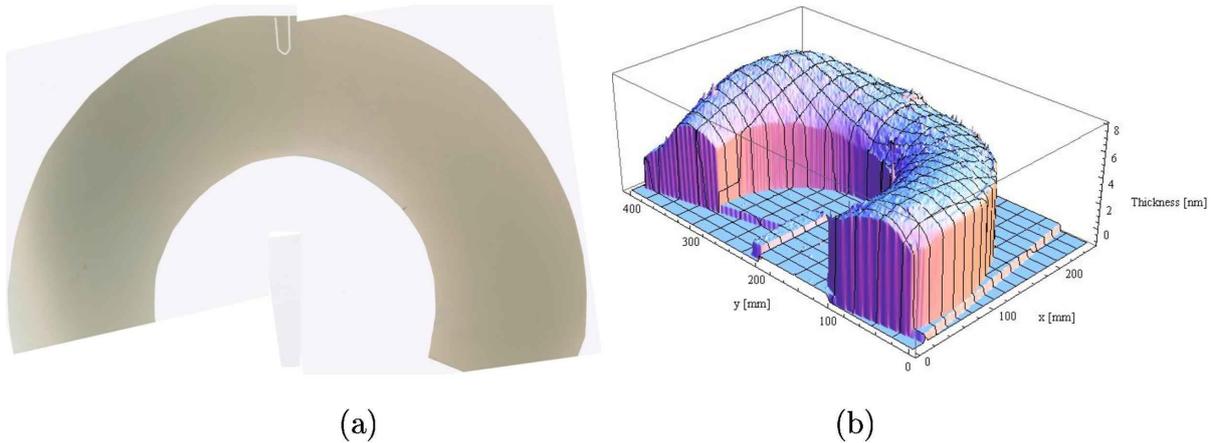


Abbildung 4.8: Scan einer Folie, wie sie zum Auskleiden der Schalen verwendet wurde, um die Abschattung des Sputterstrahls abzuschätzen (a) und die Auswertung eines Scans einer Folie der Superbowl (b). [20]

Diese Versuche haben gezeigt, dass, um 100 ml Pulver beschichten zu können, der Rand der Schale so konfiguriert werden muss, dass er das Innere der Schale fast vollständig vom Sputterstrahl abschirmt. Daher wurde die Entscheidung getroffen, die mittlere Schale von Grund auf neu zu entwerfen. Als Ausgangspunkt dafür wurde die Superbowl herangezogen, deren Verhältnis vom Öffnungsdurchmesser der Schale zu ihrer Höhe bzw. vom Schalendurchmesser zum Tellerdurchmesser als Vorbild für die neue Konstruktion diente.

Neben diesen Verhältnissen war außerdem das Füllvolumen entscheidend. Dabei wurde für den größtmöglichen Anstellwinkel von  $45^\circ$  ein Substrat angenommen, das sich wie eine perfekte Flüssigkeit verhält und dann das Volumen für den maximal möglichen Füllstand ermittelt. In der Superbowl, in der ein Liter Mikrohohlglaskugeln beschichtet werden können, beträgt dieses Volumen etwa 1,3 Liter. Für kleinere Schalen ist dieses Verhältnis von Volumen einer idealen Flüssigkeit zum tatsächlichen Nutzvolumen erfahrungsgemäß größer. Daher wurde, wie bereits für die Konstruktion des Randes für die existierende mittlere Schale, ein Flüssigvolumen von  $160 \text{ cm}^3$  gewählt. Des Weiteren wurde auch das Verhältnis des äußeren Umfangs der Schale zum Durchmesser des Tellers neu gewählt. Dieses Verhältnis ist entscheidend, da es sowohl die Rotationsgeschwindigkeit der Schale als auch die Stärke der Erschütterungen bestimmt. Bereits bei der Konstruktion der existierenden mittleren Schale wurde dieses Verhältnis an die Superbowl angelehnt. Daher konnte deren Teller wiederverwendet werden, während gleichzeitig der Außenumfang der neuen Schale vergrößert wurde, um dieses Verhältnis noch besser zu treffen.

In Tabelle 4.1 sind die verschiedenen Verhältnisse sowie die Volumina sowohl der alten und der neuen mittleren Schale wie auch der Superbowl eingetragen, während in Abbildung 4.9 die alte und die neue Schale im Vergleich dargestellt sind.

	Superbowl	alte mittlere Schale	neue mittlere Schale
$\frac{H}{D_{\ddot{O}}}$	$\frac{133 \text{ mm}}{240 \text{ mm}} = 0,554$	$\frac{70,5 \text{ mm}}{100 \text{ mm}} = 0,705$	$\frac{66,5 \text{ mm}}{120 \text{ mm}} = 0,554$
$\frac{D_S}{D_{Lk} - D_H}$	$\frac{208,49 \text{ mm}}{270 \text{ mm}} = 0,772$	$\frac{122 \text{ mm}}{170 \text{ mm}} = 0,718$	$\frac{130 \text{ mm}}{170 \text{ mm}} = 0,765$
$V_{max}$	1297,0 cm <sup>3</sup>	160,8 cm <sup>3</sup>	161,8 cm <sup>3</sup>

Tabelle 4.1: Vergleich der Verhältnisse von Höhe  $H$  zu Öffnungsdurchmesser  $D_{\ddot{O}}$  und Schalendurchmesser  $D_S$  zu Lochkreisdurchmesser des Tellers minus Durchmesser einer Teflonhülle  $D_{Lk} - D_H$  und des Volumens bei 45° eines Substrates das sich wie eine Flüssigkeit verhält  $V_{max}$ .

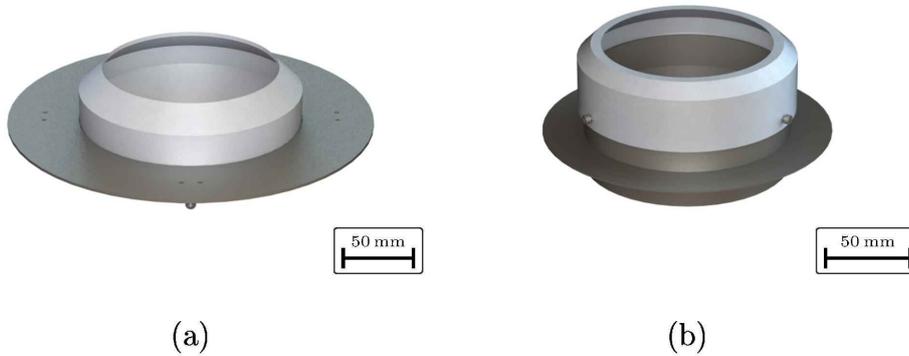


Abbildung 4.9: Gerenderte Bilder der 3D-Modelle der neuen mittleren Schale (a) und der alten mittleren Schale (b).

Wie in Kapitel 2.2.5 erwähnt und in Abbildung 4.9 zu sehen ist, wurde für die schon existierende mittlere Schale ebenfalls eine Schürze konstruiert. Diese schirmt den Teller vom Sputterstrahl ab, um ein Gleiten der Schale auch mit fortlaufendem Beschichtungsversuch zu gewährleisten. Auch für die neue Schale musste eine Schürze konstruiert werden, da die Distanz zu den Sputterquellen zu groß und die Ausnehmungen an der Unterseite zu klein sind, um wie bei der Superbowl den Teller vollständig abzuschirmen. Zuerst wurde diese Schürze als eine provisorische Konstruktion aus 0,1 mm dickem Feinblech gebaut, bevor diese dann, wie in Abbildung 4.10 abgebildet, durch eine Blechscheibe ersetzt wurde.



Abbildung 4.10: Foto der neuen mittleren Schale.

## 4.5 Abschätzen der existierenden Erschütterungsmechanismen

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit bestand, wie bereits erwähnt, in der Entwicklung und Charakterisierung eines neuen Erschütterungsmechanismus, der die Rotation des Sputtergefäßes um eine zentrale Rotationsachse erlaubt. Zu diesem Zweck wurde zuerst eine Abschätzung der Wucht der Erschütterung des existierenden Mechanismus für alle drei Schalengrößen vorgenommen. In diesem Kapitel soll nur ein Überblick über die wichtigsten Rechenschritte gegeben werden. In den Zwischenschritten dieser Rechnung wurden hier daher lediglich die Zahlenwerte der Superbowl mit einem Neigungswinkel des Tellers von  $45^\circ$  verwendet. Ein vollständiger Vergleich der Ergebnisse für alle verschiedenen Schalen bei verschiedenen Winkeln kann in Tabelle 4.7 am Ende dieses Kapitels gefunden werden, während sich die vollständige Rechnung in Anhang A.1 befindet.

### 4.5.1 Abschätzung der Energie

Am Beginn dieser Berechnungen wurde eine einfache Abschätzung der kinetischen Energie durchgeführt. Zu diesem Zweck ist eine genaue Betrachtung der in Abbildung 4.12 dargestellten Rotation des Tellers notwendig. Die Superbowl wurde dafür, wie in Abbildung 4.11 (a) dargestellt, geschnitten und alle nicht relevanten Kanten, wie in Abbildung 4.11 (b) dargestellt, ausgeblendet, sodass nur noch die in Abbildung 4.12 gezeigte vereinfachte Darstellung des Tellers mit den Hülsen und dem unteren Umfang der Superbowl übrig bleiben.

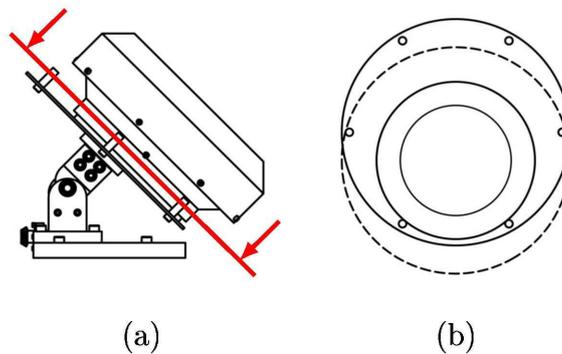


Abbildung 4.11: Schnittansicht der Superbowl, die für die vereinfachte Darstellung der Rotation verwendet wurde.

Analog zu der bereits in Abbildung 2.12 in Kapitel 2.2.3 gezeigten Bewegung der kleinen Schale, ist hier der genaue Prozess der Rotation der Superbowl dargestellt. Aus einer Ausgangsposition, Abbildung 4.12 (a), wird der Teller in Rotation versetzt, Abbildung 4.12 (b), bevor die Superbowl den höchsten Punkt erreicht, Abbildung 4.12 (c), und über den Teller nach unten rutscht, Abbildung 4.12 (d). In Abbildung 4.12 (e) ist die Superbowl dann wieder in ihrer Ausgangsposition angekommen.

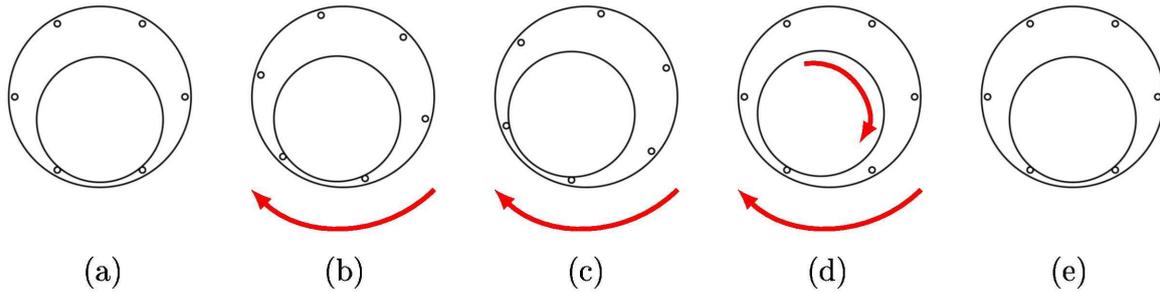


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Bewegung der Superbowl bei Rotation des Tellers.

Entscheidend für eine Berechnung der Energie ist der in Abbildung 4.12 (c) bzw. Abbildung 4.13 (a) dargestellte Moment, in dem die Schale zu kippen beginnt, also an dem sich ihr Schwerpunkt nach rechts über das Zentrum der darunterliegenden Hülse hinausbewegt. Dieser Punkt ist über den Winkel  $\alpha$  definiert, der sich, wie in Gleichung 4.1 beschrieben, berechnet.

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{R_T}{R_S + R_H}\right) \quad (4.1)$$

Wobei  $R_T = 140$  mm der Lochkreisradius des Tellers,  $R_S = 104,25$  mm der Radius der Schale und  $R_H = 5$  mm der Radius der Hülse ist. Dies ergibt einen Winkel von  $\alpha = 39,8^\circ$ .

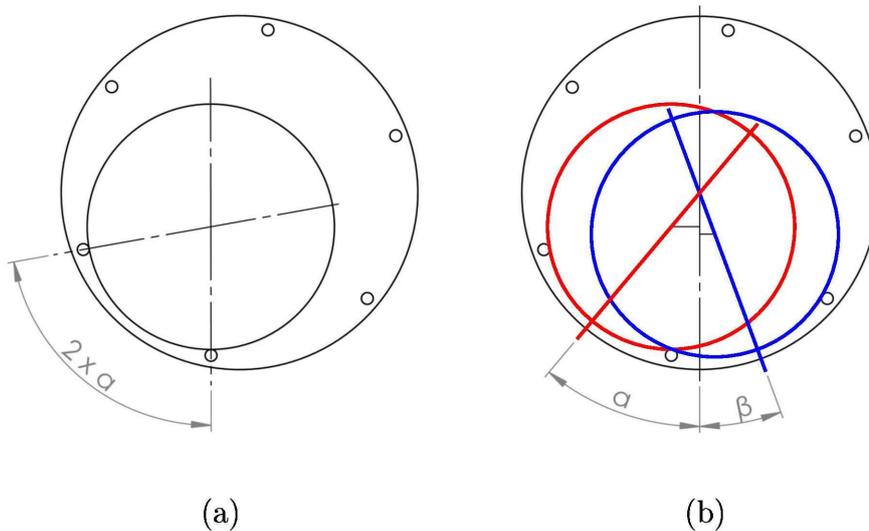


Abbildung 4.13: Teller am höchsten Punkt mit dem assoziierten Winkel  $\alpha$  (a). Teller mit Schale am höchsten Punkt und in der nächsten Position in verschiedenen Farben auf demselben Teller mit den assoziierten Winkeln  $\alpha$  und  $\beta$  (b).

Mit  $\alpha$  ist nun eine Berechnung des in Abbildung 4.13 (b) dargestellten, senkrecht zurückgelegten Weges zwischen der höchsten Position und der nächsten Position der Schale möglich. Wenn man einen Neigungswinkel des Tellers, wie in Abbildung 4.11 (a) dargestellt, von  $\varphi = 45^\circ$  annimmt, kann daraus die Höhendifferenz berechnet werden.

$$\Delta h = R_{CM} (\cos(\beta) - \cos(\alpha)) \sin(\varphi) = 4,5 \text{ mm} \quad (4.2)$$

Wobei der Radius des Schalenschwerpunkts  $R_{CM} = 37,4 \text{ mm}$  und der Winkel  $\beta = \alpha - 60^\circ$  ist. Daraus lässt sich nun die potentielle Energie  $E_{Pot}$  errechnen.

$$E_{Pot} = m \vec{g} \Delta h = 0,155 \text{ J} \quad (4.3)$$

Wobei hier  $\vec{g} = 9,81 \text{ m/s}^2$  die Erdbeschleunigung und  $m$  die gesamte Masse der Schale, die mit  $m = 3500 \text{ g}$  angenommen wurde, bezeichnet. Dieser Wert für die Masse stellt einen oberen Grenzwert dar und setzt sich aus dem Gewicht der Schale  $m_S = 3060 \text{ g}$ , dem Gewicht des granularen Substrates für Mikrohohlglaskugeln  $m_{MK} = 210 \text{ g}$  und dem Schichtmaterial, das sich während des Prozesses an der Schale absetzt, zusammen.

Bei Beobachtungen der Anlage im Betrieb wurde erkannt, dass die mit dieser einfachen Abschätzung errechneten Werte für die Fallhöhe und die Energie der Schale viel zu niedrig sind und dass daher eine genauere Rechnung durchgeführt werden muss, in der beim Anheben der Schale auch die Haftreibung zwischen Schale und Teller berücksichtigt wird. Um den neuen Punkt zu finden, an dem die Schale zu gleiten beginnt, wurde, wie in Abbildung 4.14 gezeigt, die Gewichtskraft der Schale mit der Reibkraft gleichgesetzt.

$$\vec{F}_{Ry} = \vec{F}_{Ny} \quad (4.4)$$

Dabei gilt:

$$\vec{F}_{Ry} = \mu \vec{F}_P = \mu \vec{F}_G \cos(\varphi) \quad (4.5)$$

$$\vec{F}_{Ny} = \vec{F}_N \sin(\vartheta) = \vec{F}_G \sin(\varphi) \sin(\vartheta) \quad (4.6)$$

$\vec{F}_P$  und  $\vec{F}_N$  bezeichnen die Komponenten der Gewichtskraft  $\vec{F}_G$  parallel bzw. normal zur Tellerachse mit dem Anstellwinkel zum Lot von  $\varphi$  und  $\vec{F}_{Nx}$  und  $\vec{F}_{Ny}$  bezeichnen die Elemente der normalen Gewichtskraft  $\vec{F}_N$  die über den Winkel  $\alpha'$ , wie in Abbildung 4.14 gezeigt, aufgeteilt wurden.  $\vec{F}_{Ry}$  beschreibt die Kraft der Haftreibung,  $\vec{F}_{Lx}$  die Auflagerkraft der Teflonhülse und  $\mu$  den Koeffizienten der Haftreibung.

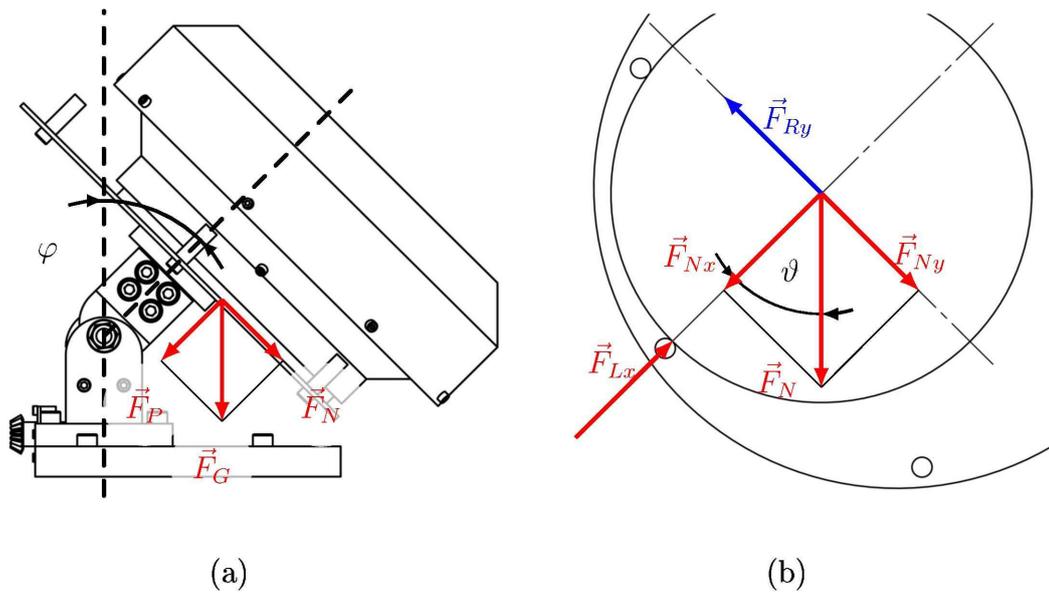


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Superbowl mit der Aufteilung der Gewichtskraft eingezeichnet.

Aus Gleichungen 4.5 und 4.6 lässt sich nun sehr einfach der Winkel  $\vartheta$  und daraus der neue Winkel  $\alpha' = \alpha + \vartheta$  berechnen, der die oberste Position der Schale beschreibt.

$$\alpha' = \alpha + \arcsin\left(\frac{\mu}{\tan(\varphi)}\right) \quad (4.7)$$

Als Haftreibungskoeffizient  $\mu$  von Aluminium auf Edelstahl wurden nicht die in der Literatur üblichen Werte von  $\mu = 0,25 - 0,56$  [29, 30, 31] verwendet, da sich die Haftreibung sowohl durch das Abfließen des Prozesses im Vakuum als auch durch die bereits besprochene Temperatur aufgrund der großen Energie des Sputterstrahls erhöht. [32, 33] Stattdessen wurde aus Gleichung 4.7 ein maximal möglicher Koeffizient  $\mu_{max}$  errechnet, bei dem ein Gleiten der Schale im Betrieb beobachtet wurde. Dies geschieht bei einem Anstellwinkel des Tellers von  $\varphi_{min} = 28^\circ$  und einem Winkel  $\vartheta$  von  $\vartheta_{max} = 90^\circ$ .

$$\mu_{max} = \sin(\vartheta_{max}) \tan(\varphi_{min}) \quad (4.8)$$

Dies führt zu einem Haftreibungskoeffizienten von  $\mu = \mu_{max} = 0,53$ , der mit Gleichung 4.7 bei  $\varphi = 45^\circ$  einen Winkel von  $\alpha' = 71,8^\circ$  liefert. Mit diesem neuen Winkel  $\alpha'$  liefern die Gleichungen 4.2 und 4.3 eine neue Höhendifferenz von  $\Delta h' = 17,6 \text{ mm}$  und eine neue potentielle Energie von  $E_{Pot}' = 0,604 \text{ J}$ .

#### 4.5.2 Abschätzung des Impulses

In einem nächsten Schritt sollte der Impuls der gleitenden Schale beim Aufprall errechnet werden. Eine präzise Berechnung dieses Problems würde jedoch eine numerische Lösung erfordern, was den Rahmen dieser Arbeit übersteigt. Aus diesem Grund wurde die Bewegung des Tellers, die während des Herabgleitens der Schale diese weiter nach oben mitträgt und gleichzeitig die nachfolgende Hülse der Schale entgegenbewegt, vernachlässigt. Daneben wurde außerdem auf eine Berücksichtigung der Energie, die in die

Rotation der Schale fließt, verzichtet. Diese Näherungen ergeben eine Gleitbewegung der Schale über den Teller um eine Höhendifferenz  $\Delta h$ , welche durch ein Kräftegleichgewicht beschrieben werden kann.

$$\vec{F}_N = \vec{F}_R + \vec{F}_T \quad (4.9)$$

Die Kraft normal zur Rotationsachse  $\vec{F}_N$ , die Reibungskraft  $\vec{F}_R$  und die Trägheitskraft  $\vec{F}_T$  können als  $\vec{F}_N = m \vec{g} \sin(\varphi)$ ,  $\vec{F}_R = \mu m \vec{g} \cos(\varphi)$  und  $\vec{F}_T = m \vec{a}$  ausgedrückt werden, wobei wie zuvor die Masse  $m = 3500 \text{ g}$ , die Erdbeschleunigung  $\vec{g} = 9,81 \text{ m/s}^2$  und der Neigungswinkel des Tellers  $\varphi = 45^\circ$  ist. Die Gleitreibungszahl  $\mu$  für Aluminium auf Stahl kann abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit, der Stahlsorte, und der Relativgeschwindigkeit Werte von  $\mu = 0,15$  bis  $\mu = 0,55$  annehmen. [34, 35, 36] Für die weitere Rechnung wurde  $\mu = 0,45$  gewählt. Gleichung 4.9 kann nun nach Einsätzen der drei Kräfte auf die gesuchte Beschleunigung der Schale  $\vec{a}$  umgeformt werden.

$$\vec{a} = \vec{g} (\sin(\varphi) - \mu \cos(\varphi)) \quad (4.10)$$

Daraus ist nun eine Berechnung der Aufprallgeschwindigkeit  $\vec{v}$  möglich.

$$\vec{v} = \sqrt{2 \vec{a} \Delta s} = \sqrt{2 \vec{g} (1 - \mu \cot(\varphi)) \Delta h'} \quad (4.11)$$

Wobei für den zurückgelegten Weg  $\Delta s = \frac{\Delta h'}{\sin(\varphi)}$  eingesetzt wurde, was zu einem Ergebnis von  $\vec{v} = 436,15 \text{ mm/s}$  führt. Aus dieser Geschwindigkeit ist nun eine Bestimmung des Impulses  $\vec{p}$  und der Energie  $E_{Kin}$  der Schale beim Aufprall möglich.

$$\vec{p} = m \vec{v} \quad (4.12)$$

$$E_{Kin} = \frac{m \vec{v}^2}{2} \quad (4.13)$$

Dies ergibt für die Superbowl bei einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  und der Verwendung von 6 Hülsen einen Impuls von  $\vec{p} = 1,53 \text{ kgm/s}$  und eine kinetische Energie von  $E_{Kin} = 0,33 \text{ J}$ .

### 4.5.3 Abschätzung der Kraft

Zuletzt wurde noch die Kraft des Aufpralls berechnet. Dafür wurde zuerst die Federkonstante einer Teflonhülse bestimmt, wobei die hohlzylinderförmige Hülse, wie in Abbildung 4.15 gezeigt, durch einen Quader angenähert wurde.

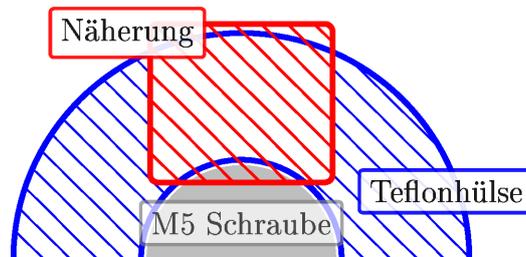


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des Querschnitts durch eine Hülse mit der vorgenommenen Näherung eingezeichnet.

Die Federkonstante  $D_{Teflon}$  dieses Teflonquaders kann einfach berechnet werden.

$$D_{Teflon} = \frac{E A}{L_0} \quad (4.14)$$

Mit dem Elastizitätsmodul von Teflon  $E = 420 \text{ MPa}$  [37], einer Querschnittsfläche von  $A = 15 \text{ mm} \cdot 3 \text{ mm} = 45 \text{ mm}^2$  und einer ungedehnten Länge von  $L_0 = 3,5 \text{ mm}$  führt dies zu einer Federkonstante von  $D_{Teflon} = 5,4 \text{ kN/mm}$ . Neben der Vereinfachung der Form der Hülse wurde die Federwirkung im Aluminium der Schale und in den M5 Stahlschrauben, auf denen die Teflonhülsen sitzen, komplett vernachlässigt. Dies ist möglich, da Aluminium ein mehr als 160 mal größeres Elastizitätsmodul als Teflon besitzt [29, 30, 31] und sich die Anteile der Energien, die in die Federn fließen, umgekehrt proportional zu den Federkonstanten verhalten.  $\frac{E_{Alu}}{E_{Teflon}} = \frac{D_{Teflon}}{D_{Alu}}$

Aus der kinetischen Energie  $E_{Kin} = \frac{m \vec{v}^2}{2}$  beim Auftreffen der Schale auf die Hülse lässt sich nun, durch Gleichsetzen mit der in der Hülse gespeicherten Federenergie  $E_{Feder} = \frac{D_{Teflon} \Delta l^2}{2}$  die Stauchung des Teflonblocks  $\Delta l$  errechnen.

$$\Delta l = \sqrt{\frac{m \vec{v}^2}{D_{Teflon}}} \quad (4.15)$$

Wobei  $m = 3500 \text{ g}$  die Masse der Schale und  $\vec{v} = 436,15 \text{ mm/s}$  die in Gleichung 4.11 errechnete Geschwindigkeit der Schale beim Aufprall ist. Dies ergibt somit eine Stauchung von  $\Delta l = 0,35 \text{ mm}$ . Womit aus dem Hookeschen Gesetz die maximale Kraft, die auf die Schale einwirkt  $\vec{F}_{max}$ , berechnet werden kann.

$$\vec{F}_{max} = D_{Teflon} \Delta l \quad (4.16)$$

Dies liefert für die zuvor berechneten Werte für die Federkonstante  $D_{Teflon} = 5,4 \text{ kN/mm}$  und die Stauchung  $\Delta l = 0,35 \text{ mm}$  eine maximale Kraft von  $\vec{F}_{max} = 1,9 \text{ kN}$ .

#### 4.5.4 Zusammenfassung

Diese Rechnung wurde in Anhang A.1 für alle Konfigurationen der Superbowl verallgemeinert und zusätzlich für die mittlere und kleine Schale durchgeführt. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse kann in Tabelle 4.2 eingesehen werden. Die Ergebnisse der kleinen Schale konnten dabei mit Ergebnissen einer von Gerwin Schmid durchgeführten Computersimulation [1] verglichen werden. Diese Simulation liefert eine Aufprallgeschwindigkeit von  $355 \text{ mm/s}$ , während die hier durchgeführte Abschätzung eine Geschwindigkeit von  $332 \text{ mm/s}$  ergibt.

	$\varphi$ [grad]	$n$	$E_{Kin}$ [mJ]	$\vec{v}$ [mm/s]	$\vec{p}$ [kgmm/s]	$\vec{F}_{max}$ [kN]
KS	45°	3	54,95	331,52	331,52	
MS	35°	6	67,21	289,85	463,76	0,70
MS	45°	6	99,37	352,44	563,90	0,85
Superbowl	28°	4	178,28	319,18	1117,13	1,39
Superbowl	28°	6	92,17	229,50	803,23	1,00
Superbowl	45°	4	785,26	669,87	2344,54	2,91
Superbowl	45°	6	332,90	436,15	1526,53	1,90

Tabelle 4.2: Überblick über die Ergebnisse der Abschätzung der Schlagstärke, wobei "KS" und "MS" für "kleine Schale" bzw. "mittlere Schale" stehen.

## 4.6 Konstruktion eines neuen Schlagmechanismus

In diesem Kapitel soll nun der Entwurf und die Fertigung des neuen Erschütterungsmechanismus genauer beschrieben werden. Begonnen wurde diese Aufgabe mit einer umfangreichen Brainstorming- und Entwurfsphase, in der verschiedene Ansätze gegeneinander abgewogen wurden. Im Laufe dieses Design-Prozesses wurde eine Liste an Kriterien und Anforderungen formuliert, welche ein neuer Mechanismus erfüllen sollte:

- Der neue Mechanismus sollte den in Kapitel 2.2 gezeigten Antrieb und die Kippvorrichtung der Schale möglichst unverändert lassen.
- Ein Betrieb der Superbowl sollte für den vollen Umfang an möglichen Anstellwinkel des Tellers möglich sein.
- Neben der Superbowl sollte auch die mittlere Schale für alle ihre Anstellwinkeln betrieben werden können.
- Alle Teile der Konstruktion sollten entweder temperaturunempfindlich sein oder gegenüber dem Sputterstrahl abgedeckt werden können.
- Es sollte dasselbe Netzteil wie zum Betrieb des Antriebs der Schale verwendet werden.
- Der Antrieb des neuen Mechanismus sollte über einen der Blindflansche erfolgen, die sich bereits im Boden und Deckel des Rezipienten befinden.
- Die Rüttel- oder Schlagfrequenz bzw. die Amplitude sollte, anders als bisher, unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit der Schale steuerbar sein.

Daneben wurden auch einige Ideen aus anderen Gründen verworfen. Beispielsweise wurde eine einfache Form des in Mobiltelefonen und Spielzeugen üblichen, auf einer schnell rotierenden Unwucht basierenden, Vibrationsmechanismus bereits von Johannes Hell und Gerwin Schmid getestet. Deren Versuche zeigten, dass eine solche Konstruktion, anstelle

eines Aufbrechen von Agglomerationen des pulverförmigen Substrats, das Gegenteil bewirkt und durch Zusammenrütteln die Bildung von Granulatansammlungen und Klümpchen gefördert wird.

#### 4.6.1 Die Idee - Die Aufziehvorrichtung

Unter Berücksichtigung dieser Kriterien wurde der in Abbildung 4.16 gezeigte Mechanismus entworfen. Der Antrieb erfolgt dabei auf dieselbe Weise wie für die Rotationsbewegung der Schale durch eine Öffnung im Bodenflansch (4). Eine hier noch nicht modellierte Kegelzahnradverbindung und eine Stirnzahnradverbindung (3) übertragen die Drehbewegung zur Seite. Hier wird die Bewegung über eine weitere Stirnzahnradverbindung (1), deren Antriebsrad, wie in Abbildung 4.16 (c) zu sehen ist, die Mehrheit seiner Zähne fehlen, an eine Welle weitergegeben, auf der ein Hammer sitzt (2). Nicht eingezeichnet ist eine Rückstellfeder, die den Hammer gegen die Schale schlägt und die im nächsten Kapitel ausgelegt wird. Wenn nun der Motor in Betrieb genommen wird, wird von der letzten Zahnradverbindung (1) der Hammer zurückgezogen, bis die Zahnräder nicht mehr greifen und der Hammer von der Feder gegen die Schale geschlagen wird. Das Ausweichen der Konstruktion mittels der zweiten Zahnradverbindung (3) war notwendig, da in der Mitte der Platz durch die Schale sehr stark begrenzt ist.

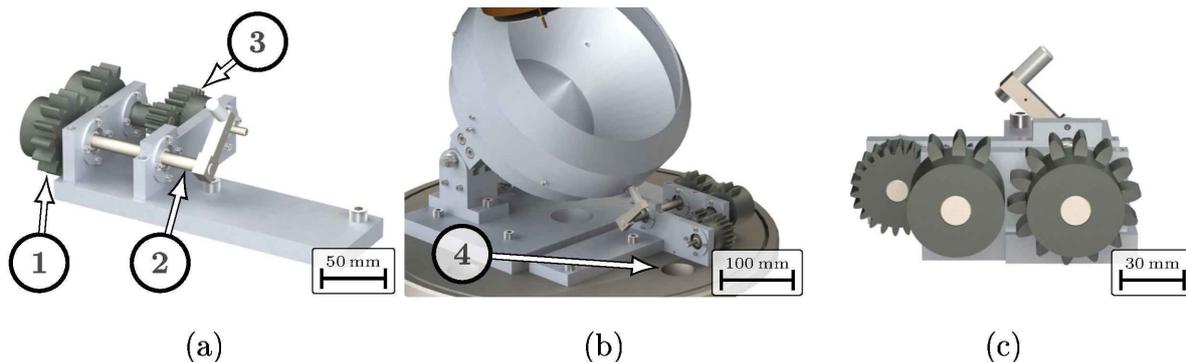


Abbildung 4.16: 3D-Modell des ersten Konzepts des neuen Erschütterungsmechanismus.

#### 4.6.2 Die erste Variante

Das in Abbildung 4.16 gezeigte Konzept schien sehr vielversprechend, jedoch wurden in der in Abbildung 4.17 gezeigten, gebauten Variante die letzte Stirnzahnradverbindung mit den fehlenden Zähnen durch ein Rad mit Hülsen (2) ersetzt. Dieses erfüllt dieselbe Funktion und vermeidet dabei aber die Gefahr von Blockaden oder ein Ausbrechen von Zähnen. Daneben weist diese Konstruktion auch einige Vereinfachungen von Bauteilen auf.

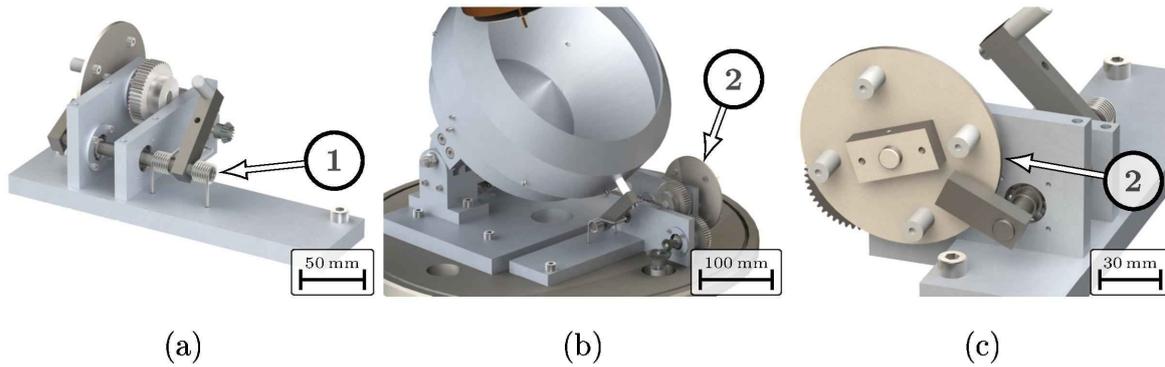


Abbildung 4.17: 3D-Modell der ersten gebauten Variante des neuen Erschütterungsmechanismus.

Die in Abbildung 4.17 gezeigte Feder (1) wurde so ausgelegt, dass die in ihr gespeicherte Energie größer ist als die kinetische Energie der Superbowl beim Aufprall auf eine Hülse im alten Mechanismus. Daneben werden noch weitere charakteristische Größen errechnet und am Ende dieses Kapitel in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Zu diesem Zweck wird zuerst mit der in Anhang A.2 berechneten, maximalen Auslenkung des Fingers  $\eta = 21,7^\circ$ , die maximale Auslenkung  $\psi_{max}$  des Hammers berechnet.

$$\psi_{max} = \psi_0 + \eta - \Delta\chi \quad (4.17)$$

Dabei gilt für den Winkel  $\Delta\chi$  zwischen Finger und Hammerkopf  $\Delta\chi = 20^\circ$ . Die Ruheposition des Hammers kann aus  $\psi_0 = 90^\circ - \varphi$  mit dem Anstellwinkel  $\varphi$  der Superbowl errechnet werden. Für den maximalen Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  ergibt dies eine Ruheposition von  $\psi_{0,45^\circ} = 45^\circ$  und eine maximale Auslenkung des Hammers aus dieser Ruheposition von  $\psi_{max,45^\circ} = 46,7^\circ$  und für den minimalen Anstellwinkel von  $\varphi = 28^\circ$  eine Ruheposition von  $\psi_{0,28^\circ} = 62^\circ$  und eine maximale Auslenkung von  $\psi_{max,28^\circ} = 73,7^\circ$ . Ebenfalls in Anhang A.2 wurde die Auslenkung der Feder für die Ruheposition des Hammers für einen Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  mit  $\xi_{45^\circ} = 35,37^\circ$  errechnet, woraus sich einfach die Ruheposition für  $\varphi = 28^\circ$  mit  $\xi_{28^\circ} = 8,37^\circ$  errechnen lässt. Zusammenfassend bedeutet dies, dass die Feder aus ihrer Ruheposition von  $\xi_{45^\circ} = 35,37^\circ$  bzw.  $\xi_{28^\circ} = 8,37^\circ$  auf den Winkel  $\psi_{max} + \xi = 82,07^\circ$  gespannt wird. Die aus diesen verschiedenen Winkeln resultierenden, unterschiedlichen Schlagstärken für veränderte Anstellwinkel der Superbowl wurden in Kauf genommen, um den Umbau von einem Anstellwinkel auf einen anderen auf einen Austausch des Hammerkopfes zu beschränken.

In weiterer Folge werden in dieser Arbeit nur mehr jene Überlegungen und Rechnungen beschrieben, die für einen Anstellwinkel der Superbowl von  $\varphi = 45^\circ$  gemacht wurden. Dies geschah, obwohl auch für kleinere Winkel Abschätzungen getroffen und ein eigener Hammerkopf konstruiert wurde. Jedoch haben frühe Versuche gezeigt, dass nur für  $\varphi = 45^\circ$  ein zufriedenstellendes Rieserverhalten erzielt werden konnte und daher wird in weiterer Folge nur noch dieser Anstellwinkel behandelt.

Die in Abbildung 4.17 gezeigte, doppeltgewundene Torsionsfeder besitzt eine Drahtstärke von 2 mm mit sechs Windungen auf jeder Seite. Der größte Drehwinkel der Feder beträgt  $\alpha_n = 83^\circ$  mit einem größtem Drehmoment von  $M_n = 1598 \text{ Nmm}$ . Mit dem in Gleichung 4.18 beschriebenen hookeschen Gesetz kann daraus die Federkonstante von  $D_{Feder} = 19,25 \text{ Nmm/grad}$  berechnet werden.

$$D_{Feder} = \frac{M_n}{\alpha_n} \quad (4.18)$$

Mit dieser Federkonstante kann nun die in der Torsionsfeder gespeicherte Energie errechnet werden.

$$E_{Feder} = \int_{\xi_{45^\circ}}^{\psi_{max,45^\circ} + \xi_{45^\circ}} D_{Feder} \psi \, d\psi = \frac{D_{Feder} \psi_{max,45^\circ} (\psi_{max,45^\circ} + 2 \xi_{45^\circ})}{2} \quad (4.19)$$

Diese Gleichung liefert eine Energie von  $E_{Feder} = 921,32 \text{ mJ}$ . Da der Hammer eine Rotationsbewegung um die Achse der Welle, an der er befestigt ist, ausführt, wurde als nächstes das gesamte Trägheitsmoment um diese Achse aller rotierenden Komponenten ermittelt. Dies beinhaltet, wie in den Abbildungen 4.17 (a) und (c) zu sehen ist, die Welle selbst mit dem Hammer an einem Ende und dem Finger, über den der Mechanismus gespannt wird, am anderen Ende. Das Trägheitsmoment dieser Komponenten wurde direkt mit einer Funktion des CAD-Programms bestimmt und beträgt  $J = 125,91 \text{ kg mm}^2$ . Die Trägheitsmomente der Innenringe der Wälzlager wurden dabei vernachlässigt. Durch gleichsetzen der Federenergie  $E_{Feder}$  mit der kinetischen Rotationsenergie  $E_{Kin} = \frac{J \vec{\omega}^2}{2}$  kann die Winkelgeschwindigkeit  $\vec{\omega}$  der Welle des Hammers beim Aufprall errechnet werden.

$$\vec{\omega} = \sqrt{\frac{2 E_{Feder}}{J}} \quad (4.20)$$

Gleichung 4.20 liefert eine Winkelgeschwindigkeit von  $\vec{\omega} = 120,97 \text{ rad s}^{-1}$  aus der mit der Länge des Hammers  $l = 57 \text{ mm}$  mit  $\vec{v} = l \vec{\omega}$  die Aufprallgeschwindigkeit  $\vec{v}$  des Hammers von  $\vec{v} = 6,90 \text{ m/s}$  errechnet werden kann. Auf dieselbe Weise kann aus dem Drehimpuls  $\vec{L} = J \vec{\omega}$  mit  $\vec{p} = l \vec{L}$  der Impulsübertrag  $\vec{p}$  des Hammers von  $\vec{p} = 267,23 \text{ kgmm/s}$  bestimmt werden.

Abschließend sollte noch analog zu Gleichung 4.16 die maximale Kraft, die im Moment des Aufpralls des Hammers wirkt, berechnet werden. Dafür wurde zuerst die Federkonstante  $D$  des zylinderförmigen Hammerkopfes aus Teflon bestimmt.

$$D = \frac{E A}{L_0} = \frac{E r^2 \pi}{L_0} \quad (4.21)$$

Wobei  $E$  der Elastizitätsmodul von Teflon  $E = 420 \text{ MPa}$  [37],  $A$  die Querschnittsfläche des Hammers  $A = \pi r^2 = \pi (5 \text{ mm})^2 = 78,54 \text{ mm}^2$  und  $L_0$  die ungedehnte Länge des Hammers  $L_0 = 22 \text{ mm}$  ist. Aus dieser Federkonstante und der in der Torsionsfeder gespeicherten Energie  $E_{Feder} = 921,32 \text{ mJ}$  kann nun, wie bereits in Gleichungen 4.15 und 4.16 beschrieben, die maximale Kraft  $\vec{F}_{max}$ , die über den Hammer auf die Superbowl wirkt, bestimmt werden.

$$\vec{F}_{max} = \sqrt{2 D E_{Feder}} \quad (4.22)$$

Abschließend sind die wichtigsten Charakteristika dieses Schlagmechanismus in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Daneben sind auch die Werte des alten Mechanismus für einen Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  und sechs Teflonhülsen aufgelistet. Nach diesen Eckdaten wurde der neue Mechanismus ausgelegt, da dies die Konfiguration mit der stärksten Erschütterung ist, für die eine komplette Messserie hergestellt wurde.

	$\varphi$ [grad]	$E$ [mJ]	$\vec{v}$ [mm/s]	$\vec{p}$ [kgmm/s]	$\vec{F}_{max}$ [kN]
alter Erschütterungsmechanismus	45°	332,90	436,15	1526,53	1,90
neuer Schlagmechanismus	45°	921,32	6895,30	267,23	1,66

Tabelle 4.3: Vergleich der Abschätzung des alten Erschütterungsmechanismus und der ersten Variante des neuen Schlagmechanismus.

Erste Versuche ohne Beschichtungen des in Abbildung 4.17 dargestellten Designs des Schlagmechanismus zeigten eine gute Erschütterung der Schale und gutes Rieselverhalten, jedoch wurden auch zwei Probleme festgestellt. Zum einen führte die zuvor beschriebene Federauslenkung von  $\xi_{45^\circ} = 35,37^\circ$  in der Ruheposition des Hammers dazu, dass der Hammer direkt nach dem Schlag von der Feder an die Schale gepresst wird, bevor die nächste Hülse am Aufziehrad den Hammer erneut spannt. Dieser kurze Kontakt ist lange genug, um die Rotation der Schale soweit zu bremsen, dass diese vollständig zum Stillstand kommt. Neben der enormen Belastung für das Getriebe und den Elektromotor des Antriebs der Schalenrotation führt dies auch zu einer sehr starken Abnutzung des Hammerkopfes aus Teflon, der de facto wie ein Bremsklotz arbeitet und die Schale während jeder Umdrehung vier Mal zum Stillstand bringt. Zum anderen führte auch das Design des Hammerkopfes selbst zu Problemen. Dieser bestand, wie in Abbildung 4.18 gezeigt, aus einem Teflonzylinder der über eine Gewindebohrung an der Rückseite mit einer Schraube am eigentlichen Hammer befestigt war. Die Belastung der Schläge war so groß, dass innerhalb von relativ kurzer Zeit (etwa 3 h Betrieb) das Gewinde im Teflonhammerkopf ausgerissen war und die Schraube den Teflonhammer von hinten durchschlagen hatte.

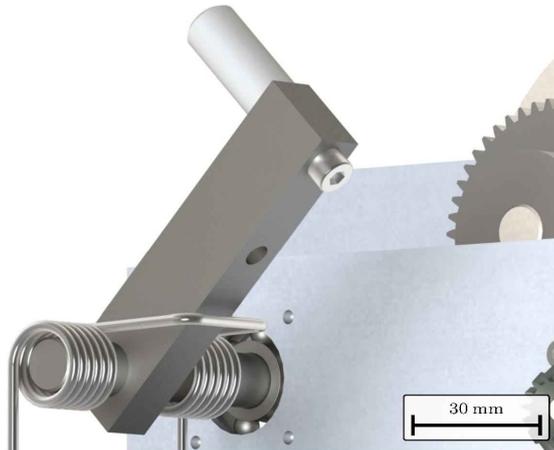


Abbildung 4.18: Gerendertes Bild des 3D-Modells des Hammers von dessen Rückseite.

#### 4.6.3 Die zweite Variante - Verbesserung des Hammers

Diese Probleme führten zu den in Abbildung 4.19 gezeigten Verbesserungen des Hammers. Es wurden dabei zwei Seitenteile an den Hammer (1) angebracht, die zum einen eine neue Möglichkeit der Befestigung des Hammerkopfes bieten und zum anderen durch eine zusätzliche Ausprägung verhindern, dass der Hammer in seiner Ruhelage die Schale

berührt. Daneben wurden außerdem die Kegelräder der Zahnradverbindung direkt nach der Ferrofluid-Durchführung durch Kegelräder mit einem größeren Modul ersetzt und die Welle, die senkrecht durch den Bodenflansch kommt, durch ein Lager (2) gestützt.

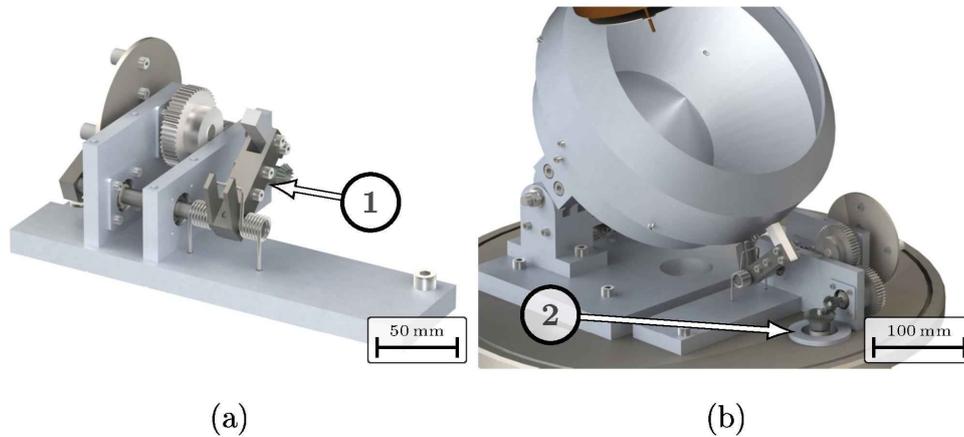


Abbildung 4.19: 3D-Modell der Verbesserungen der zweiten Variante des Schlagmechanismus.

Wie in Anhang A.2 im Detail berechnet, ist dieser neue Mechanismus bereits in seiner Ruhelage um einen Winkel von  $3,15^\circ$  vom Hammer entfernt. Die Torsionsfeder wird daher nur mehr um einen Winkel von  $43,55^\circ$  ausgelenkt, was gemeinsam mit der neuen Form des Hammers die Ergebnisse der Abschätzung des Schlagmechanismus, wie in Tabelle 4.4 angeführt, verändert.

	$\varphi$ [grad]	$E$ [mJ]	$\vec{v}$ [mm/s]	$\vec{p}$ [kgmm/s]	$\vec{F}_{max}$ [kN]
alter Mechanismus	$45^\circ$	332, 90	436, 15	1526, 53	1, 90
V1	$45^\circ$	921, 32	6895, 30	267, 23	1, 66
V2	$45^\circ$	318, 61	3596, 30	177, 19	1, 1

Tabelle 4.4: Vergleich der Abschätzung des alten Erschütterungsmechanismus und der ersten und zweiten Variante des neuen Schlagmechanismus.

Wie in Tabelle 4.4 zu sehen ist, führt die durchgeführte Modifikation des Hammerkopfes zu einer deutlichen Abnahme der Intensität der Schläge. Versuche mit diesem verbesserten Schlagmechanismus, bei denen das Rieserverhalten im Vakuum ohne Beschichtung untersucht wurde, lieferten vielversprechende Ergebnisse. Jedoch zeigten erste Beschichtungsversuche, dass, wie in Abbildung 4.20 gezeigt, keine vollständige Durchmischung des pulverförmigen Substrates zustande kommt.



Abbildung 4.20: Foto der Mikrohohlglaskugeln in der Superbowl direkt nach der Beschichtung mit dem neuen Schlagmechanismus.

#### 4.6.4 Die dritte Variante - Nachrüsten der Federn

Um eine Vergrößerung der Schlagstärke des Hammers zu erzielen, wurde daher die doppeltgewundene Torsionsfeder, die im Schlagmechanismus in Abbildung 4.17 und 4.19 zu sehen ist, durch die in Abbildung 4.21 gezeigte Konstruktion mit mehreren einfachen Torsionsfedern ersetzt. Diese Torsionsfedern besitzen im Gegensatz zum Drahtdurchmesser der doppeltgewundenen Feder von 2 mm einen Durchmesser von 2,5 mm, wodurch sie eine höhere Federkonstante von  $D_{Feder} = 22,47 \text{ Nmm/grad}$  im Gegensatz zu  $D_{Feder} = 19,25 \text{ Nmm/grad}$  für die doppeltgewundene Feder besitzen. Zusätzlich wurde für bessere Stabilität der Konstruktion außerdem die Welle des Hammers mit einem Loslager (2) abgestützt.

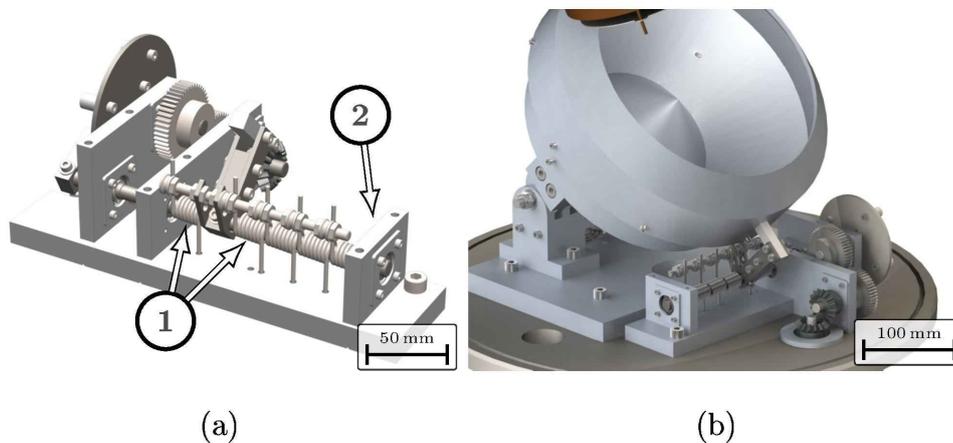


Abbildung 4.21: 3D-Modell der Änderungen die im Rahmen der dritten Variante am Schlagmechanismus durchgeführt wurden.

Für die Abschätzung der Schlagstärke dieses Mechanismus wurde zuerst in Anhang A.2 der Winkel des Hammers in Ruhelage von  $1,62^\circ$  berechnet. Mit diesem kann nun die Rechnung genauso wie in Kapitel 4.6.2 und 4.6.3 durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind für die Konfiguration mit einer bis fünf Federn in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

	$\varphi$ [grad]	$E$ [mJ]	$\vec{v}$ [mm/s]	$\vec{p}$ [kg <sup>mm</sup> /s]	$\vec{F}_{max}$ [kN]
1 Feder	45°	398,49	3517,94	226,55	1,29
2 Federn	45°	796,99	4975,11	320,39	1,83
3 Federn	45°	1195,48	6093,25	392,40	2,24
4 Federn	45°	1593,98	7035,87	453,10	2,59
5 Federn	45°	1992,47	7866,35	506,58	2,89

Tabelle 4.5: Abschätzung des Umbaus des neuen Schlagmechanismus mit einer variablen Anzahl an Federn. Ein Vergleich der Abschätzungen aller Varianten der verschiedenen Mechanismen befindet sich am Ende dieses Kapitels, wo sämtliche Ergebnisse in Tabelle 4.7 zusammengefasst sind.

Für eine und zwei Federn hat dieser Mechanismus grundsätzlich gut funktioniert, jedoch war die Schlagstärke zu gering für eine komplette Durchmischung des Pulvers. Bei drei oder mehr Federn bricht die Gewindestange, die die Torsionsfedern spannt, zwischen den Seitenteilen des Hammers. Aus diesem Grund wurde sie durch eine Welle ersetzt.

### 4.6.5 Die vierte Variante - Verbesserung der Aufziehvorrichtung

Der Schlagmechanismus mit der verstärkten Welle (2) für die Spannung der Feder ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Außerdem wurde der Hammerkopf aus Teflon durch einen aus Aluminium (1) ersetzt. Um die in den Federn gespeicherte Energie zu maximieren, wurde dieser Hammerkopf außerdem um 5 mm gekürzt und die Seitenteile des Hammers so entworfen, dass die Federn, wie in Anhang A.2 berechnet, in Ruhelage des Hammers um  $5,37^\circ$  ausgelenkt sind und diese beim Zurückziehen des Hammers um  $51,9^\circ$  auf  $57,27^\circ$  gespannt werden. Dieser Winkel ist größer als in den vorangegangenen Konstruktionen und ermöglicht somit, wie in Tabelle 4.6 gezeigt, die Speicherung einer höheren Energie in der Feder und somit einen größeren Impuls. Dies führt gemeinsam mit dem höheren Elastizitätsmodul des neuen Hammerkopfs aus Aluminium zu einer deutlich größeren maximalen Kraft die auf die Superbowl wirkt.

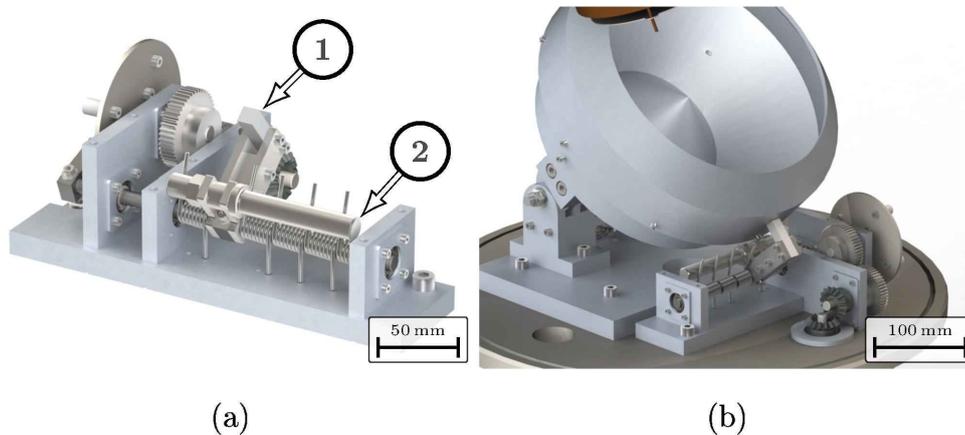


Abbildung 4.22: 3D Modell der vierten und finalen Variante des Schlagmechanismus.

	$\varphi$ [grad]	$E$ [mJ]	$\vec{v}$ [mm/s]	$\vec{p}$ [kg·mm/s]	$\vec{F}_{max}$ [kN]
1 Feder	$45^\circ$	637,49	3611,35	353,05	24,39
2 Federn	$45^\circ$	1274,98	5107,22	499,29	34,50
3 Federn	$45^\circ$	1912,47	6255,04	611,50	42,25
4 Federn	$45^\circ$	2549,96	7222,70	706,10	48,78
5 Federn	$45^\circ$	3187,45	8075,22	789,44	54,54

Tabelle 4.6: Abschätzung der finalen Variante des neuen Schlagmechanismus mit einer variablen Anzahl an Federn. Ein Vergleich der Abschätzungen aller Varianten der verschiedenen Mechanismen befindet sich am Ende dieses Kapitels, wo sämtliche Ergebnisse in Tabelle 4.7 zusammengefasst sind.

#### 4.6.6 Vergleich der verschiedenen Mechanismen

Um einen guten Überblick über alle Mechanismen zu geben, sind in Tabelle 4.7 die Ergebnisse des originalen gravitationsbasierten Erschütterungsmechanismus für dessen Konfiguration mit sechs Hülsen und einem Anstellwinkel von  $45^\circ$  und die Ergebnisse aller im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Mechanismen zusammengefasst.

	$\varphi$ [grad]	$E$ [mJ]	$\vec{v}$ [mm/s]	$\vec{p}$ [kgmm/s]	$\vec{F}_{max}$ [kN]
alter Mechanismus	$45^\circ$	332, 90	436, 15	1526, 53	1, 90
Variante 1	$45^\circ$	921, 32	6895, 30	267, 23	1, 66
Variante 2	$45^\circ$	318, 61	3596, 30	177, 19	1, 1
Variante 3, 1 Feder	$45^\circ$	398, 49	3517, 94	226, 55	1, 29
Variante 3, 2 Federn	$45^\circ$	796, 99	4975, 11	320, 39	1, 83
Variante 3, 3 Federn	$45^\circ$	1195, 48	6093, 25	392, 40	2, 24
Variante 3, 4 Federn	$45^\circ$	1593, 98	7035, 87	453, 10	2, 59
Variante 3, 5 Federn	$45^\circ$	1992, 47	7866, 35	506, 58	2, 89
Variante 4, 1 Feder	$45^\circ$	637, 49	3611, 35	353, 05	24, 39
Variante 4, 2 Federn	$45^\circ$	1274, 98	5107, 22	499, 29	34, 50
Variante 4, 3 Federn	$45^\circ$	1912, 47	6255, 04	611, 50	42, 25
Variante 4, 4 Federn	$45^\circ$	2549, 96	7222, 70	706, 10	48, 78
Variante 4, 5 Federn	$45^\circ$	3187, 45	8075, 22	789, 44	54, 54

Tabelle 4.7: Abschätzung des alten Erschütterungsmechanismus und sämtlicher Varianten des neuen Schlagmechanismus.

# Kapitel 5

## Hergestellte Proben und deren Auswertung

In diesem Kapitel wird zuerst auf die Charakterisierung der neuen mittleren Schale mit dem alten Erschütterungsmechanismus eingegangen, bevor die Versuchsreihen, die zu der in Kapitel 4.3 erläuterten Problematik der Oxidation des Schichtmaterials durchgeführt wurden, beschrieben werden. Abschließend werden die Versuche und Ergebnisse der Charakterisierung des neuen Schlagmechanismus aus Kapitel 4.6.5 diskutiert.

### 5.1 Charakterisierung der neuen mittleren Schale

Insgesamt wurden 14 Proben für die Charakterisierung des in Kapitel 4.4 beschriebenen Neubaus der mittleren Schale angefertigt. Diese wurden mit der in Abbildung 4.1 in Kapitel 4.1 gezeigten Anlage beschichtet. Dabei wurde der gravitationsbasierte Erschütterungsmechanismus für sämtlichen Versuche verwendet.

Die Herstellung der Proben erfolgte in zwei Serien mit je sieben Stück mit einem Anstellwinkel des Tellers von  $\varphi = 35^\circ$  bzw.  $\varphi = 45^\circ$ . Die Beschichtungszeit wurde dabei von 30 min auf 3 h 30 min in 30 min Schritten erhöht. Als Substrat wurden die in Kapitel 2.3 beschriebenen Mikrohohlglaskugeln verwendet, die mit Kupfer beschichtet wurden. Dieses wurde mit zwei Sputterquellen, die beide Targets mit einem Durchmesser von 4 Zoll verwenden, bei einer Sputterleistung von je 1000 W aufgetragen. Die Auswertung der Proben erfolgt mittels Durchlicht-Mikroskope und Rasterelektronenmikroskop. Daneben wurde außerdem das Gewicht der vollen und leeren Schale vor und nach jeder Beschichtung gemessen und mit der in Kapitel 3.5 vorgestellten Methode von Andreas Eder eine Schichtdicke abgeschätzt.

### 5.1.1 Bestimmung der Schichtdicke mit dem optischen Mikroskop und DiamondView

Für die optische Auswertung wurden die beschichteten Kugeln auf einem Glasträger aufgebracht und durch vorsichtiges klopfen möglichst gleichmäßig verteilt. Anschließend wurden, abhängig davon wie viele Kugeln pro Aufnahme zu sehen waren, zwischen 30 und 80 Aufnahmen gemacht. Für manche Proben wurden aufgrund einer schlechten Verteilung der Kugeln am Glasträger mehrere Bildserien angefertigt. Wie bereits erwähnt, wurden die Bilder, wie eines davon exemplarisch in Abbildung 5.1 zu sehen ist, mit DiamondView ausgewertet, einer von Harald Mahr geschriebenen Software. Sämtliche Auswertungen wurden zweimal durchgeführt. Einmal mit der Objekterkennung für die Erkennung von Kugeln mit einem Durchmesser von  $30\ \mu\text{m}$  und einmal für einen Durchmesser von  $50\ \mu\text{m}$ .

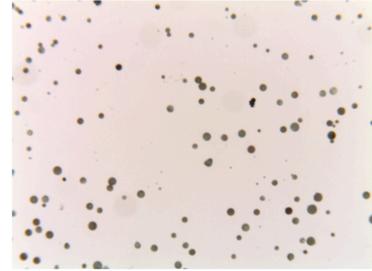


Abbildung 5.1: Probe mit einer Beschichtungszeit von 30 min und einem Winkel von  $\varphi = 35^\circ$ .

Die Ergebnisse dieser beiden Auswertungen für die Probe mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  und einer Beschichtungszeit von 30 min sind in den in Abbildung 5.2 gezeigten Histogrammen dargestellt.

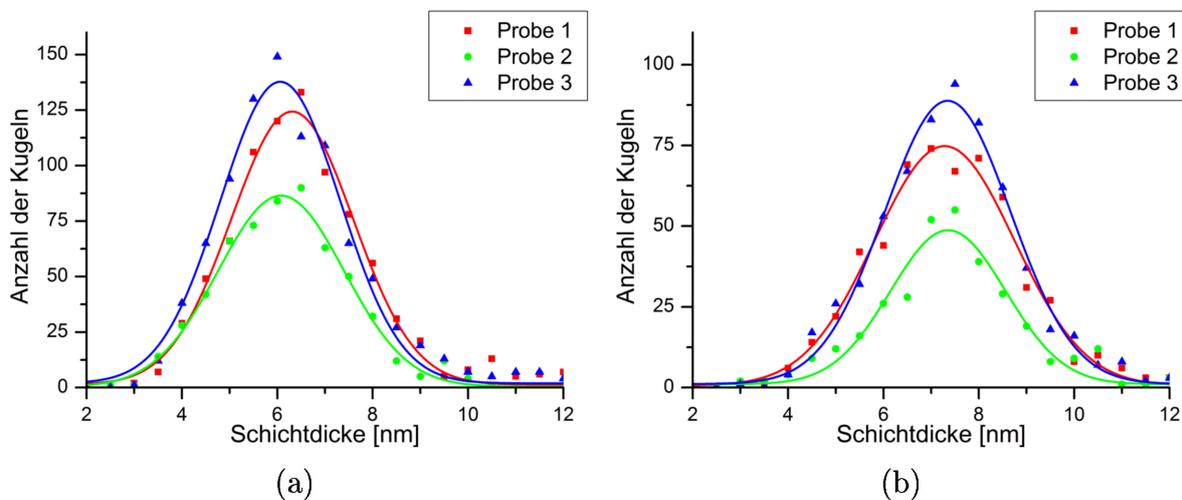


Abbildung 5.2: Optische Auswertung aller drei Messungen der Probe mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  und einer Beschichtungszeit von 30 min für Kugeln mit einem Durchmesser von  $30\ \mu\text{m}$  (a) und  $50\ \mu\text{m}$  (b).

Zur Erstellung der Histogramme wurde eine Klassenbreite, also eine Breite des Bereichs in dem die Kugeln in einen "Messpunkt" zusammengefasst wurden, von  $0,5\ \text{nm}$  gewählt. Dies bedeutet beispielsweise, dass die Klasse am höchsten Punkt der  $30\ \mu\text{m}$ -Auswertung der dritten Probe in Abbildung 5.2 (a) alle 149 Kugeln mit einer Schichtdicke gleich oder größer als  $6\ \text{nm}$  und kleiner als  $6,5\ \text{nm}$  enthält. Insgesamt sind für alle drei Messserien 2400 Kugeln mit einem Durchmesser von  $30\ \mu\text{m}$  und 1553 Kugeln mit einem Durchmesser von  $50\ \mu\text{m}$  in das Ergebnis eingeflossen. Für eine einzelne Probe ist dies eine typische Anzahl an vermessenen Kugeln, jedoch kann diese Anzahl von Probe zu Probe sehr stark

schwanken, da die Einschätzung der Anzahl der messbaren Kugeln nur anhand der Mikroskopaufnahmen sehr schwierig ist. Es wurde jedoch darauf geachtet, dass immer zumindest 1000 Kugeln in die Auswertung einfließen. Um den Mittelwert der Schichtdicke und deren Standardabweichung zu bestimmen, wurden die Histogramme abschließend noch mit einer Normalverteilung angepasst.

In Abbildung 5.3 ist der direkte Vergleich zwischen der Summe der Messserie der 30  $\mu\text{m}$  und der 50  $\mu\text{m}$  großen Kugeln dargestellt. Hier ist gut ersichtlich, dass hier, wie für jede andere vermessene Probe auch, die Schichtdicke für größere Kugeln zunimmt. Für eine Untersuchung der Verteilungen der Schichtdicke auf den Kugeln sind diese beiden separaten Statistiken sehr gut geeignet, jedoch ist für einen Vergleich der optischen Auswertung mit anderen Messmethoden die Bildung eines Mittelwerts der Einzelergebnisse erwünscht. Zu diesem Zweck wurden, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, die beiden Verteilungen summiert und erneut mit einer Normalverteilung angepasst. Der daraus resultierende Mittelwert und die Standardabweichung wurden dann für alle Vergleiche mit den anderen Messmethoden herangezogen.

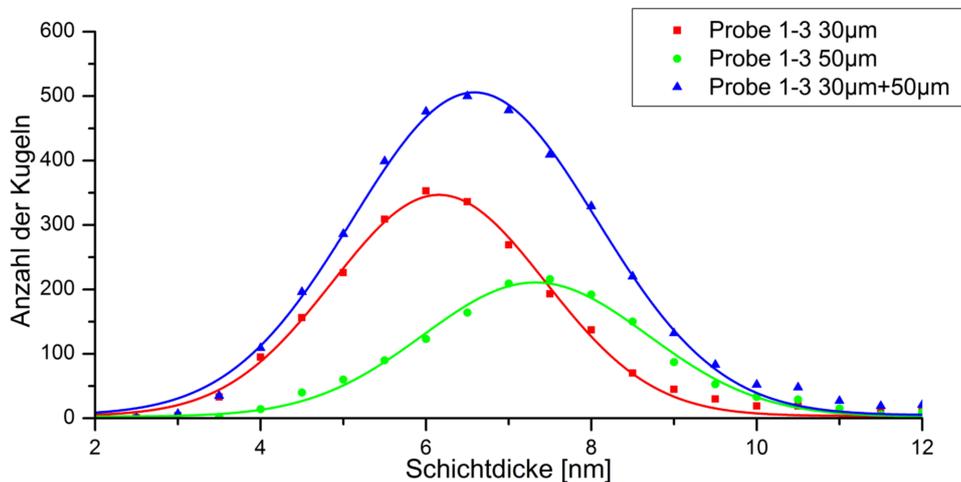


Abbildung 5.3: Optische Auswertung der Summe aller drei Messungen der Probe mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$ , einer Beschichtungszeit von 30 min und einem Kugeldurchmesser von 30  $\mu\text{m}$  (rot), 50  $\mu\text{m}$  (grün) und deren Summe (blau).

DiamondView berechnet die Schichtdicke eines gefundenen Objekts aus der Schichtdicke der einzelnen Pixel die dieses Objekt beinhaltet. Neben einer Verteilung der Schichtdicke aller Objekte ist daher auch eine Ausgabe der Schichtdickenverteilung aller Pixel möglich. Dies geschah zur Sicherheit für alle Proben, da im Fall, dass für eine Probe zu wenige Werte für eine statistisch saubere Analyse zur Verfügung stehen, auf diese Verteilung zurückgegriffen werden konnte.

Der Vergleich zwischen einer solchen Verteilung der Schichtdicke von Pixel mit einer Verteilung von Kugeln ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die abgebildeten Messdaten stammen von derselben Serie von Aufnahmen der bereits zuvor verwendeten Probe des Versuchs mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  und einer Beschichtungszeit von 30 min. Die Histogramme sind dabei auf dieselbe Höhe normiert, da trotz der Tatsache, dass für die Verteilung der Pixel eine Klassenbreite von nur 0,1 nm verwendet wurde, die Verteilung der Kugeln sonst kaum erkennbar wäre.

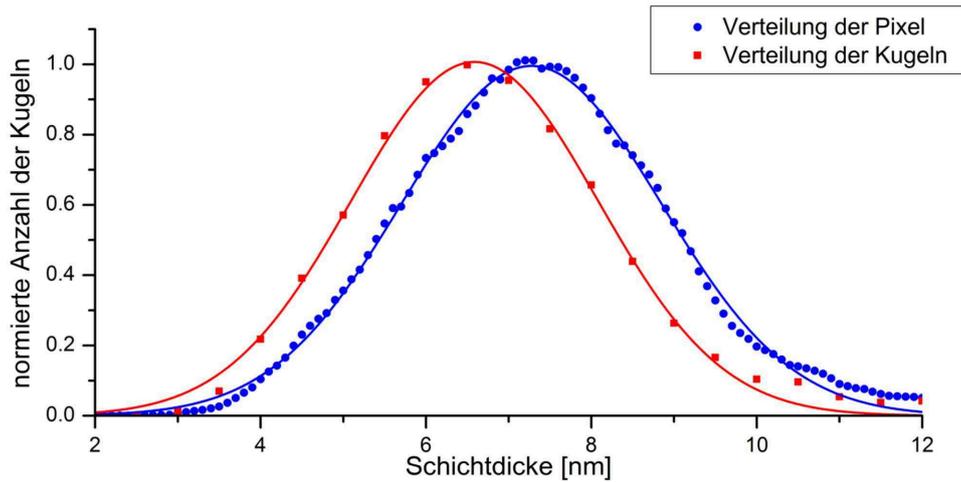


Abbildung 5.4: Die Verteilungen für die Schichtdicke der Pixel und für die Schichtdicke der Kugeln der Probe mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  und einer Beschichtungszeit von 30 min. Beide Verteilungen entstanden durch Auswertungen derselben Serie von Aufnahmen einer Probe.

Dabei liefert die Auswertung der Pixel eine um etwa 0,5 nm bis 1,5 nm größere Schichtdicke und eine zwischen 3 nm und 5 nm breitere Verteilung. Dies liegt vermutlich daran, dass, wie in Kapitel 3.2 bereits erwähnt, vor der Berechnung der Schichtdicke von Diaview die Kugeln in den Aufnahmen erkannt und isoliert werden, wobei von ihnen ein Rand abgezogen wird. Dieser ist unabhängig von der Größe der Kugeln und somit bei großen Kugeln im Verhältnis zum Kugeldurchmesser kleiner. Aufgrund der Geometrie von Kugeln wirkt der Randbereich immer dunkler und da bei größeren Kugeln vor der Auswertung weniger vom Rand abgezogen wird, erscheinen diese somit insgesamt dunkler. Da größere Kugeln viel stärker in die Verteilung der Pixel als in jene der Kugeln einfließen, könnte dies somit den beobachteten Unterschied in den Verteilungen erklären.

In Abbildung 5.5 (a) und (b) ist eine Übersicht über die je sieben Proben umfassende Messserie mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  bzw. von  $\varphi = 45^\circ$  dargestellt. In diesen Abbildungen ist das Limit der optischen Messung bei 15 nm bis 20 nm sehr schön zu erkennen. Hier werden die Schichten zu dick, um noch von Licht durchdrungen zu werden.

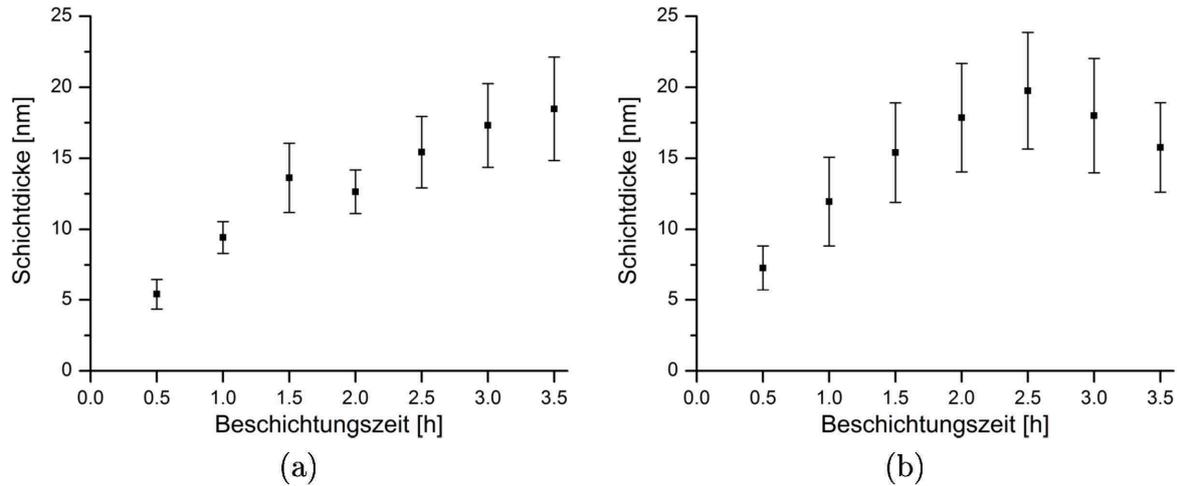


Abbildung 5.5: Übersicht über die optische Auswertung der Messungen aller Proben der mittleren Schale mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  (a) und von  $\varphi = 35^\circ$  (b).

### 5.1.2 Bestimmung der Schichtdicke mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Neben den optischen Messungen wurden, wie in Kapitel 3.3 erläutert, auch Messungen mit einem Röntgenspektrometer auf einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Dafür wurde, wie in Abbildung 3.7 gezeigt, eine frei liegende und unbeschädigte Kugel ausgewählt und in einem Bereich in ihrer Mitte die Röntgenspektroskopie durchgeführt. Für jede Probe wurden dabei 20 Kugeln mit einem Durchmesser von 30  $\mu\text{m}$  bis 60  $\mu\text{m}$  vermessen. Dieses Intervall wurde gewählt, um einen bestmöglichen Vergleich mit vorangegangenen Arbeiten zu ermöglichen. In Abbildung 5.6 und in Tabelle 5.1 sind das Spektrum und die daraus errechnete chemische Zusammensetzung exemplarisch für die bereits zuvor verwendete Probe mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  und einer Beschichtungszeit von 30 min abgebildet.

Wie aus diesem Beispiel ersichtlich ist, scheinen sowohl das Siliziumoxid der Glaskugeln als auch die Kupferschicht im Spektrum auf. Dabei zeigt sich, dass mehr Sauerstoff vorhanden ist als nur jener im Glas. Dies würde auf eine Oxidation der Kupferschicht hinweisen. Im in Abbildung 5.6 gezeigten Beispiel würde das bedeuten, dass 53,06 At% Sauerstoff in Form von Siliziumoxid und 7,33 At% Sauerstoff in Form von oxidiertem Kupfer vorliegen.

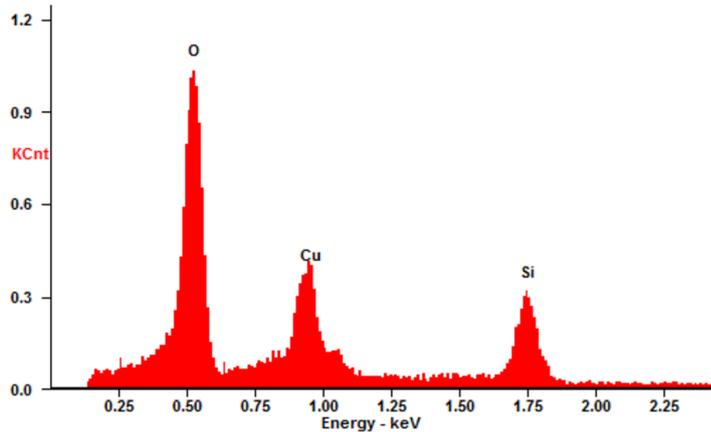


Abbildung 5.6: Das mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie aufgezeichnete Spektrum einer kupferbeschichteten Mikrohohlglaskugel der Probe mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  und einer Beschichtungszeit von 30 min.

Element	Wt%	At%
O Sauerstoff	38,01	60,39
Cu Kupfer	32,68	13,08
Si Silizium	29,31	26,53

Tabelle 5.1: Die aus diesem Spektrum erstellte chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozent Wt% und Atomprozent At%.

Da nicht klar war, ob Kugeln mit verschiedenen Durchmessern verschiedene Schichtdicken besitzen, wurde bei der Auswahl der Kugeln auf eine gleichmäßige Verteilung der Kugeldurchmesser geachtet. Obwohl eine solche Auswahl das Ergebnis leicht verzerren könnte, musste dies aus mangelnder Kenntnis der tatsächlichen Größenverteilung der Kugeln in Kauf genommen werden. In Abbildung 5.7 sind die Zusammensetzungen aller Kugeln, die für die bereits zuvor verwendete Probe mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  und einer Beschichtungszeit von 30 min vermessen wurden, dargestellt.

Dabei können bei 37 nm und bei 52 nm Kugeln mit deutlich höheren Schichtdicken beobachtet werden. Wahrscheinlich sind dies entweder Kugeln, die während eines Teils des Beschichtungsvorgangs an der Schaleninnenseite festklebten und somit direkt dem Sputterstrahl ausgesetzt waren oder es sind Kugeln, die nach der vorangegangenen Beschichtung in den Ritzen der Schale festgesteckt waren und deshalb zweimal beschichtet wurden, da, wie bereits erwähnt, eine vollständige Reinigung der Schale so gut wie unmöglich ist. Daneben wurden jedoch keine Kugeln ohne, oder nur mit geringer Schichtdicke gefunden, was auf einen systematischen Messfehler hinweist. Aus diesem Grund wurde eine Messung verworfen, wenn der bestimmte Kupfergehalt um deutlich mehr als drei mal den Mittelwert der Standardabweichung aller Proben ( $3\sigma = 20,3\text{ nm}$ ) vom Durchschnitt der Messung abwich. Die Messung mit der kleinsten Abweichung, die auf diese Weise entfernt wurde, lag 27,15 nm vom Mittelwert der Serie entfernt. Auf diese Weise wurden von 280 ausgewerteten Schichten 9 verworfen, was einem Anteil von 3,1 % entspricht. Eine einwandfreie Bestätigung für die in den optischen Messungen gefundene Zunahme der Schichtdicke mit dem Kugeldurchmesser konnte in diesen Messungen aufgrund des zu geringen Stichprobenumfangs nicht gefunden werden.

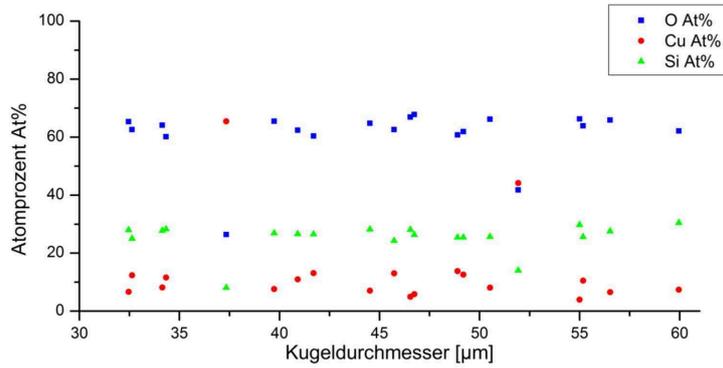


Abbildung 5.7: Die Auswertung sämtlicher Messungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie der Probe mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  und einer Beschichtungszeit von 30 min.

Abbildungen 5.8 (a) und (b) zeigen eine Übersicht über alle Messserien in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  und  $\varphi = 45^\circ$ . Die Abschätzung einer Schichtdicke aus der Messung der Atomprozent erfolgt mit einem empirisch ermittelten Kalibrierfaktor  $f = 0,65 \text{ nm/At\%}$ . Im Vergleich zu den zuvor durchgeführten optischen Messungen, die in Abbildung 5.5 dargestellt sind, kann hier das Fehlen der Sättigung beobachtet werden.

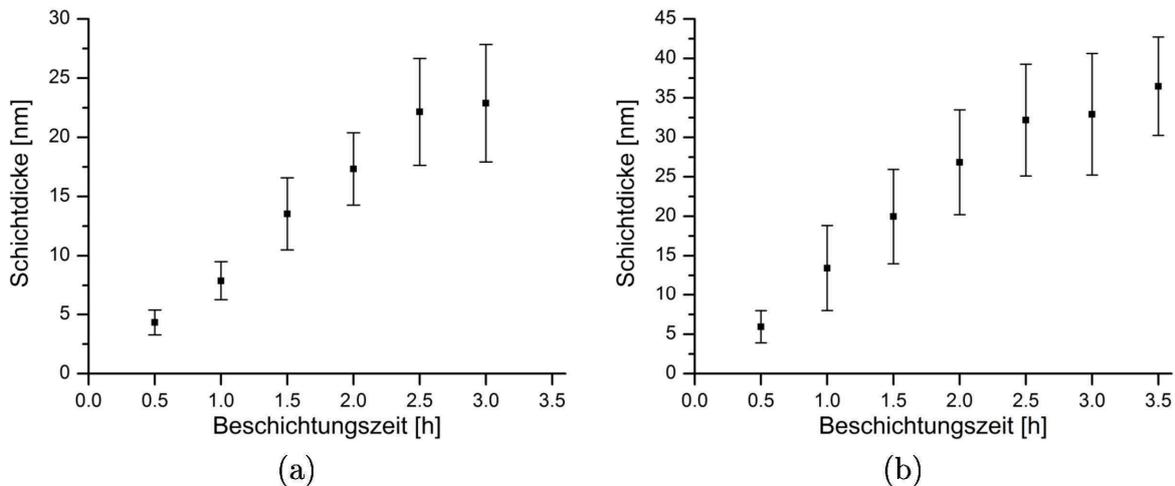


Abbildung 5.8: Übersicht über die Auswertung der Messungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie aller Proben der mittleren Schale mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  (a) und von  $\varphi = 35^\circ$  (b).

### 5.1.3 Vergleich der verschiedenen Methoden

Neben diesen beiden Methoden wurde auch die in Kapitel 3.5 vorgestellte Abschätzung der Schichtdicke über die Gewichtszunahme durchgeführt. Im Gegensatz zur Superbowl liefert diese Messung für die mittlere Schale keine aussagekräftigen Ergebnisse, da die Gewichtszunahmen von bis zu 6 g zu klein sind, um von der zur Verfügung stehenden Waage, die eine absolute Auflösung von nur 1 g besitzt, gut erfasst zu werden. Dies kann in Abbildung 5.9, in der alle Ergebnisse zusammengefasst sind, gut erkannt werden. Für

die Messunsicherheit der gravimetrischen Messungen wurde dabei der Fehler der Waage von 1 g eingetragen.

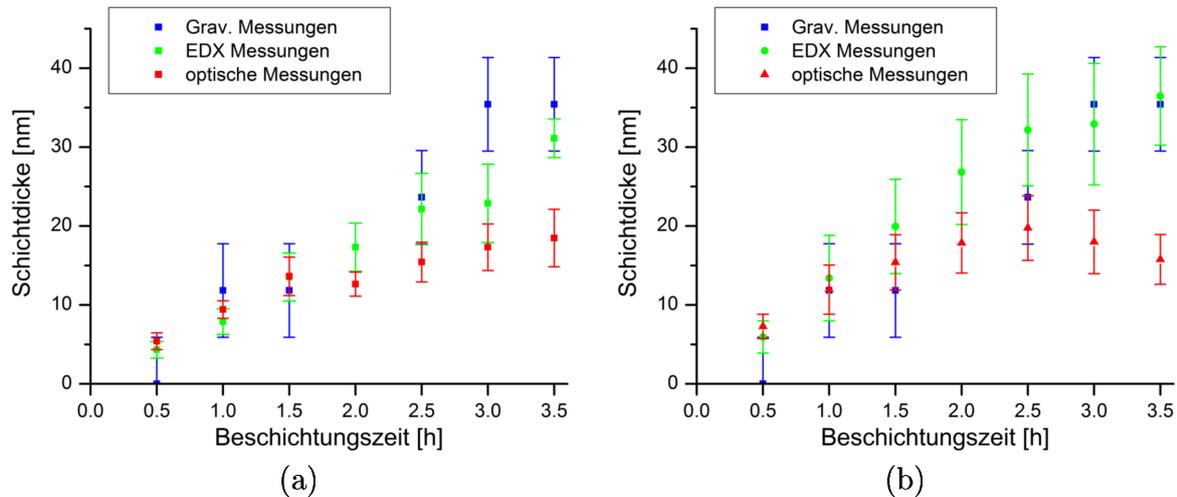


Abbildung 5.9: Zusammenfassung der Ergebnisse aller optischen Messungen, der energie-dispersiver Röntgenspektroskopie und der gravimetrischen Messungen aller Proben der mittleren Schale mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  (a) und von  $\varphi = 35^\circ$  (b).

#### 5.1.4 Vergleich der Schichtdicke von Proben verschiedener Positionen in der Schale

Für den Betrieb des Erschütterungsmechanismus der mittleren Schale bei einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  bestand die Sorge einer nicht vollständigen Durchmischung des Pulvers. Aus diesem Grund wurden nach jeder Beschichtung zwei zusätzliche Proben von verschiedenen Bereichen in der Schale entnommen.

Die erste Probe wurde direkt nach dem Öffnen des Rezipienten mit einem Spatel von der Oberfläche des Pulvers in der Schale genommen. Dann wurden solange Substratpartikel vorsichtig aus der Schale entfernt, bis nur noch einige Millimeter Pulver übrig waren. Von diesem Rest wurde die zweite Probe genommen. Verglichen wurden diese beiden Proben mit einer "normalen" Probe. Diese wurde erstellt, indem sämtlich Kugeln von der Schale in einen Behälter gefüllt und dort gründlich vermischt wurden.

Da diese Proben nur optisch ausgewertet werden sollten, wurden von Beschichtungen mit längeren Beschichtungszeiten als 2 h, aufgrund der zuvor besprochenen Sättigung, keine Proben analysiert. Die Schichtdickenverteilungen für die verschiedenen Positionen der bereits zuvor als Beispiel verwendeten Beschichtung mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  und einer Beschichtungszeit von 30 min ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

Die Probe die von der Oberfläche des Pulvers entnommen wurde ist hier mit "Oberfläche" gekennzeichnet, während jene vom tiefsten Punkt der Schale hier mit "Unterseite" bezeichnet wurde. Die mit "Gesamte Probe" beschriftete Kurve bezeichnet die Mischung aller beschichteten Kugeln.

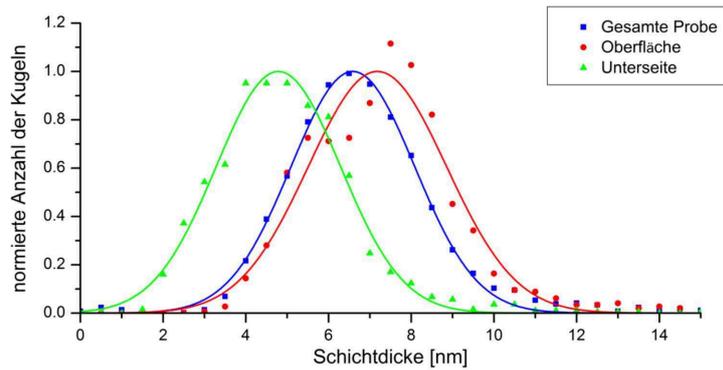


Abbildung 5.10: Ein Vergleich beschichteter Mikrohohlglaskugeln einer Probe von verschiedenen Position in der mittleren Schale mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 35^\circ$  und einer Beschichtungszeit von 30 min. "Gesamte Probe" bezeichnet die Mischung aus allen Kugeln, "Oberfläche" bezeichnet die Probe, die von der Oberfläche des pulverförmigen Substrates entnommen wurde und "Unterseite" bezeichnet die Probe, die vom tiefsten Punkt der Schale entnommen wurde.

Der Vergleich der in Anhang B.0.1 gezeigten, auf dieselbe Weise durchgeführten Auswertung für die anderen Beschichtungszeiten bis 2 h zeigt einerseits, dass die Schichtdicke der Proben, die vom Boden der Schale genommen wurden, sich für zunehmende Beschichtungszeit an die Schichtdicke der gesamten Probe annähert. Für die in Abbildung 5.10 abgebildete, 30 min beschichtete Probe beträgt diese Differenz 1,8 nm, während sie für die 2 h beschichtete Probe nur noch 0,05 nm beträgt. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass 30 min zu kurz sind, um eine vollständige Durchmischung zuzulassen. Andererseits zeigt ein Vergleich der Proben der Oberfläche, dass hier die Schichtdicke annähernd jener der gesamten Probe entspricht. Jedoch bilden sich nach einer Beschichtungszeit von etwa 1,5 h kleine Klümpchen an der Oberfläche. Eine Untersuchung der Mikrohohlglaskugeln dieser Klümpchen hat gezeigt, dass ihre Schichtdicken geringer sind als jene der gesamten Probe.

Daneben hat ein Vergleich der Standardabweichungen keine aussagekräftigen Ergebnisse gebracht. Für die Proben, die von der Oberfläche des Substrates genommen wurden, liegt sie im Schnitt lediglich 0,08 nm über jener der gesamten Probe, während sie für die Proben vom tiefsten Punkt der Schale lediglich 0,16 nm über jener der gesamten Probe liegt.

## 5.2 Versuche zur ungewollten Oxidation des Schichtmaterials

Wie in Kapitel 4.3 beschrieben und in Abbildung 4.4 dargestellt, tritt nach Beschichtungen mit Kupfer eine Verfärbung des Schichtmaterials auf. Diese Verfärbung kann vermutlich auf eine Oxidation aufgrund der hohen Temperaturen direkt nach dem Öffnen des Rezipienten zurückgeführt werden. Diese Schlussfolgerung basiert auf den farblichen Unterschieden von Proben, die direkt nach der Beschichtung ausgeschleust wurden und Proben, welchen im Vakuum Zeit zum Abkühlen gegeben wurde. Es konnten jedoch weder die optische Auswertung noch die energiedispersive Röntgenspektroskopie hierfür einen klaren Beleg liefern. Überdies wurden aber auch keine Hinweise auf andere Elemente als die in Abbildung 5.7 in Kapitel 5.1.2 gezeigten Elemente Kupfer, Silizium und Sauerstoff gefunden.

Wie in Kapitel 5.1.2 erklärt, wurden bei der Messung mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie Kugeln mit einem sehr viel höheren Kupferanteil gefunden. Die vermutete Erklärung für diese Kugeln ist, dass sie entweder während der Beschichtung für längere Zeit an der Schalenwand hafteten oder dass sie für mehrere Beschichtungsvorgänge in der Schale zurückgeblieben sind. In jedem Fall weisen diese Kugeln eine um ein mehrfaches größere Schichtdicke auf, als dies bei typischen Kugeln der jeweiligen Beschichtungszeiten zu erwarten wäre. Aus diesem Grund sollte hier das Siliziumoxid des Glases nicht mehr mitgemessen werden. Jedoch wurden auch bei diesen Kugeln Sauerstoff als Teil des Spektrums festgestellt, selbst bei jenen, die im Vakuum abgekühlt wurden. Dies bestärkt die Vermutung, dass die Schichten aller Kugeln zumindest teilweise oxidieren.

Um diesen Effekt genauer zu untersuchen und um die langen Wartezeiten des Abkühlens im Vakuum zu umgehen, wurde der in Kapitel 4.3 beschriebene Einbau des Stickstoffeinlasses durchgeführt. Im folgenden Kapitel sind nun die zur Untersuchung der Oxidation hergestellten Proben und deren Analyse mit den in Kapitel 3.4 angesprochenen Verfahren der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy) und der Augerelektronenspektroskopie und dem in Kapitel 3.6 dargelegten Versuchsaufbau zur Leitfähigkeitsmessung im Detail beschrieben.

### 5.2.1 Analyse oxidierter Proben mittels Augerelektronenspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Um genaueren Aufschluss über die Zusammensetzung der oxidierten Schichten bzw. die Eindringtiefe der Oxidation in die Kupferschicht von direkt ausgeschleusten und im Vakuum ausgekühlten Proben zu erhalten, wurde eine Analyse mittels XPS und Augerelektronenspektroskopie durchgeführt. Dazu wurden zusätzlich mehrere Schichten auf planem Siliziumsubstrat hergestellt, die mit den Schichten auf den Mikrohohlglaskugeln verglichen werden sollten. Wenn die gemessenen Unterschiede vernachlässigbar klein wären, könnten alle weiteren Versuche zur Charakterisierung des Stickstoffeinlasses und zur Findung einer Temperatur, bei der die Anlage ohne Oxidation der Schicht geöffnet werden könnte, an den planen Schichten durchgeführt werden. Deren Herstellungsdauer von 20 – 30 min liegt deutlich unter der Herstellungsdauer von beschichteten Mikrohohlglaskugeln von etwa 36 – 48 h und würde somit die Dauer einer Charakterisierung von mehreren Wochen auf einige Tage verkürzen.

Insgesamt wurden drei Beschichtungen auf planem Siliziumsubstrat und eine im Vakuum ausgekühlte Schicht auf einer Mikrohohlglaskugel vermessen. Die Schichten auf planem Substrat wurden mit einer einzelnen Sputterquelle mit einer Leistung von 100 W hergestellt. Dies resultiert in einer Beschichtungsrate von etwa  $16,5 \text{ nm}/\text{min}$ , was mit der Beschichtungszeit von 2,5 min zu einer Schichtdicke von etwa 41 nm führt. Die Mikrohohlglaskugel entstammt einer Probe, die mit dem Superbowl unter Verwendung des alten Erschütterungsmechanismus bei einem Anstellwinkel von  $\varphi = 28^\circ$  und mit einer Beschichtungszeit von 3,5 h hergestellt wurde.

Da für die Herstellung der planen Proben nicht die hohe Sputterleistung und lange Beschichtungszeit von Beschichtungen auf pulverförmigem Substrat notwendig sind, kommt dabei auch nicht deren hohe Temperatur zustande. Aus diesem Grund wurde der Probenträger, auf dem das Siliziumsubstrat angebracht wurde, während der Beschichtung auf einer Temperatur von  $190^\circ\text{C}$  gehalten. Dies entspricht in etwa der Temperatur, die mithilfe des neuen Temperatursensors in einem pulverförmigen Substrat nach 3,5 h Beschichtungszeit festgestellt wurde. Nach der Beschichtung wurde eine der Proben sofort

ausgeschleust, eine der Proben im Vakuum und eine der Proben in einer Stickstoffatmosphäre abgekühlt.

Die eigentliche Messung der Dicke der Oxidschicht erfolgte bei den planen Schichten durch abwechselnde Analyse der Oberfläche und Absputtern der Schicht in einem etwa  $2,5\text{ mm} \times 2,5\text{ mm}$  großen Bereich mit einem Argonionenstrahl. Um eine möglichst genaue Analyse zu ermöglichen, wurde dabei für jeden Schritt auch eine winkelabhängige Spektroskopie durchgeführt.

### Winkelintegrierte XPS-Messungen

Tabelle 5.2 zeigt zunächst einmal die Mittelwerte der chemischen Zusammensetzung bis zu einer Tiefe von etwa 10 nm für alle drei planen Proben. Alle gezeigten Werte wurden durch winkelintegrierte Messungen der Röntgenphotoelektronenspektren an der Oberfläche gewonnen.

	Probe 1 (Atmosphäre)	Probe 2 (Vakuum)	Probe 3 (Stickstoff)
C Kohlenstoff [At%]	57,3	30,9	35,3
O Sauerstoff [At%]	28,2	33,7	32,7
Cu Kupfer [At%]	14,5	35,4	31,9
Verhältnis Cu/O	0,51	1,05	0,98

Tabelle 5.2: XPS-Messungen der Mittelwerte der chemischen Zusammensetzung bis zu einer Tiefe von etwa 10 nm für die drei Proben mit einer Beschichtung von Kupfer auf planem Siliziumsubstrat. Nach der Beschichtung wurden die Proben entweder direkt aus dem Vakuum ausgeschleust, im Vakuum abgekühlt oder in einer Stickstoffatmosphäre abgekühlt.

Ein Vergleich des Verhältnisses von Kupfer zu Sauerstoff zeigt, dass dieses für Probe 2, die im Vakuum ausgekühlt wurde, etwa doppelt so groß ist wie für Probe 1, die direkt ausgeschleust wurde. Dies kann auf die Oxidation von Probe 1 zurückgeführt werden und entspricht somit den erwarteten Ergebnissen. Für Probe 3, die im Stickstoff ausgekühlt wurde, zeigen die Messergebnisse ein Verhältnis, das fast so groß ist wie jenes von Probe 2 (Vakuum) und sehr viel größer wie jenes von Probe 1 (Atmosphäre). Es kann somit ganz klar ein positiver Effekt des Abkühlens in Stickstoff festgestellt werden.

Die Detailanalysen der Augerelektronenspektren und der 2p Spektren der Röntgenphotoelektronen haben außerdem gezeigt, dass in allen drei planen Schichten der Sauerstoff ausschließlich in Form von Kupfer(I)-oxid, also als  $\text{Cu}_2\text{O}$ , auftritt. Gleichzeitig wurde auch der Stickstoffgehalt in allen Proben untersucht. Dieser lag jedoch immer nur zwischen 0,3 At% und 0,4 At%, was unter der Grenze für eine sinnvolle Quantifizierung von 0,5 At% liegt.

## Winkelabhängige XPS-Messungen

Um eine größtmögliche Oberflächenempfindlichkeit zu erzielen, wurden, wie bereits erwähnt, auch winkelabhängige Messungen durchgeführt. Diese Messungen an der Oberfläche der Schicht ergaben wie erwartet für alle drei planen Proben, dass das Kupferoxid an der Oberfläche konzentriert ist und mit zunehmender Tiefe abnimmt.

Tabelle 5.3 zeigt exemplarisch das Ergebnis dieser Messung für Probe 2 (Vakuum). Der angeführte Wert für den Winkel ist dabei als Auslenkung von der Oberflächennormale der Probe zu verstehen. Ein kleiner Winkel bedeutet somit eine größere Eindringtiefe, während ein großer Winkel eine höhere Oberflächenempfindlichkeit bedeutet. Das mit steigendem Winkel fallende Verhältnis von Kupfer zu Sauerstoff offenbart folglich eine höhere Kupferoxidkonzentration an der Oberfläche der Schicht. Dieses Ergebnis wurde in ähnlicher Form für alle drei planen Proben gefunden.

Winkel	27°	39°	51°	63°	75°
C Kohlenstoff [At%]	23,9	26,7	32,4	36,9	37,9
O Sauerstoff [At%]	34,6	34,7	33,8	32,5	35,1
Cu Kupfer [At%]	41,55	38,6	33,8	30,7	27,0
Verhältnis Cu/O	1,20	1,11	1,00	0,94	0,77

Tabelle 5.3: Winkelabhängige XPS-Messung an einer Probe mit Kupferbeschichtung auf planem Siliziumsubstrat, die nach der Beschichtung zum Abkühlen im Vakuum belassen wurde. Der angegebene Winkel bezieht sich auf die Auslenkung von der Oberflächennormale.

## Bestimmung der Dicke der Kupferoxidschicht

Die Dicke der Kupferoxidschicht auf den verschiedenen Proben wurde untersucht, indem wie bereits erwähnt die Schicht schrittweise so lange abgesputtert wurde, bis die gemessene Menge Sauerstoff nur noch wenige Prozent betrug. Tabelle 5.4 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Die Dicke wurde dabei über die Bestimmung der Sputterausbeute durch Messung des Ionenstroms bestimmt. Alle Werte sind relative Werte und beziehen sich auf die gesamte Schichtdicke der Kupferschicht von Probe 1 mit einer Genauigkeit von etwa 1 % dieser Gesamtdicke.

	Probe 1 (Atmosphäre)	Probe 2 (Vakuum)	Probe 3 (Stickstoff)
relative Sputtertiefe	0,21	0,04	0,10

Tabelle 5.4: Bestimmung der Dicke der Oxidschicht von drei verschiedenen Proben durch schrittweises Absputtern bis kein Kupferoxid und nur noch metallisches Kupfer gemessen wurde. Die angegebenen Werte sind relative Werte, die sich auf die gesamte Schichtdicke der Kupferschicht auf Probe 1 beziehen.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Oxidschicht von Probe 1 (Atmosphäre) etwa fünfmal so dick ist wie jene von Probe 2 (Vakuum) und etwa doppelt so dick wie jene von Probe 3 (Stickstoff). Dies bedeutet, dass das Abkühlen in Stickstoffatmosphäre zwar eine sehr wesentliche Verbesserung gegenüber dem sofortigen Ausschleusen darstellt, jedoch die dünne Oxidschicht des Abkühlens im Vakuum damit nicht erreicht werden kann.

### Messung an der Mikrohohlglaskugel

Diese präzisen Ergebnisse der Vermessungen der Schichten auf planem Substrat konnte für die Schichten auf Mikrohohlglaskugeln nicht reproduziert werden. Das größte Hindernis dabei stellt ganz klar die Geometrie der Kugeln dar. Diese verhindert eine aussagekräftige winkelabhängige Messung, aber auch das stufenweise Absputtern der Schicht ist nicht quantifizierbar möglich. Aus diesem Grund konnte lediglich eine einfache Messung direkt an der Schichtoberfläche durchgeführt werden.

Hier ergab die Analyse der chemischen Zusammensetzung über das Röntgenphotoelektronenspektrum im Vergleich zu den planen Proben in Tabelle 5.2 ein sehr viel geringeres Verhältnis von Kupfer zu Sauerstoff von 0,36. Dies kann einerseits bedeuten, dass wie erwartet das Siliziumoxid der Glaskugeln mitvermessen wurde. Andererseits müssen aber auch die Sputterleistung von 1000 W und die Sputterrate von etwa 3,5 nm/h erwähnt werden. Diese sind um Größenordnungen von der Sputterleistung von 100 W und der Sputterrate von 990 nm/h der planen Proben verschieden, was einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur der Schicht hat und somit auch für das geringere Verhältnis von Kupfer zu Sauerstoff verantwortlich sein könnten. [4]

Dagegen zeigt die Analyse der Augerelektronenspektren und der 2p Spektren der Röntgenphotoelektronen, dass in der Schicht auf der Mikrohohlglaskugel das Kupferoxid sowohl in Form von Kupfer(I)-oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) als auch in Form von Kupfer(II)-oxid ( $\text{CuO}$ ) vorliegt. Dieses Resultat steht im Gegensatz zu den planen Proben, wo lediglich Kupfer(I)-oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) gemessen wurde. Das Auftreten beider Oxide liefert eine Erklärung für die verschiedenen Verfärbungen des Schichtmaterials beim Ausschleusen der Mikrohohlglaskugeln nach einer Beschichtung.

Das Ergebnis der Messung an der Mikrohohlglaskugel ist in Tabelle 5.5 angeführt, wo es mit dem Ergebnis der winkelintegrierten Messung jener planen Probe verglichen wird, die genauso wie die Kugel im Vakuum abgekühlt wurde.

	metallisches Kupfer Cu [At%]	Kupfer(I)- oxid $\text{Cu}_2\text{O}$ [At%]	Kupfer(II)- oxid CuO [At%]	Verhältnis Kupferoxid/ Kupfer
Probe 2 (Vakuum)	22,5	77,5	-	3,44
Mikrohohlglaskugel	20,8	44,7	34,4	3,80

Tabelle 5.5: Vergleich einer einzelnen Messung an einer beschichteten Mikrohohlglaskugel mit der winkelintegrierten Messung an der Oberfläche von Probe 2 (Vakuum). Für die Bestimmung des Verhältnisses von Kupferoxid zu Kupfer wurden die Anteile beider Arten von Kupferoxid addiert.

Das Verhältnis von beiden Arten von Kupferoxid zu metallischem Kupfer in der Schicht der Mikrohohlglaskugel entspricht mit 3,80 etwa dem Verhältnis von Kupfer(I)-oxid zu me-

tallischem Kupfer von 3,44 in der planen Probe. Vernachlässigt man die unterschiedlichen Arten von Kupferoxid auf der Mikrohohlglaskugel und betrachtet nur die Gesamtverhältnisse, so sieht das Ergebnis auf den ersten Blick sehr vielversprechend aus. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass hier die winkelintegrierte Messung auf der planen Probe mit einer einzelnen Messung auf der Kugel verglichen wurde. Eine genauere Betrachtung der winkelabhängigen Ergebnisse in Tabelle 5.6, aus denen sich das winkelintegrierte Ergebnis für Probe 2 zusammensetzt, zeigt, wie stark das gemessene Spektrum vom Winkel der Messung abhängig ist. Bei den Mikrohohlglaskugeln ist eine exakte Bestimmung des Messwinkels praktisch nicht möglich, da schon kleine Abweichungen von der Mitte der Kugel diesen verändern. Ein direkter quantitativer Vergleich, wie er in Tabelle 5.5 gemacht wurde, ist somit nicht wirklich aussagekräftig.

Winkel	27°	39°	51°	63°	75°
Metallisches Kupfer [At%]	28,3	25,1	18,2	15,8	8,2
Kupfer(I)-oxid Cu <sub>2</sub> O [At%]	71,7	74,9	81,9	84,2	91,8
Verhältnis Kupfer(I)-oxid/Kupfer	2,54	2,98	4,51	5,34	11,15

Tabelle 5.6: Winkelabhängige Messungen der Augerelektronenspektren und 2p Röntgenphotoelektronenspektren von Kupfer an einer Kupferbeschichtung auf planem Siliziumsubstrat einer Probe, die im Vakuum ausgekühlt wurde. Der angegebene Winkel bezieht sich auf die Auslenkung von der Oberflächennormale.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen die eingangs gemachte Vermutung einer Oxidation der Kupferschicht bestätigen und die verschiedenen auftretenden Verfärbungen durch den Nachweis der beiden verschiedenen Kupferoxide erklärt werden können. Jedoch ist ein direkter Vergleich der Kupferschichten auf Mikrohohlglaskugeln mit jenen auf planen Substraten, wie er in Tabelle 5.5 gemacht wurde, mit diesen Verfahren nicht möglich. Darüber hinaus verhindert die Größe der Mikrohohlglaskugeln eine direkte quantitative Charakterisierung der Oxidation der Schicht. Aus diesen Gründen musste eine alternative Methode der Analyse des Oxidationsverhaltens gefunden werden.

### 5.2.2 Leitfähigkeitsmessung

Ergebnis dieser Suche ist der in Kapitel 3.6 beschriebene Messaufbau zur Messung der Leitfähigkeit der beschichteten Kugeln. Versuche vorangegangener Arbeiten haben bereits gezeigt, dass eine im Vakuum ausgekühlte Probe am Ende einer Messung einen Widerstand im Bereich von  $10^{-1} \Omega - 10^1 \Omega$  besitzt, während eine oxidierte Probe einen Widerstand im Bereich von  $10^5 \Omega - 10^7 \Omega$  aufweist. Daher wurde zuerst versucht, jene Temperatur zu finden, bei der eine Probe ausgeschleust werden kann, ohne dass sie oxidiert. Zu diesem Zweck wurde eine Serie von Proben in der Superbowl mit dem alten Erschütterungsmechanismus mit 3,5 h Beschichtungszeit und einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  hergestellt. Variiert wurde in dieser Serie die Zeit, die die Proben im Vakuum auskühlen konnten. Messungen, die im Rahmen vorangegangener Arbeiten mit dem in Abbildung 3.9 gezeigtem Messstand durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass das pulverförmige Substrat nach dem Einstellen einer Kraft mit der Mikrometerschraube über einen Zeitraum

von mehreren Minuten hinweg nachgibt. Dies macht eine Wartezeit nach dem Einstellen der Kraft und vor der Aufnahme eines Messwertes notwendig. Für die erste Messserie wurde eine Minute gewartet, bevor die eingestellte Kraft nachjustiert und anschließend erneut drei Minuten gewartet wurden. Am Ende der Wartezeiten wurde jeweils ein Messwert aufgezeichnet. Dies führt zu den in Abbildung 5.11 erkennbaren, doppelten und leicht versetzten Markierungen für jeden Messpunkt. Die Kraft wurde zwischen 0 N und 80 N in 5 N Schritten, zwischen 80 N und 160 N in 10 N Schritten und zwischen 160 N und 300 N in 20 N Schritten erhöht. Dies entspricht jenen Intervallen die sinnvoll mit der Mikrometerschraube einstellbar sind. Das Ende der Messung bei 300 N ist durch die maximale Kraft des Messstandes bedingt.

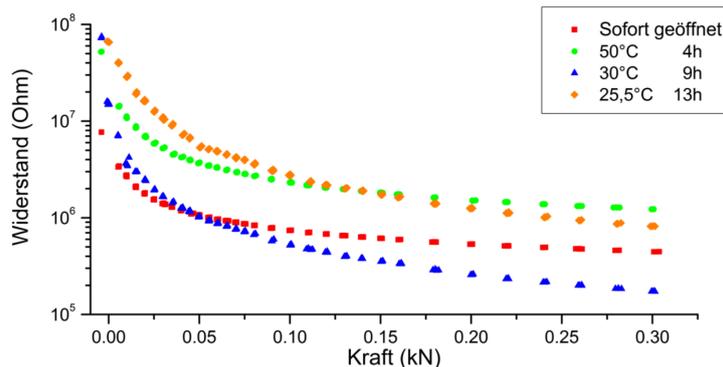


Abbildung 5.11: Leitfähigkeitsmessung an Proben mit einer Beschichtungszeit von 3,5 h und einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  bei denen der Rezipient nach der Beschichtung entweder sofort geöffnet wurde oder die Proben 4 h, 9 h oder 13 h zum Auskühlen im Rezipienten gelassen wurden, was zu einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  oder  $25,5^\circ\text{C}$  führte.

Die hier angegebenen Temperaturen sind jene, die vor dem Einlass von Luft im Substrat mit dem in Kapitel 4.3 gezeigten Temperaturfühler gemessen wurden. Der Fühler wurde dafür so platziert, dass die Messspitze am tiefsten Punkt der Superbowl, wie in Abbildung 4.5 (a) gezeigt, möglichst weit im Substrat steckt, ohne dabei die Wand der Superbowl zu berühren.

Nach dem Belüften des Rezipienten stieg die Temperatur der Mikrohohlglaskugeln etwas an, da das Belüften den Wärmeübertrag von der Schale auf die Kugeln erhöht. Für jene Probe, die 13 h im Vakuum ausgekühlt wurde, erhöhte sich die Temperatur beispielsweise von  $25,5^\circ\text{C}$  auf  $31,5^\circ\text{C}$ . Wie bereits erwähnt, ist aus vorherigen Arbeiten und einer zuvor durchgeführten Kontrollmessung bekannt, dass für beschichtete Mikrohohlglaskugeln, die etwa 24 h im Vakuum auskühlen konnten, der Widerstandswert sehr schnell auf eine Größenordnung von  $10^{-1}\ \Omega - 10^1\ \Omega$  absinkt. Dies geschieht hier selbst für die Probe, die etwa 13 h ausgekühlt ist, entgegen den Erwartungen nicht.

Aus diesem Grund wurde als nächstes versucht, diesen Abfall des Widerstands zu reproduzieren und wenn möglich festzustellen von welchen Beschichtungsparametern er abhängt. Zu diesem Zweck wurden die originalen Probenserien, die zur erstmaligen Charakterisierung des alten Erschütterungsmechanismus in der Superbowl hergestellt wurden, wie in Abbildung 5.12 gezeigt, neu vermessen. Gelagert wurden diese Proben seit ihrer Herstellung an Atmosphäre in einfachen Kunststoffbehältern die nicht luftdicht verschlossen werden können.

Aus Zeitgründen wurden für diese Messungen die Wartezeiten von 1 min und 3 min auf eine einzelne Wartezeit von 45 s reduziert und die Messintervalle auf 10 N im Bereich

von 0 N bis 100 N und auf 20 N im Bereich von 100 N bis 300 N erhöht.

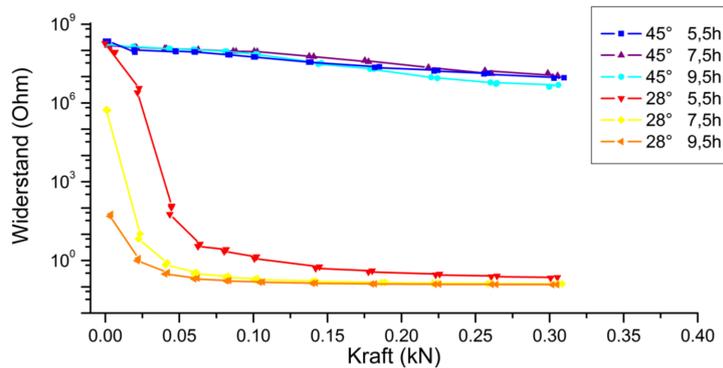


Abbildung 5.12: Leitfähigkeitsmessung der Messserien die in der Superbowl mit dem alten Erschütterungsmechanismus bei einem Anstellwinkel von  $\varphi = 28^\circ$  und  $\varphi = 45^\circ$  hergestellt wurden. Abgebildet sind lediglich jene Messungen der Serien mit einer Beschichtungszeit zwischen 5,5 h und 9,5 h.

Da bei den Proben, die 1,5 h beschichtet wurden, die Schichtdicke zu gering ist, um einen durchgehenden Kontakt zu erzeugen, wurden diese zur besseren Übersicht weggelassen, während die Proben mit 3,5 h weggelassen werden mussten, da diese im Rahmen von vorangegangenen Arbeiten bereits so oft vermessen worden waren, dass nicht mehr genug Mikrohohlglaskugeln für ein komplettes Befüllen des Messzylinders übrig waren.

Der vermutete Grund für den in Abbildung 5.12 gezeigten, markanten Unterschied zwischen der Serie mit  $28^\circ$  und jener mit  $45^\circ$  ist deren Alter. Während die Herstellung der Serie mit  $28^\circ$  zum Zeitpunkt der Messung einige Monate zurücklag, belief sich das Alter der Serie mit  $45^\circ$  auf weit über ein Jahr. Bei einer Lagerung der Proben an Atmosphäre muss somit von einer fortlaufenden Oxidation der Proben auch lange nach der Beschichtung ausgegangen werden.

Diese Ergebnisse liefern jedoch keine befriedigende Erklärung für das in Abbildung 5.11 gezeigte Verhalten der Proben mit verschiedenen Auskühlzeiten im Vakuum. Es wurde daher vermutet, dass die dort gemessenen Widerstandswerte eine direkte Folge der Schichtdicke der Proben sind. Diese liegen für eine Beschichtungszeit von 3,5 h und einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  bei 8 nm. Im Gegensatz dazu ist die Probe mit einer Beschichtungszeit von 3,5 h und einem Anstellwinkel  $\varphi = 28^\circ$  jene Probe mit der geringsten Schichtdicke, für die im Vorfeld dieser Arbeit ein Abfall des Widerstandes festgestellt werden konnte. Die Schichtdicke dieser Probe beträgt 13,1 nm. Es wäre also durchaus möglich, dass die Grenze für eine sinnvolle Verwendung des Messstandes zur Widerstandsmessung zwischen 8 nm und 13,1 nm liegt.

Aufgrund dieser Komplikationen wurde die Findung einer Temperatur zum Ausschleusen aufgegeben und stattdessen drei neue Proben mit einer Beschichtungszeit von 3,5 h und einem Anstellwinkel von  $\varphi = 28^\circ$  hergestellt, die zur Untersuchung des Abkühlens der Proben in Stickstoff dienen sollten. Diese wurden direkt nach der Beschichtung vermessen und sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

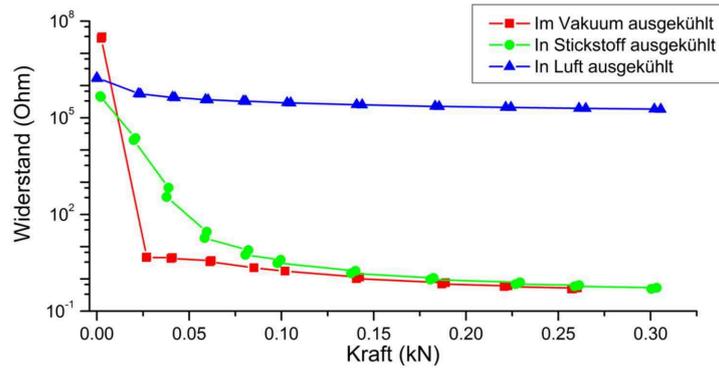


Abbildung 5.13: Vergleich der Leitfähigkeitsmessung von drei Proben die für 24 h im Vakuum, für 2 h in Stickstoff oder an Atmosphäre ausgekühlt wurden.

Die in Stickstoff ausgekühlte Probe wurde mit dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Einlass durchgeführt. Dabei wurde nach dem Abstellen der Sputteranlage etwa 2 min nach Beschichtungsende der Rezipient mit Stickstoff mit einem Druck von etwa 1,2 bar geflutet. Nach Angleich des Rezipienteninnendruckes an den Atmosphärendruck sollte dieser Überdruck dafür sorgen, dass keine Luft durch eventuelle undichte Stellen in der Gaszuleitung die Probe verunreinigen. Da eine präzise Druckregelung an der Gasdruckflasche nicht möglich ist, wurde, um eine Beschädigung des Rezipienten durch Überdruck zu verhindern, gleichzeitig das Ausströmen des Stickstoffs durch einen lose aufliegenden Blindflansch an der Rezipientenoberseite ermöglicht. Nach 30 min Durchströmen des Rezipienten auf diese Weise war die Temperatur der Mikrohohlglaskugeln auf 69 °C abgesunken. Daraufhin wurde der Rezipient wieder abgedichtet, die Stickstoffzufuhr abgeschaltet und die Probe für weitere 1,5 h im nicht mehr durchfluteten, aber immer noch mit Stickstoff befüllten Kessel auf eine Temperatur von 34 °C abgekühlt, bevor der Rezipient dann geöffnet wurde, um die Probe zu vermessen.

Abbildung 5.13 zeigt ganz klar den positiven Effekt des Stickstoffeinlasses auf die Oxidation der Proben. In weiterer Folge muss jedoch geklärt werden, ob der zu sehende, verbleibende Unterschied zwischen den im Vakuum und den in Stickstoff ausgekühlten Glaskugeln auf einer Messunsicherheit beruht oder ob es sich dabei um einen tatsächlichen Unterschied in der Schicht handelt. Außerdem sollte für eine potentielle Verwendung des Stickstoffeinlasses für alle weiteren Beschichtungen auf dieser Anlage dieser durch eine präzisere Druckregelung oder ein Überdruckventil ergänzt werden. Die in Abbildung 5.11 dargestellten Experimente sollten außerdem mit einer größeren Schichtdicke wiederholt werden.

### 5.3 Charakterisierung des neuen Schlagmechanismus

Für die Charakterisierung des neuen Schlagmechanismus wurden insgesamt 25 Proben hergestellt. 14 dieser Proben waren das Resultat von Vorversuchen oder den in Kapiteln 4.6.2 und 4.6.3 beschriebenen Versuchsaufbauten und werden hier nicht weiter behandelt. Von den restlichen elf Proben entstanden sieben bei Versuchen mit der in Kapitel 4.6.4 gezeigten, dritten Variante des Mechanismus. Davon wurden zwei Versuche mit einer Feder bzw. drei Federn und einer Beschichtungszeit von 3,5 h durchgeführt. Diese Konfigurationen produzierten jedoch, wie in Kapitel 4.6.3 in Abbildung 4.20 gezeigt, Proben bei denen jene Mikrohohlglaskugeln, die sich in der Schale am weitesten unten befanden, nicht be-

schichtet wurden, da keine komplette Durchmischung des Substrates erfolgte. Aus diesem Grund wurden diese Versuche nicht weiter ausgewertet. Die verbleibenden fünf Versuche mit diesem Mechanismus bilden eine Messserie, die mit fünf Federn und mit Beschichtungszeiten von 1,5 h bis 9,5 h in 2 h Inkrementen hergestellt wurde. In weiterer Folge wird diese Serie mit SBS Serie 1 für "Superbowl mit Schlagmechanismus" bezeichnet.

Da die Gewindestange, wie in Kapitel 4.6.4 dargelegt, nicht stark genug war und sich unter der vollen Kraft aller fünf Federn verbog, wurde diese in der vierten Variante des Mechanismus mit der in Kapitel 4.6.5 beschriebenen Welle ersetzt. Wie dort erläutert, werden durch eine veränderte Position der Welle die Federn weiter ausgelenkt als bei den vorangegangenen Versionen des Mechanismus. Dadurch besitzt jedoch der verwendete Motor nicht mehr genügend Drehmoment, um alle fünf Federn auszulenken. Daher konnten die Versuche mit dieser Variante des Mechanismus nur mit vier Federn durchgeführt werden. Diese erzeugen aber aufgrund der größeren Auslenkung einen stärkeren Schlag als der Betrieb von fünf Federn mit der Gewindestange der dritten Variante des Mechanismus.

Mit dieser Konfiguration des vierten Mechanismus mit vier Federn wurden vier Versuche durchgeführt, die in weiterer Folge SBS Serie 2 genannt werden und Beschichtungszeiten von 1,5 h bis 7,5 h in 2 h Inkrementen besitzen. Auf den Versuch mit einer Beschichtungszeit von 9,5 h wurde hier verzichtet, da aufgrund der Schichtdicke eine optischen Auswertung keine verwertbaren Ergebnisse liefern würde.

Verglichen wurden diese beiden Versuchsreihen mit zwei von Andreas Eder mit dem originalen Erschütterungsmechanismus hergestellten Serien. Diese wurden bei einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  (hier als SB Serie 1 bezeichnet) und  $\varphi = 28^\circ$  (hier als SB Serie 2 bezeichnet) erzeugt, während die Beschichtungszeit, wie auch für die in dieser Arbeit hergestellten Proben, von 1,5 h bis 9,5 h in 2 h Inkrementen erhöht wurde.

### 5.3.1 Bestimmung der Schichtdicke mit dem optischen Mikroskop und DiamondView

Vor einer Auswertung der Ergebnisse der Beschichtungsversuche des neuen Schlagmechanismus wurde zuerst eine Analyse der Ergebnisse des gravitationsbasierten Mechanismus durchgeführt. Dabei wurden Aufnahmen die bereits beim Erstellen der Proben im Rahmen vorangegangener Arbeiten an der Superbowl von Andreas Eder gemacht wurden herangezogen und mit DiamondView neu ausgewertet, um eine potentielle Fehlerquelle durch unterschiedliche Versionen des Programms auszuschließen. Spätere Vergleiche haben jedoch gezeigt, dass diese Sorge unbegründet war und kein Unterschied in den Ergebnissen festgestellt werden konnte. Abbildung 5.14 zeigt exemplarisch jene Probe die 1,5 h bei einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  mit dem alten Erschütterungsmechanismus beschichtet wurde.

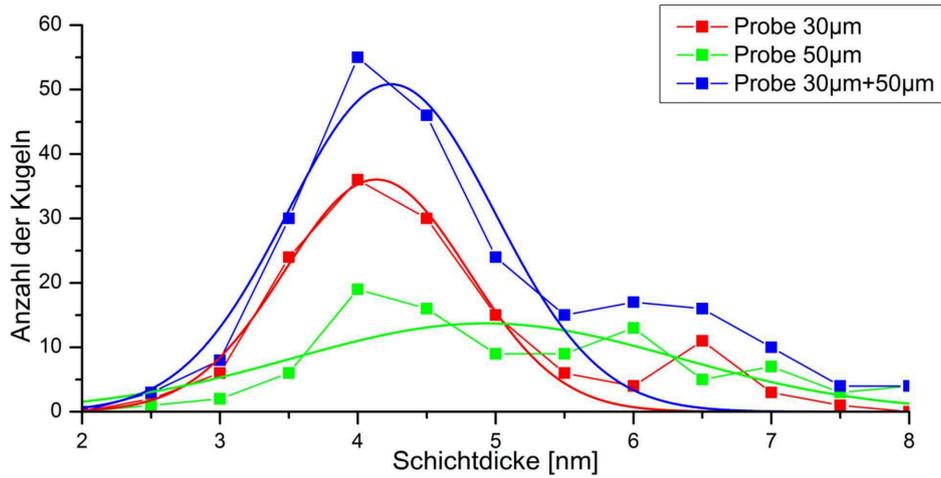


Abbildung 5.14: Optische Auswertung jener Probe, die mit dem alten Erschütterungsmechanismus mit einer Beschichtungszeit von 1,5 h und bei einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  hergestellt wurde.

Man erkennt darin, dass hier die Verteilungen deutlich unsauberer sind als für die zuvor gezeigten Proben der mittleren Schale. Dies liegt nicht am Erschütterungsmechanismus selbst, sondern lediglich an der geringeren Anzahl an ausgewerteten Mikrohohlglaskugeln. Da ein Einfluss der zuvor beschriebenen Alterungseffekte auf die Messserie vermieden werden sollte, wurden keine zusätzlichen Aufnahmen erstellt.

Außerdem wurden, um eine möglichst detaillierte Auswertung der Proben zu erlauben, in weiterer Folge die Verteilungen für 30 µm bzw. 50 µm nur noch getrennt betrachtet. Der Vergleich der optischen Auswertung der zwei von Andreas Eder in der Superbowl erstellten Versuchsreihen mit den Versuchsreihen des neuen Schlagmechanismus ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

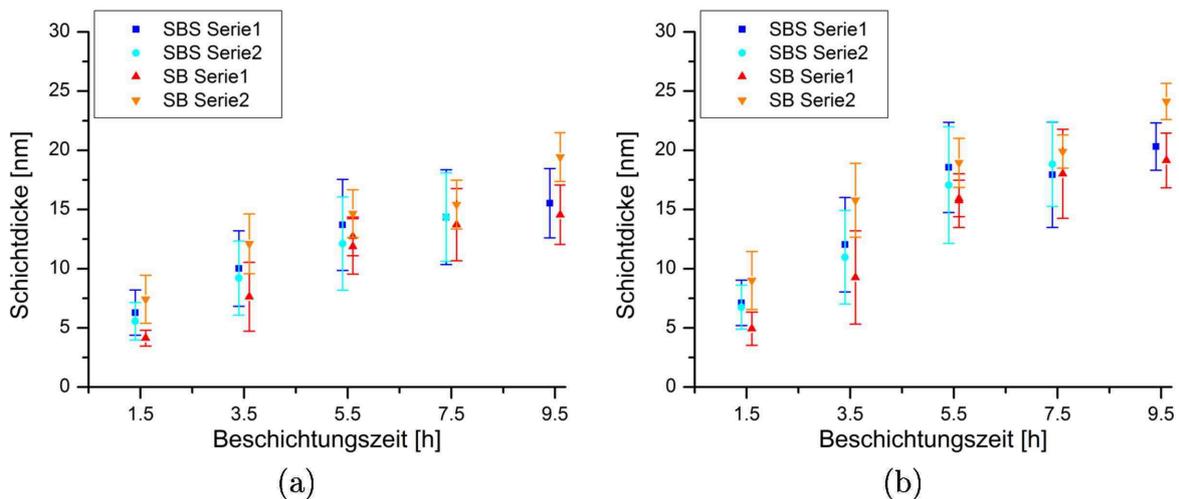


Abbildung 5.15: Vergleich der optischen Messungen der SB Serie 1 ( $\varphi = 45^\circ$ ) und der SB Serie 2 ( $\varphi = 28^\circ$ ) des originalen Erschütterungsmechanismus und der beiden Messserien SBS Serie 1 und SBS Serie 2 des neuen Schlagmechanismus für eine Auswertung bei einem Kugeldurchmesser von 30 µm (a) und 50 µm (b).

Da in diesen Diagrammen der Unterschied in den Verteilungen fast nicht auszumachen ist, wurden die Verteilungen der Proben für dieselben Beschichtungszeiten separat vergli-

chen. Exemplarisch sind in Abbildung 5.16 und 5.17 alle vier Proben mit einer Beschichtungszeit von 3,5 h dargestellt. Der darin zu erkennende Unterschied in den Schichtdicken zwischen den beiden Proben des alten Erschütterungsmechanismus (SB) und jenen des neuen Schlagmechanismus (SBS) entsprach, aufgrund des Unterschieds in der Distanz zu den Sputterquellen und in der exponierten Oberfläche, den Erwartungen. Für die erste Serie des originalen Mechanismus (SB Serie 1), die bei einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  erzeugt wurde, ist die exponierte Oberfläche dieselbe, wie bei den ebenfalls mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  erzeugten Proben des neuen Mechanismus (SBS Serie 1 und SBS Serie 2), jedoch ist beim originalen Mechanismus die Distanz zu den Quellen größer. Dagegen ist für die zweite Serie des originalen Mechanismus (SB Serie 2), die mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 28^\circ$  erzeugt wurde, sowohl die exponierte Oberfläche größer als auch die Distanz zu den Sputterquellen geringer.

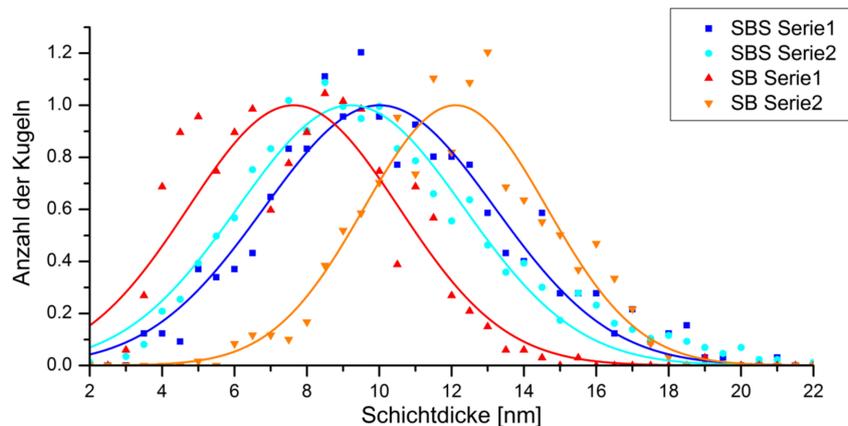


Abbildung 5.16: Vergleich aller Proben der verschiedenen Serien des alten und des neuen Mechanismus mit einem Durchmesser von 30  $\mu\text{m}$  und einer Beschichtungszeit von 3,5 h.

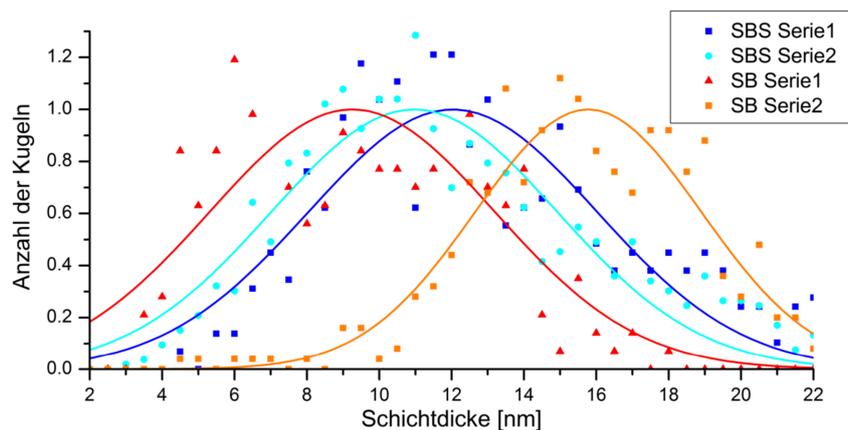


Abbildung 5.17: Vergleich aller Proben der verschiedenen Serien des alten und des neuen Mechanismus mit einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$  und einer Beschichtungszeit von 3,5 h.

Die Analyse der Proben für andere Beschichtungszeiten befindet sich in Anhang B. Es wurde nun versucht, aus diesen Verteilungen eine Aussage über die Schichtdicke und Standardabweichung zu treffen. Zu diesem Zweck wurden die Mittelwerte der Schichtdicke der beiden Proben des neuen Schlagmechanismus gebildet und mit den Proben derselben Beschichtungszeit des alten Mechanismus verglichen.

Im Mittel ergab diese Rechnung für den neuen Schlagmechanismus eine um 2,85 nm höhere Schichtdicke als für den alten Erschütterungsmechanismus mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  und eine um 0,79 nm geringere Schichtdicke als für den alten Erschütterungsmechanismus mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 28^\circ$ . Wie bereits beschrieben, entspricht dieses Ergebnis, aufgrund des Unterschieds im Abstand zu den Sputterquellen und der exponierten Oberfläche, den Erwartungen.

Um die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke auf den Mikrohohlglaskugeln zu vergleichen, wurde der Mittelwert aller Standardabweichungen der Beschichtungen des alten und des neuen Erschütterungsmechanismus für 30  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  und deren Summe gebildet. Dieser Vergleich zeigte, dass die Proben, die mit dem neuen Schlagmechanismus hergestellt wurden, im Mittel eine Standardabweichung von 3,64 nm aufweisen, während die Proben, die mit dem originalen Erschütterungsmechanismus hergestellt wurden, lediglich eine um 0,82 nm kleinere Standardabweichung von 2,82 nm besitzen. Für die separate Auswertung der Mikrohohlglaskugeln mit verschiedenen Durchmessern ergab dieser Vergleich im Schnitt eine 0,98 nm größere Standardabweichung für die 30  $\mu\text{m}$  Kugeln und eine 1,04 nm größere Standardabweichung für die 50  $\mu\text{m}$  Kugeln.

Es muss dabei aber erwähnt werden, dass die Standardabweichung der Schichtdickenverteilungen von Versuchen, die mit dem gleichen Mechanismus hergestellt wurden, sehr stark schwanken und somit die zuvor beschriebenen Vergleiche nicht so aussagekräftig sind, wie sie auf den ersten Blick erscheinen. Diese Schwankungen in der Standardabweichung konnten außerdem in keinen sinnvollen Zusammenhang mit einem der Prozessparameter wie der Beschichtungszeit gebracht werden und sind anscheinend komplett zufällig.

Dies bedeutet, dass bei Beschichtungen mit dem originalen Erschütterungsmechanismus die Kugeln eine geringfügig gleichmäßigere Verteilung der Schichten aufweisen als mit dem neuen Schlagmechanismus, was auf eine besseren Durchmischung der Kugeln in der Schale hindeutet. Dieses Ergebnis deckt sich mit Beobachtungen des Rieselverhaltens in der Superbowl während laufender Beschichtungen. Besonders bei Versuchen mit dem originalen Erschütterungsmechanismus mit einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  wirkte die Durchmischung deutlich besser gegenüber allen anderen Konfigurationen. Zugleich entstand auch bei Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop der Anschein, dass bei Proben des originalen Mechanismus und einem Anstellwinkel von  $\varphi = 45^\circ$  weniger Kugeln in zusammenhaftenden Clustern vorliegen. Dies würde ebenfalls für eine bessere Durchmischung sprechen, konnte aber genauso wie das einfache Beobachten der Kugeln in der Schale nicht quantitativ erfasst werden.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erfolgreich die Machbarkeit eines alternativen Erschütterungsmechanismus für die Durchmischung eines granularen Substrats in einem Gefäß gezeigt werden. Er beruht auf der Ausübung von Schlägen mit einem Hammer auf dieses Sputtergefäß.

Detaillierte Untersuchungen von den mit dieser neuen Konstruktion beschichteten, hohlen Mikrogaskugeln haben eine geschlossene, gleichmäßige Schicht und annähernd gleichdicke Schichten auf allen Kugeln gezeigt. Der Vergleich mit dem existierenden Mechanismus brachte jedoch eine etwas breitere Schichtdickenverteilung, also etwas größere Unterschiede der Schichtdicke auf den Kugeln, zu Tage. Dafür konnten, aufgrund der Positionierung näher an den Sputterquellen, mit derselben Beschichtungszeit und demselben Anstellwinkel höhere Sputterraten und somit größere Schichtdicken erzielt werden.

Daneben wurde eine Schale für eine Beschichtung von 100 ml pulverförmigem Substrat konstruiert. Diese mittlere Schale lieferte exzellente Ergebnisse was Zuverlässigkeit und Schichtgleichmäßigkeit betrifft und hat bei Abschluss dieser Arbeit bereits in einer Reihe von anderen Experimenten Verwendung gefunden.

Außerdem wurde ein Einlass gebaut, der ein Fluten des Rezipienten mit Stickstoff erlaubt. Dies geschah, um ein Auskühlen der Probe im Vakuum zu umgehen, da aufgrund der hohen Temperatur nach dem Sputtern die Proben bei Kontakt mit Sauerstoff oxidieren. Versuche, die die grundsätzliche Funktion dieser Apparatur zeigen sollten, verliefen sehr positiv, jedoch haben Untersuchungen, die eine exakte Temperatur für ein oxidationsfreies Ausschleusen der beschichteten Substratteilchen bestimmen sollten, keine Ergebnisse geliefert. Auch die Untersuchung oxidierter Proben erwies sich als schwieriger als erwartet und es konnte keine quantifizierbare Aussage über die Oxidation an der Schichtoberfläche gemacht werden.

# Kapitel 7

## Ausblick

Die hier präsentierte Arbeit ist, wie bereits angesprochen, Teil eines größeren Projekts der "Arbeitsgruppe für dünne Schichten". Dieses steht noch nicht vor dem Abschluss weshalb auch der Ausblick entsprechend umfangreich ausfällt.

### 7.1 Die Analyse der Schichten auf den Mikrohohlglaskugeln

Trotz der Schwierigkeiten, die bei der Vermessung der Schichten auf den Mikrohohlglaskugeln auftreten, liefert vor allem die optische Auswertung gute und aussagekräftige Ergebnisse. Jedoch gibt es eine Reihe offener Punkte, die es zu klären gilt. Ein Umbau des in Kapitel 3.6 beschriebenen Messstandes zur Leitfähigkeitsmessung ist am Ende dieser Arbeit bereits in vollem Gange und daher werden die Probleme mit der Leitfähigkeitsmessung hier nicht weiter ausgeführt.

#### Präzisere Messungen des Gewichts

Da die verwendete Waage nur eine Auflösung von 1 g besitzt, ist vor allem für die mittlere Schale die Abschätzung der Schichtdicke durch Messung der Gewichtszunahme sehr ungenau. Abhängig von der Bedeutung der gravimetrischen Messungen für zukünftige Forschungstätigkeiten sollte der Kauf einer präziseren Waage in Betracht gezogen werden.

#### Untersuchung des Einflusses der Wandstärke der Mikrohohlglaskugeln auf die Auswertung der optischen Messungen

Die Auswertung der Mikrohohlglaskugeln mit DiamondView basiert auf der Annahme idealisierter Kugeln mit einer annähernd gleichen Wandstärke. Die Vermessung von Aufnahmen zerbrochener Kugeln am Rasterelektronenmikroskop hat aber gezeigt, dass dies nur bedingt zutrifft und dass die Dicke der Kugelwände in manchen Fällen beträchtlich vom Durchschnittswert abweichen. Interessant wären Untersuchungen, die zeigen inwieweit sich diese Variationen auf die mit DiamondView errechneten Schichtdicken auswirken.

#### Detailliertere Analyse der Rieselhilfe (anti-caking agent)

Die in Kapitel 2.3.6 gezeigten Restpartikel der Rieselhilfe sowie ihr Einfluss auf das Schichtwachstum müssen noch genauer untersucht werden. Daneben ist auch eine Methode zu deren Entfernung von der Kugeloberfläche von großem Interesse.

## **Automatisierung der optischen Messung**

Der am optischen Mikroskop verwendete Kreuztisch ist auch über den Rechner des Mikroskops mit Hilfe des Programms LabVIEW einfach ansteuerbar. Über eine Automatisierung des Messprozesses sollte auf jeden Fall nachgedacht werden, da damit sehr einfach die Vermessung größerer Stichproben bei einer gleichzeitigen Reduktion des Zeitaufwandes möglich wäre.

## **Bessere Untersuchung von Clustern beschichteter Mikrohohlglaskugeln**

Die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop haben gezeigt, dass in jeder Probe einige Kugeln zusammenhaften, manchmal zu Clustern von über zehn Kugeln. Diese Cluster wurden sowohl bei der manuellen Auswahl von Kugeln für die Messung per Röntgenspektroskopie als auch von DiamondView für die optische Auswertung ignoriert. Eine Idee für ein einfaches Maß der Qualität einer Probe wäre eine Bestimmung der Anzahl dieser Cluster pro Volumen des Substrats.

## **7.2 Der Stickstoffeinlass und der Temperatursensor**

Der Einlass zum Fluten des Rezipienten wurde nur in einer sehr rudimentären Messserie getestet. Aus diesem Grund gibt es hier einige wichtige Punkte, die zu klären sind, bevor eine Verwendung für das Auskühlen von allen Proben mit dieser Methode möglich ist.

### **Umfangreichere Versuche zur Oxidation verschiedener Proben**

Der wichtigste Punkt ist die Bestimmung des exakten Unterschieds zwischen den Proben, die im Vakuum ausgekühlt wurden, und jenen Proben, die im Stickstoff ausgekühlt wurden. Daneben ist auch eine Bestimmung der Temperatur, bei der Proben beim Kontakt mit Sauerstoff noch oxidieren, notwendig. Zu diesem Zweck sollten die in Abbildung 5.11 in Kapitel 5.2.2 gezeigten Versuche mit einer höheren Schichtdicke wiederholt werden.

### **Untersuchung der Alterung der Schichten**

Die Alterung von Proben hat, wie in Abbildung 5.12 in Kapitel 5.2.2 gezeigt, einen sehr großen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Schichten. Detaillierte Untersuchungen sollten klären, ob dies an einer Oxidation, einer Veränderung der Schichtstruktur oder einem anderen Effekt liegt. Um einen sauberen Vergleich zu ermöglichen, sollte daher eine Reproduktion der ältesten Probenserie durchgeführt werden.

### **Verbesserung des Temperatursensors**

Der Temperatursensor hat grundsätzlich gut funktioniert und seine Aufgabe erfüllt, jedoch könnten einige geringfügige Verbesserungen durchgeführt werden. Zum einen hat sich gezeigt, dass die Abschirmung vor dem Sputterstrahl nicht optimal ist und daher der Sensor mitbeschichtet wird. Außerdem sollte das Rohr, dessen Außenseite die Kontaktfläche zur Vakuumdurchführung bildet, ebenfalls besser vom Sputterstrahl abgeschirmt werden. Ein weiteres Problem ist die Befestigung des Sensors an diesem Rohr mit einer

Fittok Verbindung. Deren Innenring besteht aus Kunststoff, um den Sensor nicht zu beschädigen. Dies hat jedoch zur Folge, dass die Verbindung bei Rotation manchmal das Moment nicht überträgt und der Sensor sich deshalb nicht immer sofort drehen lässt.

### **Verbesserung des Stickstoffeinlasses**

Der Einlass des Stickstoffs in die Anlage hat einwandfrei funktioniert, jedoch erfordert seine Verwendung eine Bedienung von der Rückseite der Anlage. Der Austausch des manuellen Kugelhahnes durch ein elektrisches Ventil würde einen Betrieb auch vom Kontrollpanel der Anlage aus erlauben. Wenn nach einer vollständigen Charakterisierung der Schichten die Entscheidung getroffen wird, das Auskühlen im Stickstoff für alle Schichten durchzuführen, sollte außerdem über den Einbau eines präziseren Druckventils oder eines Durchflussreglers nachgedacht werden.

## **7.3 Die Beschichtung der Mikrohohlglaskugeln**

Diese Sektion behandelt vor allem den weiteren Ausblick für den neuen Schlagmechanismus, da dieser zwar einen Beweis für die Machbarkeit einer solchen Konstruktion darstellt, aber noch nicht ganz ausgereift ist. Im Gegensatz dazu hat die mittlere Schale einwandfrei funktioniert und bei ihrem Betrieb sind so gut wie keine Ausfälle oder andere Probleme aufgetreten.

### **Positionierung der mittleren Schale näher an den Targets**

Aufgrund der Verwendung der Antriebskonstruktion der Superbowl für die mittlere Schale ist diese nicht in einer idealen Position unter den Sputterquellen. Dieses Problem wird zwar etwas durch das in Abbildung 2.14 in Kapitel 2.2.5 gezeigte Zwischenstück gemindert, jedoch wäre entweder ein Aufsatz oder ein kompletter Neubau des Antriebs notwendig, um eine optimale Ausrichtung beider Quellen in die Schale bei gleichzeitiger Minimierung der Distanz zwischen Quellen und Schale zu erreichen.

### **Verbesserung der Winkelverstellbarkeit der Antriebskonstruktion**

Das Einstellen des Anstellwinkels der Schale erfordert das aufwendige Einrichten der Antriebskonstruktion mit Einlegblechen und einer Winkellehre. Dieser Prozess könnte sehr einfach, zum Beispiel mit einer fix verbauten Winkellehre an der Seite der Antriebskonstruktion und einer Stellschraube zur Veränderung des Anstellwinkels, verbessert werden.

### **Veränderung des Rieselverhaltens der Mikrohohlglaskugeln bei fortlaufender Beschichtung**

Durch ein Sichtfenster im Rezipienten kann eine leichte Reduktion der Rieselfreudigkeit des Substrats in der Schale beobachtet werden. Diese Veränderung tritt bei Beschichtungen mit der Superbowl nach etwa 5 – 7 h Beschichtungszeit auf. Es müsste geklärt werden, ob dies aufgrund der Gewichtszunahme des Substrats oder der Temperatur der Schicht geschieht oder ob es eine andere Erklärung für dieses Phänomen gibt.

## Verbesserungen am Schlagmechanismus

Am Schlagmechanismus selbst existieren auch einige Punkte, die vor einer weiteren Verwendung behandelt werden sollten.

- Das Kugellager der Welle der Durchführung durch den Bodenflansch des Rezipienten sollte vor herabfallenden Spänen und Substratteilchen durch einen Lagerdeckel geschützt werden.
- Die beiden kurzen Wellen der Stirnzahnräder sollten jeweils durch ein zusätzliches Kugellager gestützt werden, da die Konstruktion mit einem Lager nur für die Übertragung geringerer Kräfte ausgelegt ist.
- Für eine Verstärkung des Schlags sollte der Motor durch ein stärkeres Modell ersetzt werden. Daneben könnten auch die Hülsen des Rads, das den Hammer spannt, und die Nase der Hammerwelle durch eine Materialkombination mit weniger Reibungswiderstand ersetzt werden.
- Der äußere Lagerbock könnte nach innen neben den Hammer versetzt werden. Dies würde eine Variation der Anzahl der Federn erlauben, ohne den Schlagmechanismus komplett zerlegen zu müssen.
- Ein Hammer für die Beschichtung mit der Superbowl bei einem Anstellwinkel von  $28^\circ$  existiert zwar schon, jedoch wurde dieser nicht separat getestet, da sich, wie in Kapitel 4.6.3 beschrieben, zeigte, dass die Schlagstärke gerade für die Beschichtung mit einem Winkel von  $45^\circ$  ausreichte. Ein Aufrüsten des Antriebs würde aber einen stärkeren Schlag und somit eine Beschichtung auch mit  $28^\circ$  erlauben.
- Die Beschichtung mit dem Schlagmechanismus in seiner jetzigen Form würde eine Verwendung der mittleren Schale nicht zulassen. Eine einfache Modifikation des Hammerkopfes sollte aber, ähnlich wie für verschiedene Anstellwinkel auch, einen Betrieb mit der mittleren Schale ermöglichen.

## Modifikation der Lagerung der Schale

Bereits in der Entwurfsphase des Schlagmechanismus kam die Idee auf, die Schale zentral, aber leicht gefedert zu lagern. Dies könnte zum Beispiel relativ unkompliziert mit weichen Kunststoffeinsätzen geschehen, die zwischen der Schale und ihrer Halterung angebracht werden. Diese Konstruktion wurde hier nicht realisiert, da befürchtet wurde, dass, ähnlich wie in Versuchen vorangegangener Arbeiten mit Vibrationen, diese nur für ein Zusammenrütteln sorgen. Jedoch besteht die Hoffnung, dass die dadurch ermöglichte, leichte Bewegung der Schale zu einer besseren Durchmischung des Substrats führt.

## Untersuchung des Einflusses der Rauheit der Innenseite der Schale auf das Rieselverhalten

Ein anderer Einflussfaktor, der für diese Arbeit nicht weiter behandelt wurde, ist die Oberflächenbeschaffenheit der Schaleninnenseite. Diese wird vor allem im Bereich der Basis des Kegels nicht beschichtet und eine Untersuchung des Einflusses verschiedener Rauheitsgrade auf das Rieselverhalten der Kugel wäre von Interesse.

## **Verbesserung der Abdichtung der Superbowl**

Der Spalt zwischen dem Trichter und dem äußeren Rand der Superbowl wurde für diese Arbeit mit vakuumtauglichem Klebstoff abgedichtet. Jedoch wird dieser Klebstoff nach längerem Betrieb undicht und muss daher nachgebessert werden. Bei einem eventuellen Neubau der Superbowl kann durch Überlappen dieser Bauteile dieses Problem leicht vermieden werden.

## **Versuche mit Mikrohohlglaskugeln mit verschiedenen Durchmessern**

Wie in Kapitel 2.3.5 bereits erwähnt, wurden die Mikrohohlglaskugeln mit Hilfe eines Siebturms gesiebt. Jedoch ist die auf diese Weise gewonnene Menge so gering, dass eine Beschichtung mit der Superbowl nicht realisierbar ist. Die Suche nach einer alternativen Methode zur Selektion einer größeren Menge Kugeln nach Schichtdicke ist wünschenswert, da damit eine exakte Charakterisierung des Rieselverhaltens in Abhängigkeit der Teilchengröße möglich wäre, was wiederum für viele potentielle Anwendungen von Substraten mit sehr geringen Variationen der Teilchengröße von großem Interesse ist.

## **Versuche mit einer Variation der Rotationsgeschwindigkeit der Schale und der Schlagfrequenz des Hammers**

In dieser Arbeit wurde aufgrund des zeitlichen Limits nur auf die Schlagstärke als Einflussfaktor eingegangen. Daher sollte vor einer weiteren Verwendung des Hammers zumindest eine einfache Versuchsreihe mit vier Versuchen durchgeführt werden, in der die Frequenz des Erschütterungsmechanismus und die Rotationsgeschwindigkeit der Schale variiert werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] Gerwin Holger Stefan Schmid, “A hybrid hydrolytic hydrogen storage system based on catalyst sputter-coated hollow glass microspheres”, Dissertation, Technische Universität Wien, Institut für Festkörperphysik, 2015.
- [2] Horst Czichos und Karl-Heinz Habig, “Tribologie-Handbuch, Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik, 3., überarbeitete und erweiterte Auflage”, VIEWEG+TEUBNER VERLAG, Berlin, 2010.
- [3] Constantin Vahlas, Brigitte Caussat, Philippe Serp und George N. Angelopoulos, “Principles and applications of CVD powder technology”, Materials Science and Engineering, Bd. 53, Bd. 1-2, S. 1–72, 2006.
- [4] René A. Haefer, “Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I Beschichtung von Oberflächen”, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [5] Gerwin Holger Stefan Schmid, “Beschichten von Mikroglasskugeln zur Wasserstoffspeicherung in Verbindung mit  $\text{NaBH}_4$ ”, Diplomarbeit, Technische Universität Wien, Institut für Festkörperphysik, 2011.
- [6] E. Takeshima, “Process and apparatus for coating fine powders”, Nisshin Steel Co., Ltd., Patent Nummer EP0345795A1, Dezember 1989.
- [7] H. Poelman, K. Eufinger, D. Depla, D. Poelman, R. De Gryse, B. Sels und G. Marin, “Magnetron sputter deposition for catalyst synthesis”, Applied Catalysis A: General, Bd. 325, Nr. 2, S. 213–219, Juni 2007.
- [8] R. Toth, “Apparatus and method of treating fine powders”, North Huntingdon, Pennsylvania, Patent Number US20060193978 A1, August 2006.
- [9] W. Ensinger und H. Müller, “Surface treatment of aluminum oxide and tungsten carbide powders by ion beam sputter deposition”, Surface and Coatings Technology, Bd. 163-164, S. 281–285, 2003.
- [10] A. Taguchi, M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami und T. Abe, “Study of the surface morphology of platinum thin films on powdery substrates prepared by the barrel sputtering system”, Vacuum, Bd. 83, S. 575–578, 2009.
- [11] X. Yu und Z. Shen, “Photocatalytic  $\text{TiO}_2$  films deposition on cenosphere particles by pulsed magnetron sputtering method”, Vacuum, Bd. 85, S. 1026–1031, 2011.
- [12] A. Fedotov, S. Grigoriev, E. Lyutikova, P. Millet und V. Fateev, “Characterization of carbon-supported platinum nanoparticles synthesized using magnetron sputtering for application in PEM electrochemical systems”, International Journal of Hydrogen Energy, Bd. 38, S. 426–430, 2013.

- [13] D. Baechle, J. Demaree, J. Hirvonen und E. Wetzler, "Magnetron sputter deposition onto fluidized particle beds", *Surface & Coatings Technology*, Bd. 221, S. 91–103, 2013.
- [14] Johannes Hell, "Aufbau und Charakterisierung einer PVD-Beschichtungsanlage zur Beschichtung granularer Materialien", Diplomarbeit, Technische Universität Wien, Institut für Festkörperphysik, 2009.
- [15] J. Hell und E. Neubauer und C. Eisenmenger-Sittner M. Horkel, "Construction and characterization of a sputter deposition system for coating granular materials", *Vacuum*, Bd. 84, S. 453–457, 2010.
- [16] G. Schmid, C. Eisenmenger-Sittner, J. Hell, M. Horkel, M. Keding und H. Mahr, "Optimization of a coating design for deposition uniform metal coatings on glass microspheres by magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology*, Bd. 236, S. 353–360, 2013.
- [17] G. Schmid und C. Eisenmenger-Sittner, "A method for uniformly coating powdery substrates by magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology*, Bd. 236, S. 353–360, 2013.
- [18] G. Schmid, C. Eisenmenger-Sittner, J. Hell und M. Quirchmair, "Vorrichtung um Beschichten eines Substrates aus Teilchen", Nisshin Steel Co., Ltd., Patent Nummer WO2014/043728 A1, September 2013.
- [19] A. Eder, G. H. S. Schmid, H. Mahr und C. Eisenmenger-Sittner, "Aspects of thin film deposition on granulates by physical vapour deposition", *The european physical journal D*, Bd. 70, S. 247, November 2016.
- [20] Jürgen Bauer, "Beschichtung von hohlen Mikrogaskugeln mit Katalysatoren für die Hydrolyse von Natriumborhydrid (NaBH) mittels Magnetron-Sputtering", Diplomarbeit, Technische Universität Wien, Institut für Festkörperphysik, 2016.
- [21] 3M™ Glass Bubbles, "[http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en\\_EU/EU-EAMD/Home/OurProducts/GlassBubbles/](http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_EU/EU-EAMD/Home/OurProducts/GlassBubbles/)", Zugriff im November 2016.
- [22] C.M. Keck und R.H. Müller, "Moderne Pharmazeutische Technologie (Modern Pharmaceutics), Lehrbuch für Studierende der Pharmazie Nachschlagewerk für Apotheker in Offizin und Forschung, 2. Auflage", [www.pharmazie-lehrbuch.de](http://www.pharmazie-lehrbuch.de), 2012.
- [23] S. Sherif, D. Yogi Goswami, E. K. Stefanakos und A. Steinfeld, "Handbook of Hydrogen Energy", CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2014.
- [24] "Schott Technische Gläser - Physikalische und chemische Eigenschaften", SCHOTT AG, Mainz, 1998.
- [25] Marie-Theres Smolle, "Optische Eigenschaften von beschichteten transparenten Granulaten mit beliebiger Form", Diplomarbeit, Technische Universität Wien, Institut für Festkörperphysik, 2014.
- [26] "Good Practice in der Elementanalyse – Stolpersteine der EDX am Rasterelektronenmikroskop", LOT Quantum Design, Spectrum, Bd. 140, October 2015.

- [27] Christoph Tscherne, "Leitfähigkeitsmessungen an kupferbeschichteten Mikrohohlglas-kugeln", Projektarbeit, Technische Universität Wien, Institut für Festkörperphysik, Juli 2015.
- [28] Charles E. Mortimer und Ulrich Müller, "Chemie: Das Basiswissen der Chemie 10., überarbeitete Auflage", Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2010.
- [29] Ing. Fredo Grahl, "Tabellenbuch für Aluminiumverbraucher", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967.
- [30] Dr.-Ing. Herwig Nielsen, Ing. Waldemar Hufnagel und Dipl.-Ing. Georg Ganoulis, "Aluminium-Taschenbuch", Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1974.
- [31] Prof. Dr.-Ing. Herbert Göner und Dr. Ing. Siegfried Marx, "Aluminium-Handbuch", VEB Verlag Technik, Berlin, 1969.
- [32] Martin Köhler, "Beitrag zur Bestimmung des Coulomb'schen Haftreibungskoeffizienten zwischen zwei metallischen Festkörpern", CUVILLIER VERLAG, Göttingen, 2005.
- [33] C. Jeffrey Brinker und George W. Scherer, "SOL-GEL SCIENCE, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, INC., San Diego, 1990.
- [34] Peter J. Blau, "Friction Science and Technology - From concepts to applications, second edition", CRC Press, Boca Raton, Florida, 2010.
- [35] James Moran und Thawan Sucharitakul, "Variations in Dry Sliding Friction Coefficients with Velocity", Recent advances on Mechanics, materials, mechanical engineering and chemical engineering, Bd. 14, S. 181–194, 2015.
- [36] Dewan Muhammad Nuruzzama und Mohammad Asaduzzaman Chowdhury, "Friction Coefficient and Wear Rate of Copper and Aluminum Sliding against Mild Steel", International Transaction Journal of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies, Bd. 4, Nr. 1, S. 29–40, November 2012.
- [37] "Tabellenbuch Maschinenbau", Mainz, 1998.

# Anhang A

## Berechnung der Abschätzung des existierenden Erschütterungsmechanismus und der Torsionsfedern

### A.1 Abschätzung des Erschütterungsmechanismus für alle existierenden Schalen

In diesem Abschnitt werden die in Kapitel 4.5 nur umrissenen Abschätzungen ausführlicher erklärt und am Ende sämtliche Ergebnisse für alle Schalen angegeben.

#### A.1.1 Berechnung von $\alpha'$ und $\beta'$ für die mittlere Schale und die Superbowl

Die in Kapitel 4.5 angeführte Gleichung 4.1 stellt den Spezialfall für einen Teller mit sechs Hülsen dar. Um auch die Option mit vier Hülsen berechnen zu können, muss zuerst der Abstand zwischen zwei Hülsen  $l_H$  definiert werden.

$$l_H = 2 R_T \sin\left(\frac{360^\circ}{2 n}\right) \quad (\text{A.1})$$

Wobei  $R_T$  den Lochkreisdurchmesser des Tellers und  $n$  die Anzahl der Hülsen am Teller darstellt. Daraus kann nun eine Definition des Winkels  $\alpha$  abgeleitet werden, die für beliebige Hülsenkonfigurationen verallgemeinert ist.

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{l_H}{2 R_S + R_H}\right) \quad (\text{A.2})$$

Wobei  $l_H$  der zuvor errechnete Abstand zweier Hülsen am Teller,  $R_S$  der Radius der Schale und  $R_H$  der Radius einer Hülse ist. Um die Reibung beim Anheben der Schale zu berücksichtigen, kann, wie in Kapitel 4.5 erläutert, der Winkel  $\alpha$  um den Winkel  $\vartheta$  korrigiert werden.

$$\alpha' = \alpha + \vartheta = \alpha + \arcsin\left(\frac{\mu}{\tan(\varphi)}\right) \quad (\text{A.3})$$

Die Berechnung des Winkels der nächsten Schalenposition  $\beta'$  muss ebenfalls für die Verwendung einer beliebigen Hülsenkonfiguration verallgemeinert werden.

$$\beta' = \alpha' - \frac{360^\circ}{n} \quad (\text{A.4})$$

Mit  $\alpha'$  und  $\beta'$  ist nun die Berechnung der Höhendifferenz möglich.

$$\Delta h = R_{CM} (\cos(\beta') - \cos(\alpha')) \sin(\varphi) \quad (\text{A.5})$$

Wobei der Radius des Schwerpunktes der Schale  $R_{CM}$  ebenfalls für eine beliebige Konfiguration der Hülsen verallgemeinert werden muss.

$$R_{CM} = R_T \cos\left(\frac{360^\circ}{2n}\right) - (R_S + R_H) \cos(\alpha') \quad (\text{A.6})$$

### A.1.2 Berechnung von $\alpha'$ und $\beta'$ für die kleine Schale

Diese Verallgemeinerungen betreffen nur die Superbowl und die mittlere Schale. Die kleine Schale muss separat behandelt werden, da ihre Tellergeometrie eine andere ist. In Abbildung A.1 (a) ist die kleine Schale an jenem Punkt dargestellt, an dem sie ohne Reibung zu gleiten beginnen würde. Abbildung A.1 (b) zeigt die Geometrie, die über den Kosinussatz auf die Berechnung von  $\alpha$  führt.

$$\alpha = 180^\circ - \gamma = 180^\circ - \arccos\left(\frac{a^2 + b^2 - c^2}{2ab}\right) \quad (\text{A.7})$$

Wobei gilt:

- $\alpha$  Winkel, um den die Schale durch die Rotation des Tellers nach links verschoben ist.
- $\gamma$  Winkel zwischen dem Radius des Schalenschwerpunktes  $a$  und dem Lot.
- $a$  Distanz zwischen dem Mittelpunkt der Schale  $M_S$  und dem Mittelpunkt des Tellers  $M_T$ .
- $b$  Radius der Schale  $R_S$ .
- $c$  Radius des Tellers  $R_T$  abzüglich der Länge der Schrauben die in den Teller hineinzeigen  $l_S$ .

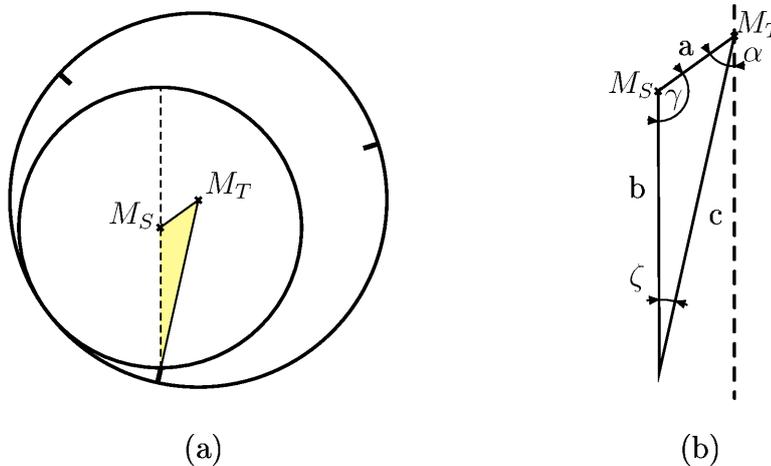


Abbildung A.1: Schematische Skizze der kleinen Schale in ihrer höchsten Position.

Für die Berechnung des Einflusses der Reibung auf die oberste Schalenposition wurde derselbe Haftreibungskoeffizient von  $\mu = 0,53$  wie für die anderen Schalen verwendet, da das Kontaktpaar Stahl-Aluminium dasselbe ist, auch wenn die Materialien hier mit dem Aluminiumteller und der Stahlschale vertauscht sind. Somit ist auch der Winkel  $\vartheta$ , um den die Schale weiter angehoben wird, derselbe und es kann wie zuvor in Gleichung A.7  $\alpha' = \alpha + \vartheta$  berechnet werden. Der nächste Schritt ist die Berechnung der in Abbildung A.2a gezeigten Position der Schale beim Aufkommen am Tellerrand. Der assoziierte Winkel  $\beta'$  berechnet sich wie in Abbildung A.2b dargestellt.

$$\beta' = \nu - \arccos\left(\frac{a^2 + c^2 - b^2}{2ac}\right) \quad (\text{A.8})$$

Wobei  $\nu$  der Winkel zwischen der Richtung der Schraube und dem Lot ist. Dieser Winkel setzt sich aus dem in Abbildung A.1 (b) abgebildetem Winkel  $\zeta$ , der die radiale Richtung dieser Schraube im Punkt des Falles ohne Berücksichtigung der Reibung beschreibt, und dem Winkel  $\vartheta$ , um den der Teller aufgrund der Reibung weiterdreht, zusammen.

$$\nu = \zeta + \vartheta = \arccos\left(\frac{b^2 + c^2 - a^2}{2bc}\right) + \vartheta \quad (\text{A.9})$$

Das Einsetzen dieser Gleichung in Gleichung A.8 ergibt eine vollständige Formel für  $\beta'$ .

$$\beta' = \vartheta + \arccos\left(\frac{b^2 + c^2 - a^2}{2bc}\right) - \arccos\left(\frac{a^2 + c^2 - b^2}{2ac}\right) \quad (\text{A.10})$$

Diese Gleichung liefert ein Ergebnis von  $\beta' = 3,4^\circ$  für die Position, an der die Schale den Tellerrand trifft.

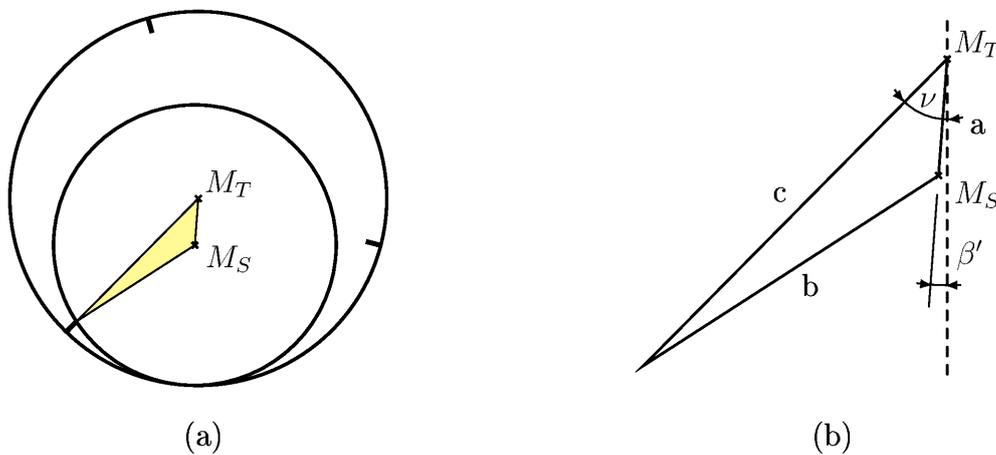


Abbildung A.2: Schematische Skizze der kleinen Schale an ihrer untersten Position.

### A.1.3 Berechnung der Schlagstärke und Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit Kenntnis der Winkel  $\alpha'$  und  $\beta'$  ist nun eine Berechnung der Höhendifferenz  $\Delta h'$  für alle Schalen in allen Konfigurationen möglich. Die Berechnung der potentiellen Energie  $E'_{Pot}$ , Geschwindigkeit  $\vec{v}$ , kinetische Energie  $E_{Kin}$  und des Impulses  $\vec{p}$  erfolgt wie in Kapitel 4.5 beschrieben. Die maximale Kraftwirkung durch die Hülse während des Aufpralls  $\vec{F}_{max}$  wurde nur für die mittlere Schale und die Superbowl berechnet, da die kleine Schale nicht eine Teflonhülse, sondern den Tellerrand trifft.

Die kleine Schale hat samt Substrat und dem Schichtmaterial, das sich an ihr absetzt, eine Masse von etwa  $m = 1000$  g, während die mittlere Schale eine Gesamtmasse von etwa  $m = 1600$  g besitzt. Des Weiteren haben Teflonhülsen der mittleren Schale zwar denselben Querschnitt wie die Hülsen der Superbowl, jedoch sind sie lediglich 10 mm hoch. In Tabelle A.1 und A.2 sind alle Ergebnisse für die kleine und mittlere Schale sowie für die Superbowl aufgelistet.

	kleine Schale	mittlere Schale	
Anstellwinkel $\varphi$	45°	35°	45°
Anzahl der Hülsen $n$	3	6	6
obere Position $\alpha$	54,04°	40,01°	40,01°
untere Position $\beta$		19,99°	19,99°
Höhendifferenz $\Delta h$		2,42 mm	2,99 mm
potentielle Energie $E_{Pot}$		38,04 mJ	46,9 mJ
obere Position $\alpha'$	86,04°	89,2°	72,01°
untere Position $\beta'$	3,40°	29,2°	12,01°
Höhendifferenz $\Delta h'$	10,18 mm	11,98 mm	11,51 mm
potentielle Energie $E'_{Pot}$	99,91 mJ	188,09 mJ	180,76 mJ
Geschwindigkeit $\vec{v}$	331,52 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	289,85 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	352,44 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$
kinetische Energie $E_{Kin}$	54,95 mJ	67,21 mJ	99,37 mJ
Impuls $\vec{p}$	331,52 kg $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	463,76 kg $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	563,9 kg $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$
maximale Kraft $\vec{F}_{max}$		695,64 N	845,85 N

Tabelle A.1: Sämtliche Ergebnisse der Abschätzung der kleinen Schale und der mittleren Schale.

	Superbowl			
Anstellwinkel $\varphi$	28°	45°	28°	45°
Anzahl der Hülsen $n$	4	4	6	6
obere Position $\alpha$	64,98°	64,98°	39,84°	39,84°
untere Position $\beta$	-25,02°	-25,02°	-20,15°	-20,15°
Höhendifferenz $\Delta h$	11,97 mm	18,03 mm	3 mm	4,52 mm
potentielle Energie $E_{Pot}$	411,06 mJ	619,35 mJ	103 mJ	155,13 mJ
obere Position $\alpha'$	150,38°	96,98°	125,25°	71,85°
untere Position $\beta'$	60,38°	6,98°	65,25°	11,85°
Höhendifferenz $\Delta h'$	33,79 mm	41,58 mm	17,47 mm	17,63 mm
potentielle Energie $E'_{Pot}$	1160,15 mJ	1427,75 mJ	599,78 mJ	605,27 mJ
Geschwindigkeit $\vec{v}$	319,18 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	669,87 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	229,5 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	436,15 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$
kinetische Energie $E_{Kin}$	178,28 mJ	785,26 mJ	92,17 mJ	332,90 mJ
Impuls $\vec{p}$	1,12 kg $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	2,34 kg $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	0,80 kg $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	1,53 kg $\frac{\text{m}}{\text{s}}$
maximale Kraft $\vec{F}_{max}$	1387,61 N	2912,19 N	997,71 N	1896,13 N

Tabelle A.2: Sämtliche Ergebnisse der Abschätzung der Superbowl.

## A.2 Abschätzung der Torsionsfeder für den neuen Erschütterungsmechanismus

In diesem Abschnitt wird der in Kapitel 4.6 zur Abschätzung der Federkraft verwendete Auslenkwinkel berechnet. Dies erfordert die Berechnung des Winkels am Punkt der maximalen Auslenkung und die Berechnung jener Federauslenkung, bei der der Hammer die Schale trifft.

### A.2.1 Auslenkwinkel des Aufziehrads

Die Berechnung des maximalen Winkels  $\eta$ , um den die Hülsen des Aufziehrads den Hammer spannt, erfolgt, wie in Abbildung A.3 gezeigt, über die Berechnung des Winkels  $\zeta$ , um den das Aufziehrad höher liegt als die Welle des Hammers, des Winkels  $\lambda$ , um den der Finger aus der radialen Richtung ausgelenkt ist, und des Winkels  $\kappa$ .

$$\eta = \kappa + \lambda - \zeta \quad (\text{A.11})$$

$\kappa$  berechnet sich dabei aus dem in Abbildung A.3b dargestellten gelben Dreiecks mit Hilfe des Kosinussatzes.

$$\kappa = \arccos\left(\frac{j^2 + l^2 - k^2}{2 j l}\right) \quad (\text{A.12})$$

Dabei beschreibt  $j$  die Distanz zwischen dem Mittelpunkt des Rads und der Welle des Hammers. Sie wird aus deren horizontalem Abstand  $\Delta L = 54,5 \text{ mm}$  und deren Höhendifferenz  $\Delta H = 25 \text{ mm}$  mit  $j = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta H^2}$  errechnet.  $k$  ist der Lochkreisradius des Rads  $k = 35 \text{ mm}$  und  $l$  beschreibt die Distanz zwischen dem Mittelpunkt der Hülse und dem Mittelpunkt der Hammerachse. Sie berechnet sich zu  $l = R_H + \sqrt{F_L^2 + F_B^2}$ , wobei der Radius einer Hülse mit  $R_H = 5 \text{ mm}$  und die Länge  $F_L$  und Breite  $F_B$  des Fingers von der Welle des Hammers bis zum Kontaktpunkt mit der Hülse mit  $F_L = 32,5 \text{ mm}$  und  $F_B = 7,5 \text{ mm}$  gegeben sind. Aus diesen Dimensionen des Fingers lässt sich auch der Winkel  $\lambda$  zwischen einer Seite des Fingers und der Geraden von der Welle des Hammers zum Kontaktpunkt des Fingers mit der Hülse berechnen.

$$\lambda = \arctan\left(\frac{F_B}{F_L}\right) \quad (\text{A.13})$$

Der Winkel  $\zeta$  berechnet sich aus dem bereits erwähnten horizontalen Abstand  $\Delta L = 54,5 \text{ mm}$  und der Höhendifferenz  $\Delta H = 25 \text{ mm}$  der beiden Wellen.

$$\zeta = \arctan\left(\frac{\Delta H}{\Delta L}\right) \quad (\text{A.14})$$

Das Einsetzen in Gleichung A.11 liefert einen Auslenkwinkel des Fingers von  $\eta = 21,7^\circ$ .

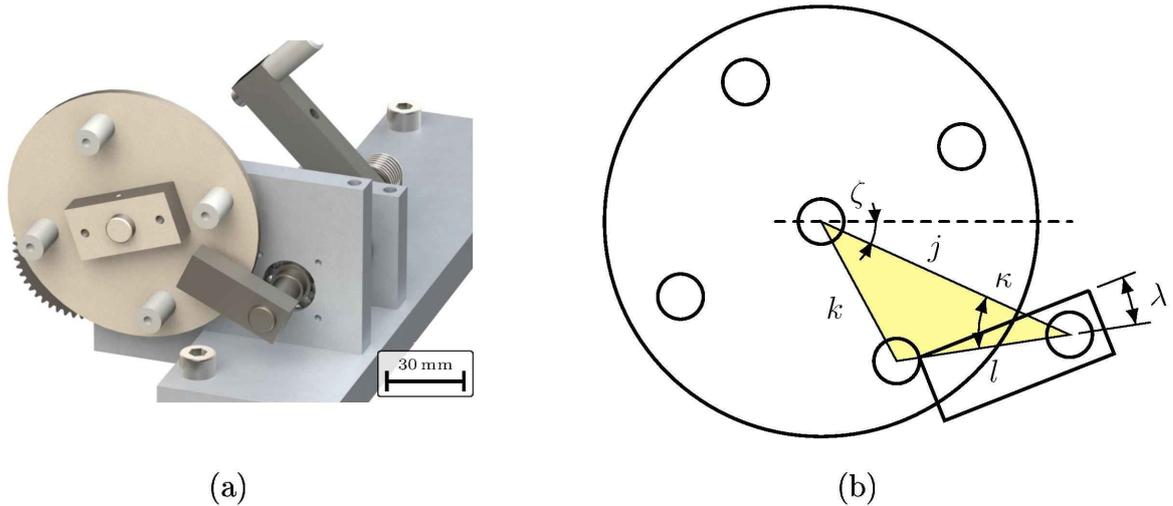


Abbildung A.3: 3D-Modell (a) und schematische Skizze (b) des Aufziehmechanismus.

### A.2.2 Auslenkwinkel der Feder in Ruhelage des Hammers

Wie in Kapitel 4.6 erläutert, ist für die erste gebaute Variante des Schlagmechanismus die Berechnung der Federauslenkung in Ruhelage erforderlich. Hierfür wird der in Abbildung A.4 dargestellte Winkel  $\xi$  berechnet. Dies geschieht über die Ausdrücke für die Teillängen  $l = l_1 + l_2$  des Schenkels der Torsionsfeder, wobei die Schenkellänge  $l = 24 \text{ mm}$  ist.

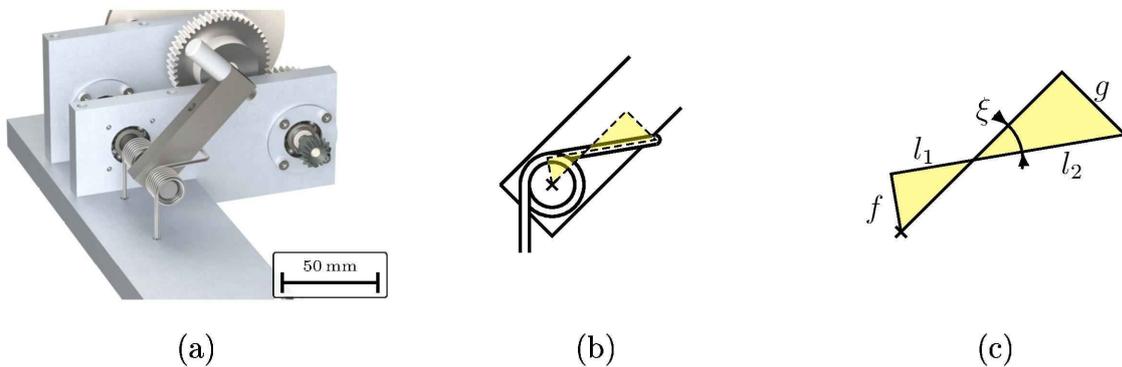


Abbildung A.4: 3D-Modell (a) und schematische Skizze (b), (c) des Schlagmechanismus.

$$f = l_1 \tan(\xi) \quad (\text{A.15})$$

$$g = l_2 \sin(\xi) \quad (\text{A.16})$$

Mit  $f$  als dem Radius der Wicklung der Torsionsfeder  $f = 6 \text{ mm}$  und  $g$  der halbem Breite des Fingers plus dem Radius der Feder  $g = 8 \text{ mm} + 1 \text{ mm} = 9 \text{ mm}$ . Nun können die Gleichungen A.15 und A.16 in  $l = l_1 + l_2$  eingesetzt und mit  $\sin(\xi)$  multipliziert werden.

$$l \sin(\xi) = g + f \cos(\xi) \quad (\text{A.17})$$

Um diese Gleichung zu lösen, werden für  $\sin(\xi)$  und  $\cos(\xi)$  die Bedingungen  $\sin(\xi) = \frac{2 \tan(\frac{\xi}{2})}{1 + \tan^2(\frac{\xi}{2})}$  und  $\cos(\xi) = \frac{1 - \tan^2(\frac{\xi}{2})}{1 + \tan^2(\frac{\xi}{2})}$  eingesetzt.

$$l \frac{2 \tan(\frac{\xi}{2})}{1 + \tan^2(\frac{\xi}{2})} = g + f \frac{1 - \tan^2(\frac{\xi}{2})}{1 + \tan^2(\frac{\xi}{2})} \quad (\text{A.18})$$

Dieser Ausdruck ist eine quadratische Gleichung, was durch Umformen einfach ersichtlich gemacht werden kann.

$$0 = \tan^2(\frac{\xi}{2}) (g - f) - \tan(\frac{\xi}{2}) 2l + f + g \quad (\text{A.19})$$

Gleichung A.19 besitzt zwei Lösungen, die sich einfach berechnen lassen.

$$\tan(\frac{\xi_{1/2}}{2}) = \frac{2l \pm \sqrt{4l^2 - 4(g-f)(g+f)}}{2(g-f)} \quad (\text{A.20})$$

Dieser Ausdruck kann jetzt nach  $\xi_{1/2}$  aufgelöst werden.

$$\xi_{1/2} = 2 \arctan\left(\frac{2l \pm \sqrt{4l^2 - 4(g-f)(g+f)}}{2(g-f)}\right) \quad (\text{A.21})$$

Diese Gleichung liefert die Winkel  $\xi_1 = 172,7^\circ$  und  $\xi_2 = 35,37^\circ$  als Ergebnis, wobei  $\xi_2 = 35,37^\circ$  die für dieses Problem relevante Lösung ist.

### A.2.3 Auslenkwinkel der Feder in Ruhelage des Hammers der zweiten Variante

Die in Kapitel 4.6.3 erläuterte Neugestaltung der Hammergeometrie ist in Abbildung A.5 dargestellt. Diese für den Anstellwinkel  $\varphi = 45^\circ$  gebaute Variante hat in der Ausgangslage, also bei einer nicht gespannten Feder, gerade keinen Kontakt mehr mit der Superbowl. Der Winkel  $\delta$ , der die Ruhelage des Hammers beschreibt, berechnet sich aus dem Winkel  $\varsigma = 62,7^\circ$  des Seitenteils des Hammers und aus dem spitzen Winkel des in Abbildung A.5 (b) eingezeichneten Dreiecks mit  $a = 24 \text{ mm}$  und  $b = 6 \text{ mm}$ .

$$\delta = \varsigma - \arctan\left(\frac{b}{a}\right) \quad (\text{A.22})$$

Dies ergibt einen Winkel von  $\delta = 48,15^\circ$  und somit einen Spalt von  $3,15^\circ$  zwischen dem Hammerkopf und dem Rand der Superbowl.

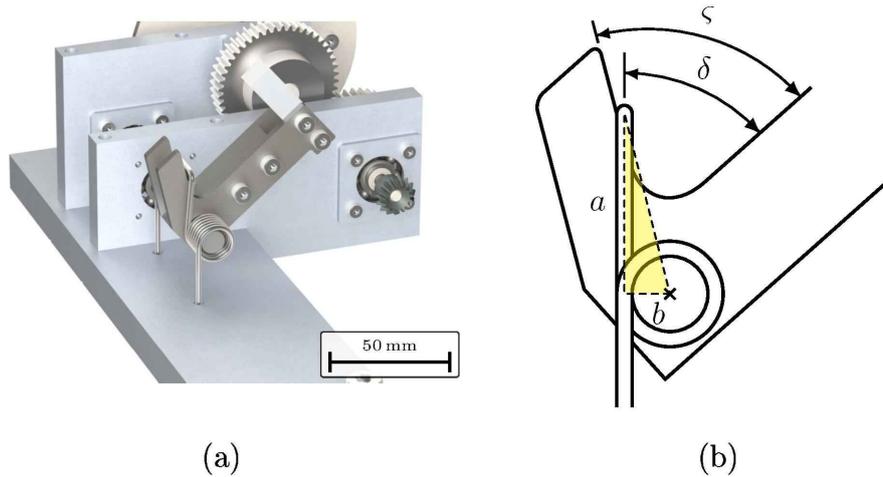


Abbildung A.5: 3D-Modell (a) und schematische Skizze (b) des Schlagmechanismus mit neuem Hammer.

## A.2.4 Auslenkwinkel der Federn in Ruhelage des Hammers der dritten und vierten Variante

Wie in Kapitel 4.6.4 beschrieben, wurde der Schlagmechanismus für eine Konstruktion mit mehreren Torsionsfedern, wie in Abbildung A.6 gezeigt, umgebaut. Dies macht eine Neuberechnung des in Abbildung A.6 (b) dargestellten Winkels  $\delta$  erforderlich. Dieser lässt sich aus den Winkeln  $\zeta = 75,23^\circ$ , der sich aus der Geometrie der Seitenteile des Hammers ergibt, und  $\gamma$ , dem spitzen Winkel der in Abbildung A.6 (c) dargestellten Dreiecke, berechnen. Ein einfacher Ansatz findet sich unter Ausnutzung der Seitenverhältnisse ähnlicher Dreiecke.

$$\frac{f}{l_1} = \frac{g}{l_2} \quad (\text{A.23})$$

Wobei  $g = 6,5 \text{ mm}$  der Radius der Torsionsfeder und  $f = 6,25 \text{ mm}$  der Radius des Aufziehers plus dem Radius des Drahts der Torsionsfeder ist. Der Abstand  $l$  zwischen der Welle des Hammers und dem Aufzieher setzt sich aus den zwei Teilstücken  $l_1$  und  $l_2$  mit  $l = l_1 + l_2 = 26,63 \text{ mm}$  zusammen. Zusammen mit  $\sin(\gamma) = \frac{g}{l_2}$  kann nun ein Ausdruck für den Winkel  $\gamma$  angeschrieben werden.

$$\gamma = \arcsin\left(\frac{f+g}{l}\right) \quad (\text{A.24})$$

Gleichung A.24 liefert einen Winkel von  $\gamma = 28,61^\circ$ . Wie in Abbildung A.6 (c) zu sehen ist, kann nun einfach der Winkel  $\delta$  mit  $\delta = \zeta - \gamma = 46,62^\circ$  berechnet werden.

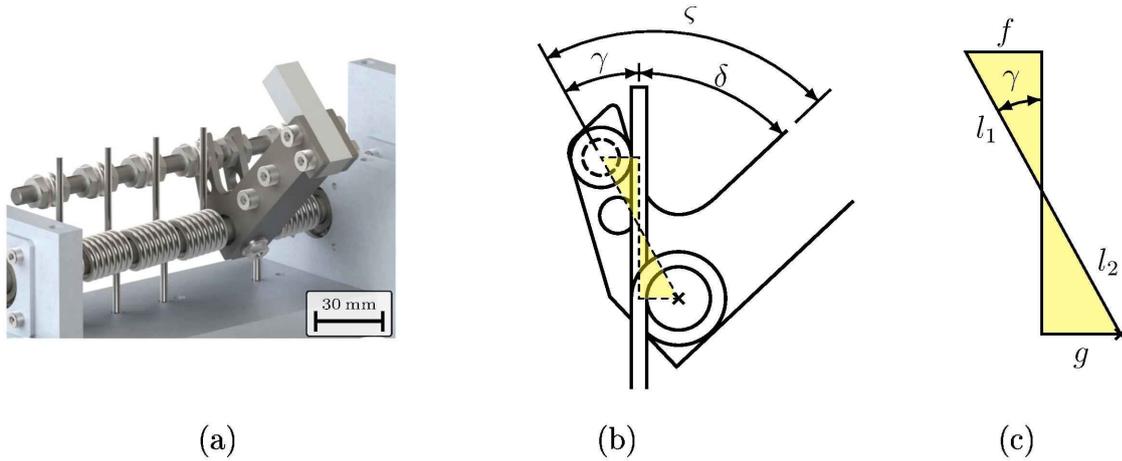


Abbildung A.6: 3D-Modell (a) und schematische Skizze (b), (c) des Schlagmechanismus mit mehreren Federn.

Für die in Kapitel 4.6.5 beschriebene Modifikation des Hammers mit einem stärkeren Arm bleibt diese Rechnung grundsätzlich die Gleiche, jedoch ändern sich die Werte für  $\varsigma = 74,74^\circ$ ,  $f = 8,25 \text{ mm}$  und  $l = 22,8 \text{ mm}$ . Für  $\delta$  ergibt sich damit ein neuer Winkel von  $\delta = 34,43^\circ$ , was einer Auslenkung der Torsionsfedern in Ruhelage des Hammers von  $45^\circ - 34,43^\circ = 10,57^\circ$  entsprechen würde. Zusätzlich wurde jedoch, wie in Kapitel 4.6.5 beschrieben, der Hammerkopf um 5 mm gekürzt, was näherungsweise einem Winkel von  $\arctan\left(\frac{5 \text{ mm}}{55 \text{ mm}}\right) = 5,2^\circ$  entspricht. Somit sind die Torsionsfedern in der Ruhelage des Hammers tatsächlich nur um einen Winkel von  $45^\circ - \delta - 5,2^\circ = 5,37^\circ$  gespannt.

## Anhang B

# Detaillierte Ergebnisse der optischen Schichtdickenbestimmungen

In diesem Abschnitt befinden sich zuerst die optischen Auswertungen der Proben von verschiedenen Positionen in der mittleren Schale aller Beschichtungszeiten, wie sie in Kapitel 5.1.4 beschrieben wurden, bevor dann sämtliche optischen Auswertungen zur Charakterisierung des neuen Schlagmechanismus, wie sie in Kapitel 5.3 beschrieben wurden, angeführt sind.

### B.0.1 Optische Auswertung aller Proben von verschiedenen Positionen in der mittleren Schale

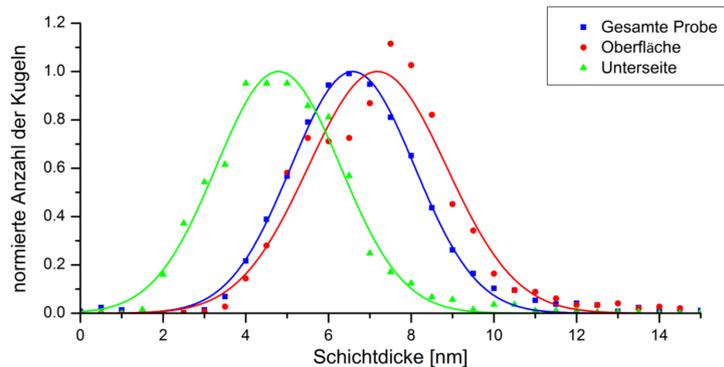


Abbildung B.1: Ein Vergleich beschichteter Hohlglaskugeln der Probe mit einer Beschichtungszeit von 30 min von verschiedenen Positionen in der mittleren Schale.

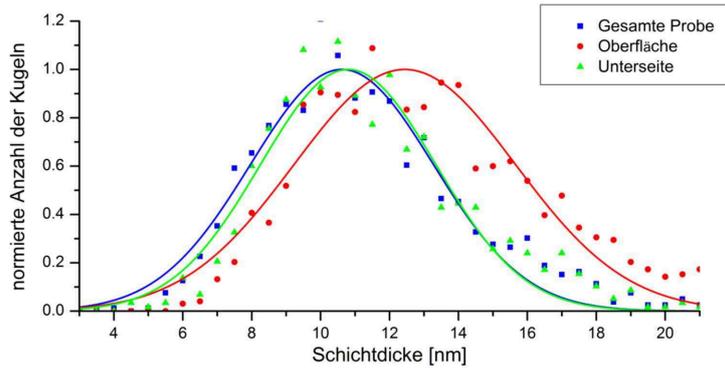


Abbildung B.2: Ein Vergleich beschichteter Hohlglaskugeln der Probe mit einer Beschichtungszeit von 1 h von verschiedenen Positionen in der mittleren Schale.

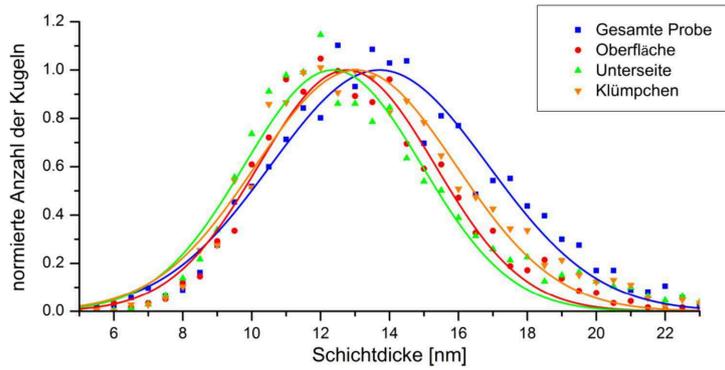


Abbildung B.3: Ein Vergleich beschichteter Hohlglaskugeln der Probe mit einer Beschichtungszeit von 1,5 h von verschiedenen Positionen in der mittleren Schale.

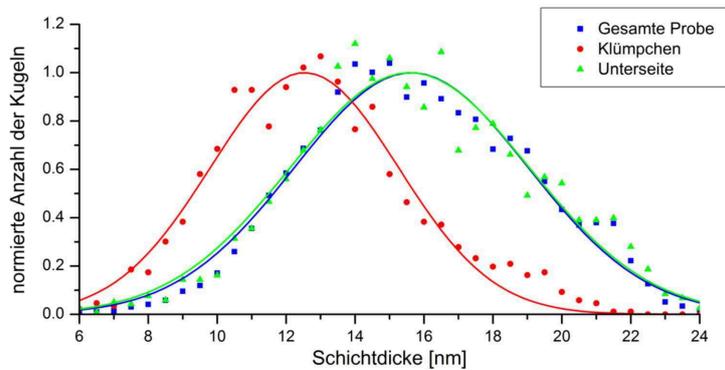


Abbildung B.4: Ein Vergleich beschichteter Hohlglaskugeln der Probe mit einer Beschichtungszeit von 2 h von verschiedenen Positionen in der mittleren Schale.

## B.0.2 Optische Auswertung aller Proben zur Charakterisierung des neuen Schlagmechanismus

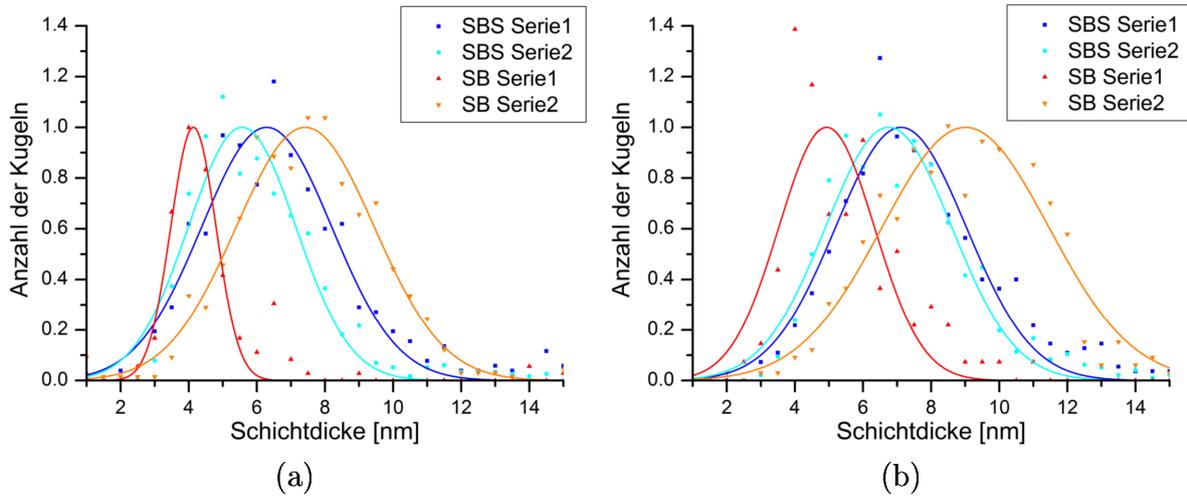


Abbildung B.5: Vergleich der optischen Auswertung sämtlicher Proben mit einer Beschichtungszeit von 1,5 h und einem Kugeldurchmesser von 30 µm (a) und 50 µm (b).

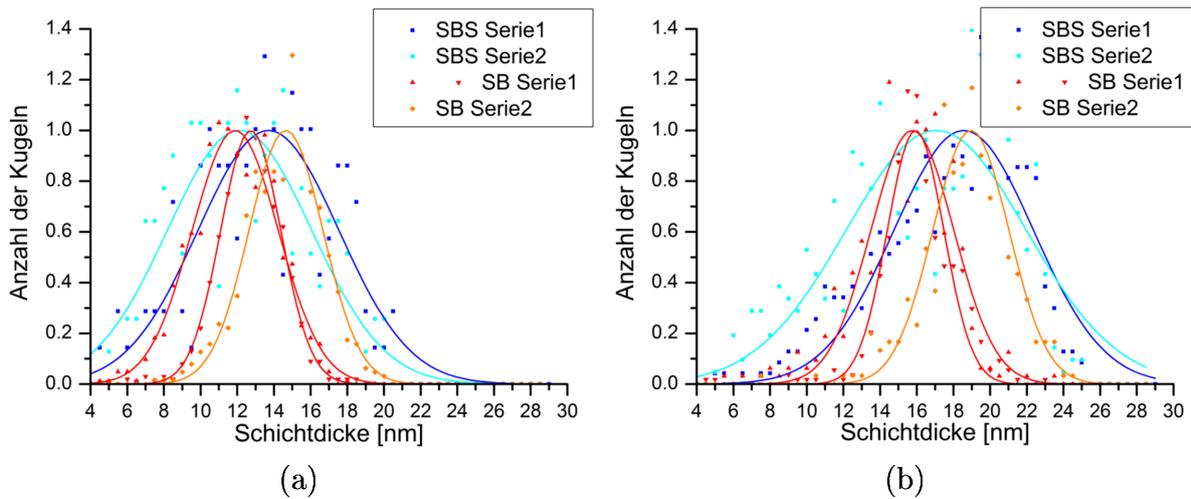


Abbildung B.6: Vergleich der optischen Auswertung sämtlicher Proben mit einer Beschichtungszeit von 5,5 h und einem Kugeldurchmesser von 30 µm (a) und 50 µm (b).

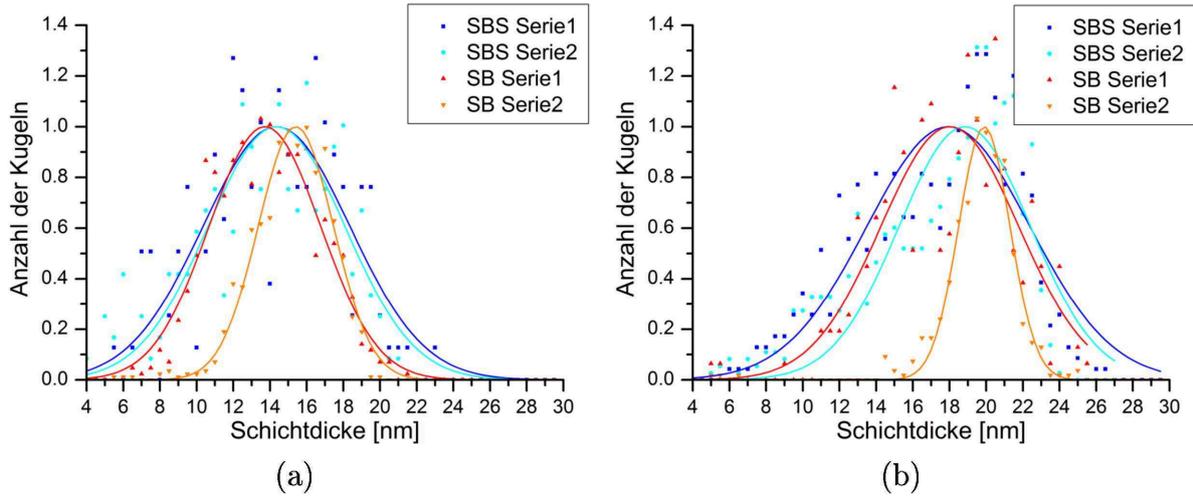


Abbildung B.7: Vergleich der optischen Auswertung sämtlicher Proben mit einer Beschichtungszeit von 7,5 h und einem Kugeldurchmesser von 30 µm (a) und 50 µm (b).

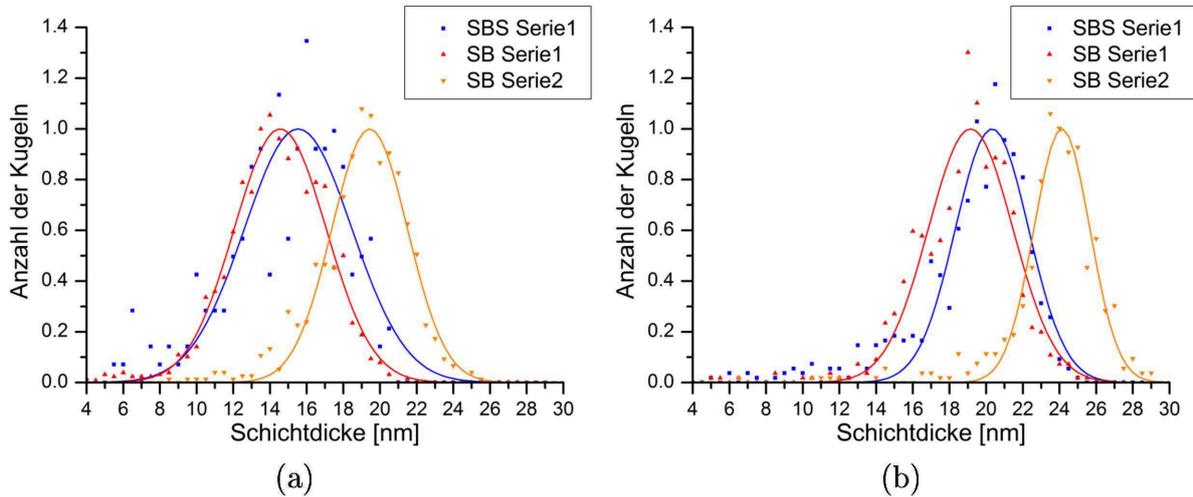


Abbildung B.8: Vergleich der optischen Auswertung sämtlicher Proben mit einer Beschichtungszeit von 9,5 h und einem Kugeldurchmesser von 30 µm (a) und 50 µm (b).