



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna University of Technology

# Dissertation

## Beschichtung fragiler Granulate im großen Maßstab - SuperBowl

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors  
der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christoph Eisenmenger-Sittner

E138 - Institut für Festkörperphysik

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Physik

von

**Dipl.-Ing. Andreas Eder BSc**



Wien, 28. August 2017

---

Eder Andreas

## Kurzfassung

Granulare Materialien gewinnen im Bereich der Materialwissenschaft, Werkstoffwissenschaft und Katalyse zunehmend an Bedeutung, speziell wenn sie mit funktionalen Oberflächen beschichtet sind. Mit der physikalischen Gasphasenabscheidung und, wie hier verwendet, mit der Magnetron-unterstützten Kathodenzerstäubung (Magnetron Sputtern) lassen sich, mit wenigen Einschränkungen in der Materialwahl, Schichten in Reinstform oder auch nitridisch und oxidisch abscheiden. Um eine gleichmäßige Beschichtung erzielen zu können, muss bei diesem Beschichtungsprozess die Oberfläche des Substrates direkt dem Dampfstrahl ausgesetzt werden, was eine hinreichend gute Durchmischung des Granulates notwendig macht.

In dieser Arbeit wurde ein Mechanismus konstruiert und charakterisiert, welcher Granulat mit einem Durchmesser von 5  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$  bei einem Fassungsvermögen von einem Liter beschichten kann. Als Substrat kann jedes beliebige, vakuumtaugliche Granulat verwendet werden. Für die durchgeführten Experimente wurden im speziellen hohle Mikrogaskugeln beschichtet. Als weitere Substrate wurden beispielsweise Diamantkorn, Aluminiumpulver und Zirkonoxid verwendet. Problematiken, wie z. B. ungleichmäßige Beschichtung und Agglomeration, können durch geeignete Maßnahmen vermieden werden.

Um den Dampfstrahl optimal auf das Substrat zu richten und um hohe Beschichtungsraten erzielen zu können, werden zwei winkelverstellbare 4-Zoll-Sputterquellen sowie optional 2-Zoll-Sputterquellen eingesetzt. Die Verwendung von zwei Quellen erlaubt außerdem das Aufbringen von Mehrschichtsystemen sowie Kompositschichten.

Das Messen der Schichtdicke gestaltet sich auf Granulat als nicht triviale, aber lösbare Aufgabe. Mit einem Durchlicht-Mikroskop kann die Schichtdicke über die Absorption berechnet werden solange die Schicht und das Substrat für sichtbares Licht transparent ist. Ein Vorteil dieser Methode ist die relativ große Stichprobe sowie die Möglichkeit der Quantifizierung von Schichtdickengradienten.

Im Elektronenmikroskop kann nach Präparation der Probe die Schichtdicke direkt am Querschnitt gemessen werden. Über die Eindringtiefe des Elektronenstrahls kann bei der chemischen Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie ebenfalls auf die Schichtdicke rückgeschlossen werden. Da bei zunehmender Schichtdicke die Energieeinträge der angeregten Atome ebenfalls zunehmend aus der Schicht stammen, kann über das Verhältnis der Signalintensitäten von Substrat zu Schicht sowie Kalibrierung mithilfe eines beliebigen anderen Messverfahrens die Schichtdicke abgeschätzt werden. Die in dieser Arbeit abgeschiedenen Schichtdicken betragen maximal 100 nm. Um besonders oberflächensensitiv zu sein sind daher niedrige Beschleunigungsspannungen notwendig. Damit verbunden ist jedoch auch eine Limitierung auf Elemente mit niedrigen Anregungsenergien.

Über die Massenzunahme, welche in linearem Zusammenhang mit der Schichtdicke steht, kann bei bekanntem mittleren Durchmesser des beschichteten Pulvers sowie Dichte der abgeschiedenen Schicht, durch Gleichverteilung der Masse auf alle Körner, eine mittlere Schichtdicke errechnet werden. Ein Rückschluss auf eine Schichtdickenverteilung oder Homogenität der abgeschiedenen Schicht ist nicht möglich.

Es wird ein semianalytisches Modell vorgestellt, welches es erlaubt die Beschichtungszeit vorab für eine gewünschte Schichtdicke oder vice versa zu berechnen. Für exakte Vorhersagen sind Kenngrößen, wie Korngrößenverteilung und der damit einhergehende mittlere Durchmesser sowie Form der Körner, notwendig. Die im Partikelstrahl exponierte Oberfläche in der Beschichtungsschale ist aufgrund des komplexen und dynamischen Mischvorganges mithilfe eines 3D-Modells angenähert, jedoch noch nicht vollständig analytisch gelöst worden.

Die Fragestellung der elektrischen Leitfähigkeit an Pulvern wird mit einem eigens dafür entwickelten Messstand untersucht. Das beschichtete Pulver wird zwischen zwei Kupferelektroden platziert und, unter aufbringen einer Kraft auf diese, zum Kontaktieren gebracht. Die Tatsache, dass der Widerstand schichtdickenabhängig ist, lässt wiederum Rückschlüsse, mithilfe der schichtdickenabhängigen Kraft – Widerstandsverläufe, auf die Schichtdicke zu. Einflussfaktoren auf die Messung, wie zum Beispiel Messgeometrie und Homogenität der Schichtdicke, können identifiziert werden.

Die Substratvorbehandlung, insbesondere die Oberflächenreinigung, ist eine wiederkehrende Thematik in der Beschichtungstechnologie und wurde mittels Ionenätzen in die Anlage implementiert. Über ein kegelförmiges Magnetron, eingesetzt in die Substratschale, kann ein seesternförmiges Plasma in Substratnähe gezündet werden, welches das Ionenbombardement der Substratoberfläche erlaubt.

Abschließend wurden konkrete Anwendungsbereiche für beschichtetes Granulat, wie beispielsweise die Schleifmittelindustrie, die Herstellung von Hochleistungsstählen oder Verbesserung von Lithium-Ionen-Akkus in Zusammenarbeit mit unterschiedlichen Partnern ausgemacht und behandelt.

## Abstract

Granular materials attract increased attention in the field of material science and catalysis especially if coated with functional surface layers. With Physical Vapor Deposition (PVD) in general and DC magnetron sputtering in special, various layers ranging from metals via oxides and nitrides to multi-layer structures can be deposited. To achieve homogeneous layers each particle surface has to be exposed equally to the vapor beam therefore continuous intermixing is necessary and in addition the agglomeration taking place while coating has to be suppressed effectively.

In this work a device has been developed and characterized capable of coating up to one liter of granular material with diameters ranging from 5 to 500  $\mu\text{m}$ . As substrate any granulate can be used capable of withstanding vacuum conditions, however the main material used are hollow glass microspheres. Other substrates such as diamonds, Aluminum powder or Zirconiumoxide are also coated within this project.

To direct the particle beam ideally to the substrate and therefore achieving high deposition rates two 4-Inch diameter sputter sources as well as two 2-Inch diameter sputter sources, each of them tiltable, have been used. The simultaneous operation of two sources allows for the deposition of composite films as well as multilayer films.

Assessing the film thickness on granular materials is a non trivial but solvable task. For transparent substrates and films, in the spectrum of visible light, one can calculate the film thickness by measuring the absorption of light with an optical microscope. The main advantage of this method is the statistical relevance of the measured sample as well as the possibility to quantify film thickness gradients.

After proper preparation, one can assess the film thickness directly on a cross section with an electron microscope. The penetration depth of the electron beam used for chemical composition analysis by energy dispersive x-ray spectroscopy is correlated to the film thickness. As the acquired signal shows more intensity of the film material with increasing film thickness one can estimate the film thickness by the ratio of film to substrate signal in combination with a calibration by any other thickness measurement method. In this work films with a maximum thickness up to 100 nm have been deposited and therefore low acceleration voltages are needed to be surface sensitive. This fact is limiting the evaluation to elements with low excitation energies.

Since the mass increase is in linear correlation to the film thickness one can calculate the film thickness at known mean diameter of the coated powder and density of the deposited material by simply dividing the mass equally to every single grain. However there is no information on film thickness distribution or homogeneity of the deposited films.

A semi analytical model will be presented which allows for the calculation of the coating time in advance for a desired film thickness or vice versa. For an exact calculation knowledge of parameters

such as grain size distribution, mean diameter as well as the shape of the grains are necessary. Due to the complex and dynamic process of the particle intermixing the exposed surface in the particle beam inside the deposition geometry is just approximated with help of a 3D model and needs further improvement to be fully analytical.

To treat the question of electrical conductivity on granular materials a special measurement setup has been designed. In between two copper electrodes the coated powder gets compressed and conductive paths form by applying a certain load. As commonly known the resistance of thin films is depending on the thickness and therefore conclusions can be drawn by having a look onto film thickness depending load to resistance curves. Decisive factors such as measurement geometry or the homogeneity of the film thickness can be identified.

Substrate pre-treatment, in special surface cleaning, is an immanent field of interest in coating technology and has been implemented by ion etching. A cone-shaped magnetron has been inserted into the substrate bowl capable of igniting a starfish shaped plasma close to the substrate surface enabling ion bombardement of the substrate surface.

Finally, practical applications for coated granular materials have been identified and dealt with in cooperation with different partners. As an example abrasive industries, manufacturing of high tech steels and improvement of Lithium Ion Batteries should be named.

## Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Betreuer Professor Christoph Eisenmenger-Sittner danken, welcher mir das Vertrauen entgegen gebracht hat mich mit dieser Dissertation zu betrauen und mir immer für erfrischende Diskussionen und mit hilfreichen Ratschlägen zur Seite stand. Auf den gemeinsam besuchten Konferenzen und Tagungen wurde mir eine zusätzliche Sichtweise auf die Welt der Wissenschaft ermöglicht.

Großer Dank gebührt auch meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe „Dünne Schichten“, welche einerseits ein angenehmes Arbeitsklima geschaffen haben und andererseits immer eine helfende Hand hatten. Allen voran seien Gerwin Schmid und Harald Mahr genannt auf deren jeweiligen Arbeiten die vorliegende Dissertation zu einem guten Teil aufbaut. Die Diplomanden David Böhm und Lukas Stöttinger haben das hier behandelte Themengebiet in ihren Arbeiten erweitert und zudem auch Anteil am Fortschritt des Projektes. Den Lehrlingen Lukas Belhadj und Peter Graf sowie den zahlreichen Bacheloranden und Projektarbeiter sei auch mein Dank für ihre Mitarbeit ausgesprochen.

Besonderer Dank gilt selbstverständlich auch meinen Eltern, welche das gesamte Studium nicht nur viel Geduld aufgebracht haben, sondern auch eine große finanzielle Stütze waren.

Viel Geduld aufbringen und mein gestresstes Gemüt ertragen mussten auch meine Freunde, besonders in der finalen Phase des Zusammenschreibens, wofür ich auch ihnen danken möchte.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin bedanken, die immer ein Ohr für mich hatte und mir Zuversicht in Zeiten, in denen nicht alles nach Plan gelaufen ist gegeben hat.

Der Serviceeinrichtung für Elektronenmikroskopie, USTEM, an der TU Wien möchte ich ebenfalls für die Unterstützung danken.

Für die Finanzierung dieser Arbeit, welche vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung FWF unter der Projektnummer TRP 281-N20 gefördert wurde, möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich mich noch bei all jenen bedanken, welche sich angesprochen fühlen und nicht namentlich erwähnt wurden.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Motivation .....	1
1.2. Was behandelt wird .....	2
1.3. Was nicht behandelt wird .....	2
2. Theorie.....	3
2.1. Sputtern.....	3
2.2. Magnetron Sputtern.....	4
2.2.1. Räumliche Verteilung der Dampfstromdichte .....	5
2.2.2. Schichtwachstum.....	6
2.2.3. Reaktives Sputtern .....	9
2.3. Komplexes Plasma.....	10
2.4. Quadrupol Massenspektrometer .....	11
2.5. Druckmessung .....	11
2.5.1. Wärmeleitungsvakuummeter .....	11
2.5.2. Ionisationsvakuummeter.....	12
2.5.3. Kapazitätsvakuummeter.....	13
2.6. Rasterelektronenmikroskop – REM.....	14
2.6.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX.....	15
2.7. Infrarotspektroskopie.....	16
3. Schichtdickenmessung und Berechnung.....	17
3.1. Profilometer .....	17
3.2. Optische Schichtdickenmessung .....	17
3.2.1. Durchlichtscanner.....	20
3.2.2. Mikroskop.....	21
3.3. Elektronenmikroskopische Messungen.....	24
3.3.1. Auswirkung der Fläche auf die chemische Zusammensetzung.....	25
3.3.2. Auswirkung Beschleunigungsspannung .....	26
3.3.3. Messungen der Schichtdicke mittels EDX .....	26
3.3.4. Sättigung der EDX Messungen .....	28
3.4. Gravimetrische Schichtdickenbestimmung.....	28
3.4.1. Fehlerabschätzung der gravimetrischen Messung.....	31
3.4.2. Schichtdickenbestimmung mittels Targetabtrag .....	33

3.5. Abschätzen der Schichtdicke und Beschichtungszeit .....	33
3.6. Beschichtungsrechner .....	35
3.6.1. Arbeitsblatt „Hauptblatt“ .....	35
3.6.2. Substratdaten .....	38
3.6.3. Targetdaten .....	40
3.6.4. Verhältnis von Oberfläche zu Füllvolumen .....	40
3.6.5. Wägung.....	41
4. Stand der Technik.....	43
4.1. Methoden zur Granulatbeschichtung .....	43
4.1.1. Elektrochemische Beschichtungen.....	43
4.1.2. Chemische Gasphasenabscheidung .....	48
4.1.3. Kathodenerstäubung .....	50
4.2. Mögliche Anwendungen .....	56
4.2.1. Thermochrome Schichten .....	56
4.2.2. Infrarot aktive Schichten .....	59
4.2.3. Pulverförmiges Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Akkus .....	61
5. Experimenteller Aufbau .....	63
5.1. Ist-Status der Beschichtungsgeometrie.....	63
5.2. Maximierung des Füllvolumens.....	65
5.2.1. Deckelflansch.....	65
5.2.2. Bodenflansch .....	67
5.2.3. Sputterquellen.....	68
5.2.4. Aufhängung und Getriebe der Schale .....	70
5.2.5. Vakuumdrehdurchführung und Motor .....	72
5.2.6. Mischschalen .....	73
5.2.7. Substratvorbehandlung mittels Plasmaätzen .....	80
5.3. Prozessgasmanagement.....	82
5.3.1. Prozessgas – Absolutdruckmessung.....	83
5.3.2. Prozessgasanalyse .....	84
5.3.3. Automatisierte totale Druckmessung .....	86
5.4. LabVIEW-Steuerung der Anlage .....	87
5.5. Temperaturmessung .....	90
5.5.1. Rezipienten-Außentemperatur .....	90
5.5.2. Kühlwassertemperatur .....	91

5.5.3. Rezipient-Innentemperatur.....	92
5.6. Erschütterungssensor.....	95
5.7. Resümee Aufbau.....	97
6. Experimente und Auswertung.....	98
6.1. Gewichtung des mittleren Durchmessers.....	98
6.2. Substrate.....	100
6.2.1. Mikrogaskugeln.....	100
6.2.2. Magnesium dotiertes, partiell stabilisiertes Zirkonoxid.....	106
6.2.3. Kunstdiamanten D126.....	107
6.2.4. Pulverförmiges Kathodenmaterial.....	108
6.2.5. Aluminiumpulver.....	109
6.3. Vorversuche und Charakterisierung der Geometrie.....	111
6.3.1. Positionsabhängige Ratenverteilung der leeren SuperBowl.....	112
6.3.2. Ratenverteilung bei gefüllter SuperBowl.....	114
6.3.3. Steigerung der Substratmenge in der SuperBowl.....	116
6.3.4. Homogenität der Schichtdickenverteilung.....	117
6.4. Kupferschichten auf MHGs.....	119
6.5. Aluminiumschichten auf Glaskugeln.....	123
6.5.1. Aluminiumbeschichtung auf S38HS.....	124
6.5.2. Al-Beschichtung auf iM16K-ZF.....	126
6.5.3. Aluminiumbeschichtung auf Typ-S Vollglaskugeln.....	129
6.6. Aluminiumoxidschichten.....	131
6.7. Titanschichten auf Mg-PSZ Partikeln.....	135
6.8. Beschichtungen auf Diamanten D126.....	138
6.8.1. Kupferschicht.....	138
6.8.2. Haftvermittler für Metallmatritzen.....	140
6.9. Bismutschicht auf Mikrohohlglaskugeln.....	142
6.10. AlB <sub>12</sub> auf Al-Pulver.....	144
6.11. Silberschicht auf Mikrogaskugeln.....	146
6.11.1. Silberbeschichtung auf S38 MHGs.....	147
6.11.2. Silberbeschichtung auf S38HS und Typ-S Glaskugeln.....	148
6.12. Infrarotreflektivität von Granulaten.....	150
6.13. Leitfähigkeitsmessung an Granulaten.....	154
6.14. Plasmaätzen.....	158
7. Conclusio.....	163

8. Ausblick.....	166
Literaturverzeichnis.....	168
Abbildungsverzeichnis.....	182
Anhang .....	191
Teileliste .....	191

# 1. Einleitung

## 1.1. Motivation

Durch die zunehmende Bedeutung von Granulaten im Bereich der Materialwissenschaft, Werkstoffwissenschaft und Katalyse steigt das Interesse und der Bedarf an funktional beschichteten Partikeloberflächen. Um den Bedarf zu verdeutlichen wurden mögliche Anwendungsgebiete in den unterschiedlichsten Bereichen gefunden und sollen hier Stichwortartig aufgezählt werden:

- Schleifmittelindustrie (Haftungssteigernde Beschichtungen abrasiver Partikel z. B. Diamanten)
- Pulververfahren für 3D-Drucker (Funktionalisierung der Partikeloberfläche)
- Optik (Änderung der Infrarot Reflektivität von Farben/Lacken durch beschichtete Partikel)
- Sinter-Industrie (Haftvermittler von Additiven in einer Metallmatrix für Hochleistungsstahl)
- Katalyse (Wasserstoffspeicherung in Mikrohohlglaskugeln)

Speziell die Katalyse hat zur Entwicklung des Beschichtungsmechanismus beigetragen, der Ausgangspunkt dieser Arbeit war. Die grundlegende Idee von Hell und Schmid [1] war ein alternativer Wasserstoffspeicher auf Basis von Mikrohohlglaskugeln (MHGs). Hierbei werden Wasserstoff befüllte MHG mithilfe einer exothermen chemischen Reaktion, welche die Anwesenheit eines Katalysators erfordert, wieder entladen. Um die Wärme der Reaktion genau dort zu erzeugen wo sie benötigt wird, also an der Oberfläche des Granulates, wurde dieses mit einem Katalysator beschichtet anstatt ihn pulverförmig beizumengen.

Neben einer Vielzahl an Methoden zur Beschichtung von Granulaten stellen die PVD-Methoden eine elegante Alternative dar. Im Vergleich zu CVD, oder nasschemischen Methoden muss hier nicht auf problematische Prozesskomponenten Rücksicht genommen werden. Für die Kathodenzerstäubung und deren speziellen Form, das Magnetron Sputtern, gibt es außerdem kaum eine Einschränkung in der Materialwahl und es können Schichten sowohl in Reinstform als auch oxidisch oder nitridisch abgeschieden werden. Die „Line Of Sight“- Natur dieser Methode macht allerdings eine effiziente Durchmischung sowie eine Unterdrückung der Verklumpung von Pulvern im Vakuum notwendig. Als weiterer gravierender Nachteil sind die geringen Beschichtungsraten zu nennen.

Der ursprüngliche Beschichtungsmechanismus mit äußerst beschränkten Kapazitäten war in der Lage, etwa 20 ml Granulat zu beschichten. Da der Bedarf an Menge für die Katalyse- Experimente, im speziellen die Versuchsreihe von Bauer [2], um ein Wesentliches höher war, als der Output eines Beschichtungsversuches, war der Bedarf an einer größeren Anlage unmittelbar gegeben.

Im Rahmen dieser Dissertation soll es ermöglicht werden, nennenswerte Mengen von bis zu einem Liter Granulat zu beschichten, sowie tieferes Verständnis der PVD Granulatbeschichtung zu erlangen.

## **1.2. Was behandelt wird**

Nach einer theoretischen Einführung in die für diese Arbeit relevanten Themen, mit besonderem Schwerpunkt auf Schichtdickenmessung an Granulaten sowie einem Modell zur Vorhersage und Berechnung der gewünschten Schichtdicken, wird ein kurzer Überblick über alternative Methoden zur Granulat-Beschichtung gegeben. Der zeitintensive experimentelle Aufbau inklusive Teilautomatisierung wird intensiv behandelt und ein funktionierender praxisbezogener Beschichtungsrechner vorgestellt. Zu guter Letzt werden die Anlagencharakterisierung sowie eine Vielzahl experimenteller Resultate abgehandelt.

## **1.3. Was nicht behandelt wird**

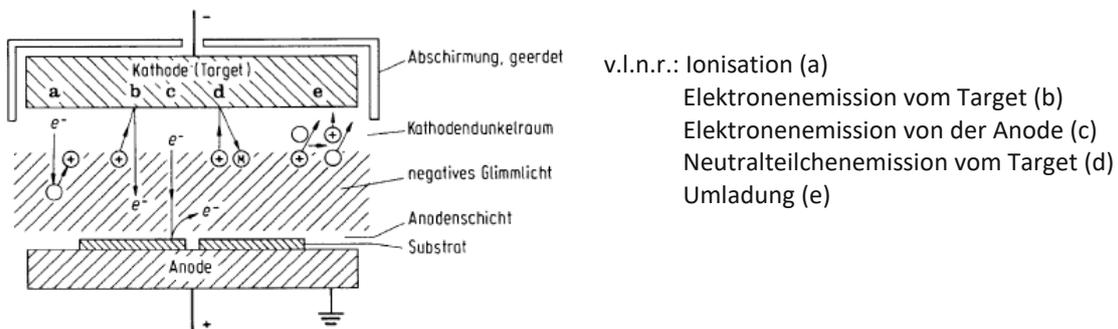
In diese Arbeit werden keine Folgeexperimente (z. B. Sintern oder abrasive Tests) mit beschichtetem Pulver sowie Auswirkungen der Beschichtung in konkreten Anwendungen diskutiert. Diverse Auftragsarbeiten zur Beschichtung von Diamanten, Mikroglaskugeln und Magnesium dotiertes Zirkonoxid und die Resultate mit den beschichteten Substraten können in der Literatur nachgelesen werden und werden in der Arbeit an den entsprechenden Stellen erwähnt.

## 2. Theorie

Die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Techniken sowie Analysemethoden werden in diesem Kapitel kurz erläutert. Teile davon wurden bereits in der Diplomarbeit des Autors [3] verwendet und nach Bedarf erweitert oder gekürzt und werden im Folgenden nicht explizit gekennzeichnet.

### 2.1. Sputtern

Beim Sputtern, auch Kathodenzerstäubung genannt, handelt es sich um ein Beschichtungsverfahren welches zu der Gruppe der PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) zählt und über eine physikalische Abscheidung aus der Gasphase funktioniert. Ausgangssituation ist ein Hochvakuum bei typischerweise  $p = 10^{-4}$  Pa, in welches ein Arbeitsgas (meist Argon, um die Wechselwirkungen zwischen Quelle, Substrat und Gas gering zu halten) bis zu einem Druck von  $p = 0,5$  bis 2 Pa eingelassen wird. Zwischen Anode und Kathode wird eine Spannung von 150 V bis 3 kV angelegt, was eine Beschleunigung der Elektronen in Richtung Anode verursacht und eine anomale Glimmentladung aufrecht erhält. Durch Stöße wird das Arbeitsgas positiv ionisiert und dieses wiederum zur negativen Kathode beschleunigt. Durch Impulsübertrag in Stoßkaskaden werden Atome aus der Kathode bzw. dem Target geschlagen und durch Impulsüberkehr auf das Substrat geschossen. Die Wechselwirkungen von Elektronen, Arbeitsgas, Kathode und Anode sind schematisch in **Abbildung 1** dargestellt.



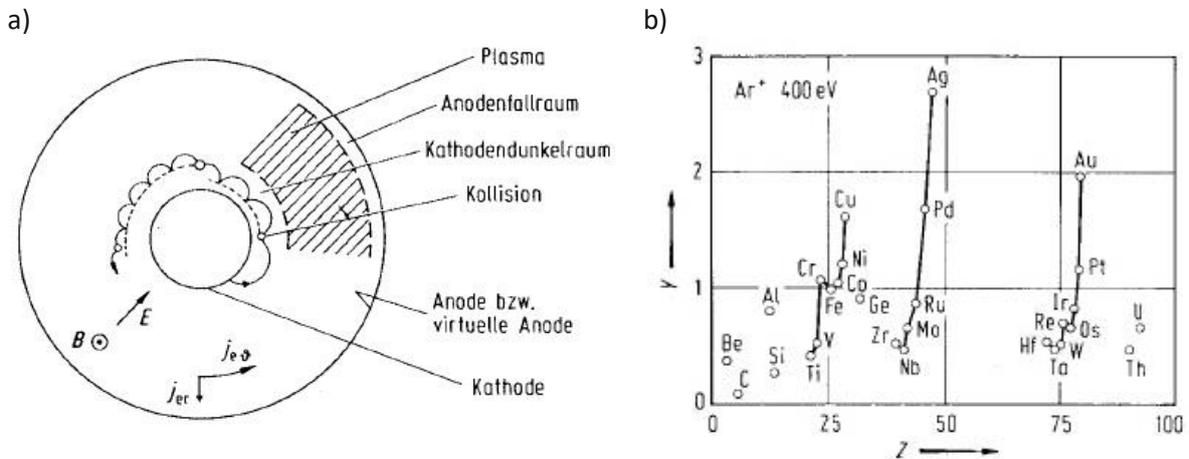
**Abbildung 1** Schematische Darstellung eines Sputterprozesses in Planargeometrie [4]

## 2.2. Magnetronsputtern

Beim Magnetronsputtern wird die Ionisationswahrscheinlichkeit des Arbeitsgases und somit die Plasmadichte erhöht, indem man knapp über dem Target eine Elektronenfallerzeugung erzeugt, also ein zum  $\vec{E}$ -Feld transversales  $\vec{B}$ -Feld anlegt. Durch die Lorentzkraft (Gleichung (1)) werden die geladenen Teilchen auf eine Zykloiden-Bahn gezwungen bei der eine schraubenförmige Bewegung um das  $\vec{B}$ -Feld mit einer Driftgeschwindigkeit überlagert wird [4].

$$\vec{F}_L = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B} \quad (1)$$

Die leichteren Elektronen bewegen sich in einem geschlossenen Ring, wodurch eine mehrmalige Ionisation möglich ist. Nach jedem Stoß mit einem Atom des Arbeitsgases wird eine neue Kreisbahn beschrieben, solange bis die Anode erreicht wird. Die Elektronenbewegung ist schematisch in **Abbildung 2a** dargestellt.



**Abbildung 2** Grafiken zum Thema Sputtern

- a) Schematische Bewegung des Elektrons unter Anwesenheit eines Magnetrons [4]  
 b) Sputterausbeute  $Y$  in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Targetmaterials [5]

Unter der Sputterausbeute, auch Sputteryield, versteht man die Anzahl der aus dem Targetmaterial gelösten Atome pro auftreffendem Ion. Sie ist neben dem Targetmaterial (**Abbildung 2b**) selbst im Wesentlichen abhängig von der Ionenmasse, Ionenenergie und Auftreffwinkel der Ionen und kann durch einen empirischen Ausdruck nach Matsunami [6] wie folgt dargestellt werden:

$$Y(E) = 0,42 \frac{\alpha^* Q K s_{el}(\epsilon)}{U_S(1 + 0,35 U_S s_{in}(\epsilon))} (1 - (E_{th}/E)^{1/2})^{2,8} \quad (2)$$

Wobei  $Y(E)$  der Sputteryield eines einfallenden Atoms mit den empirischen Werten  $E$  für die Energie des Ions,  $\alpha^*$ ,  $Q$  und  $E_{th}$  (Schwellwertenergie) ist und über Gleichung (3) beschrieben wird.  $U_S$  ist die Sublimationsenergie in eV und  $s_n(\epsilon)$  sowie  $s_e(\epsilon)$  sind elastische und inelastische Näherungen der Bremsfunktion gemäß dem Lindhard Modell [7] in Abhängigkeit der reduzierten Energie  $\epsilon$  welche wiederum durch Gleichung (4) ausgedrückt werden kann.

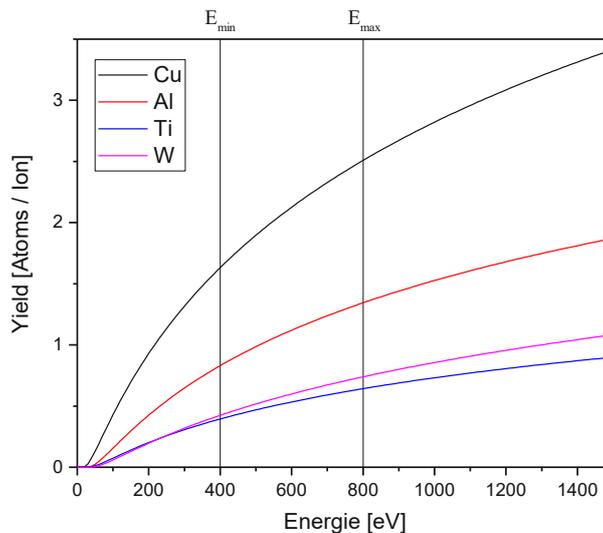
$$E_{th} = U_S \left( 1,9 + 3,8(M_{target}/M_{ion})^{-1} + 0,134(M_{target}/M_{ion})^{1,24} \right) \quad (3)$$

$M_{target}$ ,  $Z_{target}$  und  $M_{ion}$  sowie  $Z_{ion}$  sind jeweils die Masse und Kernladungszahl von Target und Ion.

Weiters gilt für  $\epsilon$  Gleichung (4).

$$\epsilon = \frac{0,03255}{Z_{ion}Z_{target} \left( Z_{ion}^{2/3} + Z_{target}^{2/3} \right)^{1/2}} \frac{M_{target}}{M_{target} + M_{ion}} E \quad (4)$$

Plottet man die Funktion des Yields in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Argonions in einem für unsere Anwendungen typischen Bereich so erhält man Graphen wie sie in **Abbildung 3** zu sehen sind [8]. Durch diverse Experimente ist bekannt, dass die Spannungswerte je nach Target und Leistung zwischen 400 und 800 V liegen. In diesem Bereich ist der Yield annähernd linear, was wiederum eine lineare Abhängigkeit der Beschichtungsrate von der Leistung zur Folge hat.



**Abbildung 3** Sputteryields verschiedener Materialien für ein Ar – Ion bei unterschiedlichen Energien [8]

### 2.2.1. Räumliche Verteilung der Dampfstromdichte

Neben dem Sputteryield hat auch die Verteilung der Dampfstromdichte, also der Massenstrom pro Raumwinkel, einen wesentlichen Einfluss auf die Rate. Ausgehend vom Kosinusetz ist die räumliche Verteilung der evaporierten Masse  $m$  nicht in alle Raumrichtungen gleich, sondern bevorzugt in Richtungen bei denen der Kosinus sein Maximum hat (Gleichung (5)) [9, 10].

$$dm = \frac{m}{\pi} \cos \varphi d\omega \quad (5)$$

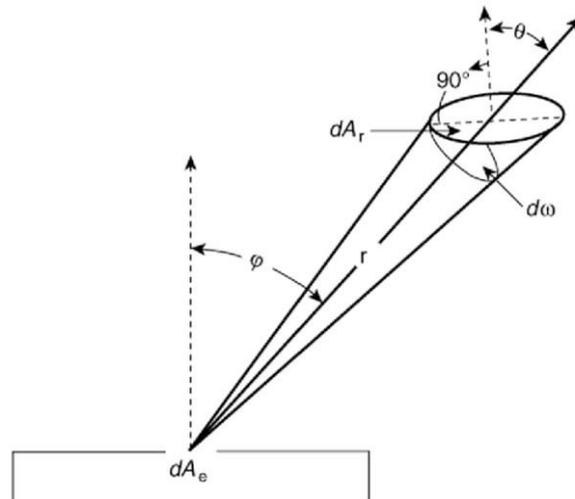
Der Raumwinkel  $d\omega$  ist hierbei nach Gleichung (6) über ein Flächenelement  $A_r$ , an dem der Dampfstrom ankommt, dem Einfallswinkel  $\theta$  und dem Abstandsquadrat  $r^2$  definiert.

$$d\omega = \frac{dA_r}{r^2} \cos \theta \quad (6)$$

Wird Gleichung (6) in (5) eingesetzt kann die Auftreffrate  $R$ , definiert als die auftreffende Masse auf einem Flächenelement, auf einem beliebigen Punkt auf dem Substrat mit Gleichung (7) berechnet werden.

$$R = \frac{dm}{dA_r} = \frac{m}{\pi r^2} \cos \varphi \cos \theta \quad (7)$$

Zur Veranschaulichung der Auftreffrate sowie den Orientierungen von Substrat und Target siehe **Abbildung 4**.



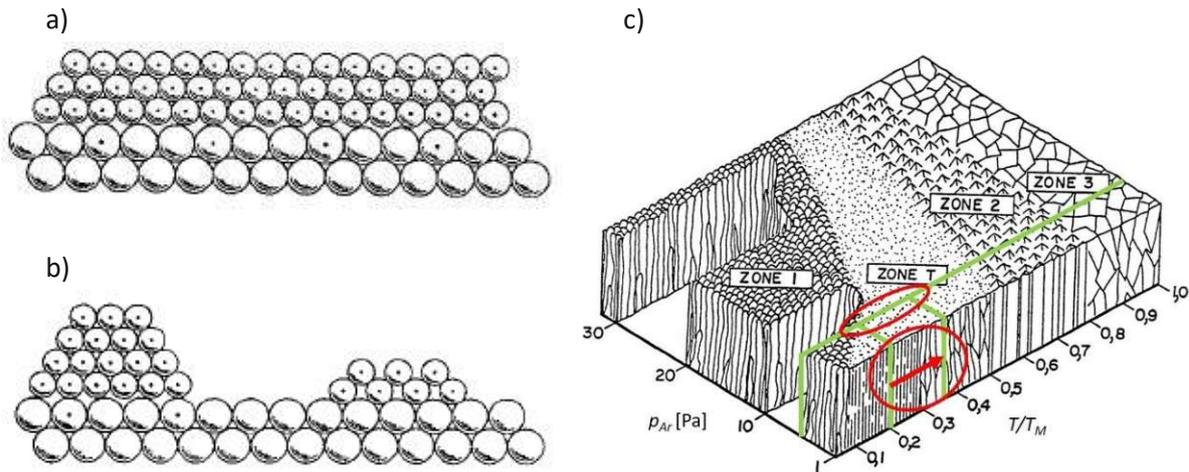
**Abbildung 4** Räumliche Verteilung des Dampfstroms [9]

Die Kernaussage der räumlichen Dampfstromverteilung lautet also, je größer die Distanz zwischen Target und Substrat, je dezentraler das Substrat platziert wird und je stärker die Neigung gegen den Dampfstrahl, desto geringer die Beschichtungsrate.

### 2.2.2. Schichtwachstum

Nach Frey [10] unterscheidet man in der Theorie zwischen dem Frank-van-der-Merwe-Wachstum, welches besagt, dass Schichten Monolage für Monolage aufwachsen (**Abbildung 5a**), und dem Volmer-Weber-Mechanismus, welcher von einem Wachstum über Tröpfchen ähnliche Keime ausgeht (**Abbildung 5b**). Zwischen diesen beiden Grenzfällen existiert eine Vielzahl von Übergangsformen, welche am ehesten der Realität entsprechen und unter der Überbezeichnung Stranski-Krastanov Wachstum zusammengefasst werden können [11].

Die Struktur von gesputterten Schichten wurde von J.A.Thornton in einem Strukturzonenmodell (SZM) abhängig von Argondruck und Substrattemperatur sowie Schmelztemperatur zusammengefasst [12]. Das Modell wurde für ausgewählte Metallschichten mit einer Schichtdicke von bis zu 25 µm konzipiert. In **Abbildung 5c** ist die erwartete Struktur einer Kupferschicht, abgeschieden mit den verwendeten Parametern, gekennzeichnet: Argondruck  $p_A = 0,4$  Pa, Substrattemperatur beginnend bei Raumtemperatur  $T = 298$  K bis zu einer maximalen Substrattemperatur, bedingt durch die Erwärmung während dem Beschichten, von etwa  $T = 473$  K; Schmelztemperatur von Kupfer  $T_M = 1358,15$  K (Schnittpunkt der grünen Linien in **Abbildung 5c**). Für reines Kupfer ist daher anfänglich eine dichte kolumnare Struktur und gegen Ende der Beschichtung eine etwas grobkörnigere Struktur zu erwarten (Übergangszone T zu Zone 2, **Abbildung 5c** – rot markiert mit Pfeil).



**Abbildung 5** Schichtwachstum und Strukturmodell

- a) Zweidimensionales Wachstum (Monolagen) [10]
- b) Dreidimensionales Wachstum (Inseln) [10]

c) Thorntonmodell – Struktur von Kupferschichten bei 0,4 Pa bei Raumtemperatur und 200°C- entspricht dem rot markierten Bereich [13]

In **Tabelle 1** sind die Schmelztemperaturen  $T_M$  sowie der temperaturabhängige Faktor  $T/T_M$  (homologe Temperatur) des Thorntonmodells für verschiedene metallische Elemente aufgelistet.

Z	$T_M$ [K]	$T/T_M$ (25°C)	$T/T_M$ (200°C)
Cu	1357,77	0,22	0,35
Al	933,47	0,32	0,51
Ag	1234,93	0,24	0,38
Ti	1941	0,15	0,24
W	3695	0,08	0,13
Mo	2896	0,10	0,16
Cr	2180	0,14	0,22
Bi	544,4	0,55	0,87

**Tabelle 1** Schmelztemperaturen und homologe Temperaturen der verwendeten Materialien [14]

Als Erweiterung des Thorntonmodells ist das 2010 von Anders [15] vorgestellte Strukturzonenmodell zu betrachten (**Abbildung 6**). Hierbei werden vor allem Schichtstrukturen beschrieben, die sich bei hohen Teilchenenergien bzw. Ionisation der Teilchen, wie z. B. beim Hochleistungsimpulsmagnetronspattern (engl.: High Power Impulse Magnetron Sputters, HIPIMS) oder dem Lichtbogenverdampfen (engl.: Cathodic Arc Evaporation), ergeben. Von Bedeutung ist dieses Modell für diese Arbeit, da ebenfalls Strukturen beschrieben werden können, die beim Anlegen einer Bias-Spannung am Substrat entstehen.

Die Temperatur-Achse ändert sich beim SZM nach Anders zu einer allgemeineren Temperatur  $T^*$ , welche sich aus der homologen Temperatur  $T_h$  und der Temperatur, die durch die potentielle Energie der auftreffenden Teilchen  $T_{pot}$  entsteht.

Statt der linearen Druck-Achse wird eine logarithmische Achse für die normalisierte Energie  $E^*$  verwendet. Diese berücksichtigt Versetzungseffekte und einen zusätzlichen Temperatureintrag der kinetischen Energie der auftreffenden ionisierten Teilchen.

Zusätzlich wird auf der bisher ungenutzten z-Achse die Schichtdicke  $t^*$  dargestellt, die den Einfluss durch Verdichtung, Sputtern oder gar einen Abtrag wie z. B. beim Ionenätzen berücksichtigt.

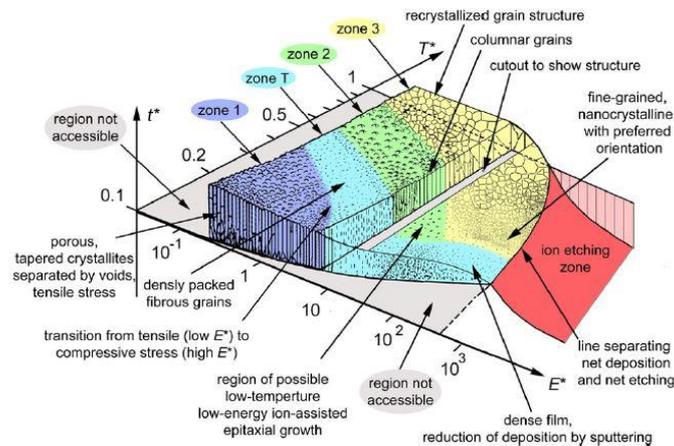


Abbildung 6 Strukturzonenmodell nach Anders [15]

Betrachtet man die unterschiedlichen Phasen des Schichtwachstums (**Abbildung 7**), so beginnt das eigentliche Schichtwachstum mit der Nukleation kritischer Keime auf der Oberfläche des Substrates. Weiter auf das Substrat auftreffende Partikel tragen zum Wachstum der Keime bei bis es zur Koaleszenz kommt, sich also große Inseln verbinden. Wenn die Koaleszenz durch weiteres Wachstum voranschreitet, bilden sich erst Kanäle und dann nur noch Löcher bis auch diese schlussendlich geschlossen werden und sich eine durchgängige Schicht am Substrat ausbildet.

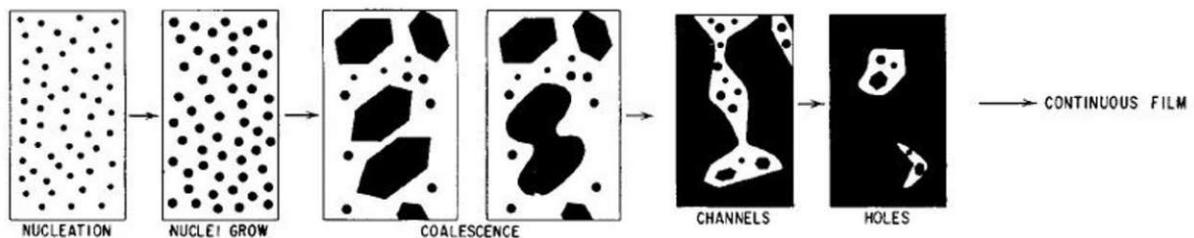
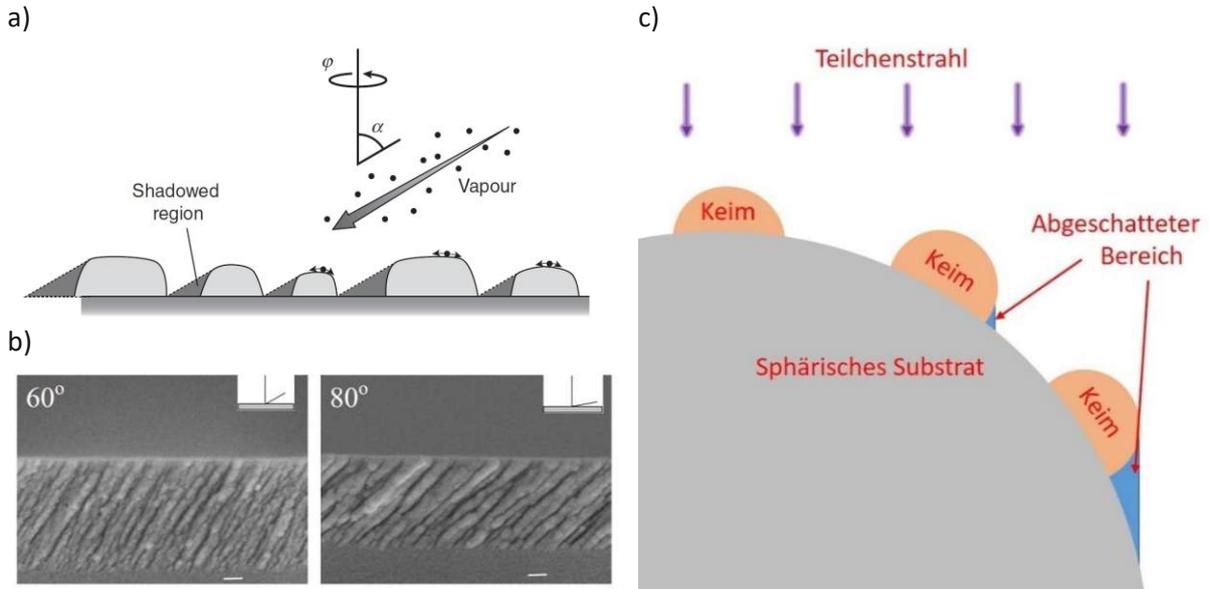


Abbildung 7 Schematische Darstellung der Phasen des Schichtwachstums [9]

### 2.2.2.1. Glancing Angle Deposition

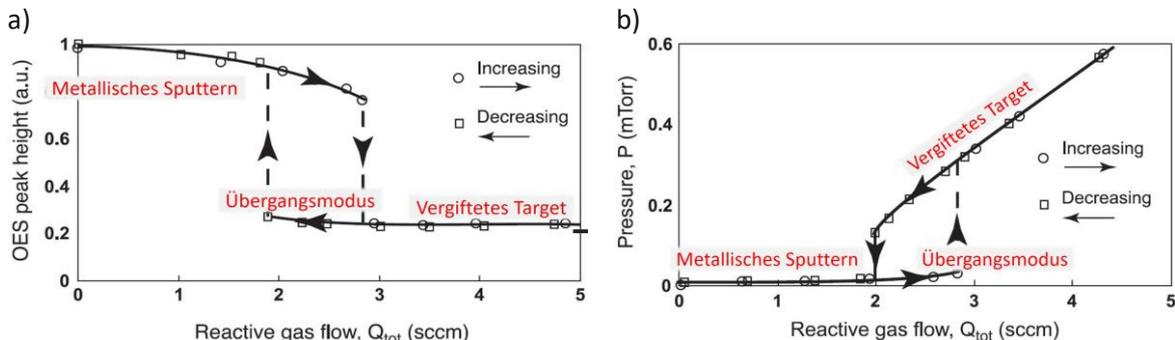
Steht die Sputterquelle in einem Winkel  $\alpha$  zum Substrat dann schatten die Keime der Schicht den Partikelstrom ab (**Abbildung 8a**) und es entsteht, je nach Winkel, eine kolumnare Struktur (**Abbildung 8b**) [16, 17]. Die so abgeschiedenen Schichten sind allgemein sehr porös [18, 19]. Betrachtet man ein ruhendes sphärisches Substrat, wie in **Abbildung 8c**, so würde ebenfalls eine selbst-abgeschattete Struktur entstehen welche nur auf der dem Teilchenstrahl zugewandten Seite abgeschieden wird. Wird das granulare Substrat permanent durchmischt steht die gesamte Oberfläche, wenn auch immer nur kurz, normal auf den Teilchenstrahl. Eine GLAD-ähnliche Schicht wird daher nicht für Granulate mit der in dieser Arbeit vorgestellten Beschichtungsmethode erwartet.



**Abbildung 8** a) Schematische Darstellung der Glancing Angle Deposition (GLAD) [16]  
 b) Schichtstruktur mit GLAD-Verfahren abgeschieden – Planares Substrat [17]  
 c) Skizze von Beschichtung von sphärischem Substrat im statischen Fall

### 2.2.3. Reaktives Sputtern

Um dünne Schichten nicht nur in ihrer rein metallischen Form, sondern auch oxidisch, nitridisch usw. abscheiden zu können, kann man dem inerten Arbeitsgas beim Sputtern noch ein Reaktivgas beigemengen. Da die Beschichtungsrate stark abhängig vom Targetmaterial und damit auch von der Menge des beigemengten Gases ist, liegt das Hauptaugenmerk auf der Prozessgassteuerung um maximale Abscheideraten und gleichzeitig stöchiometrische Schichtzusammensetzungen abscheiden zu können. Wird zu wenig Reaktivgas beigemengt, bleibt das Target bei hohen Beschichtungsraten im metallischen Modus. Man erhält aber eine unterstöchiometrische Schicht. Wird zu viel Reaktivgas beigemengt, vergiftet das Target, was die Rate drastisch reduziert. Man erhält aber stöchiometrische Schichten. Nach Berg und Nyberg [20] wird der Reaktivgasstrom auf die Anteile am Target, Substrat sowie den Gasstrom zur Pumpe unterteilt. Der Bedarf an Reaktivgas an Target und Substrat ist hierbei hauptsächlich von der Abtragsrate und den damit zusammenhängenden Prozessparametern, wie zum Beispiel der Leistung, abhängig und kann über eine charakteristische Hysterese bestimmt werden.



**Abbildung 9** Grafiken zum Thema Reaktivsputtern; abgeändert aus [20]  
 a) Typische Hysterese beim Reaktivgassputtern der Erosionsrate über dem Reaktivgasfluss  
 b) Typische Hysterese beim Reaktivgassputtern des Drucks über dem Reaktivgasfluss

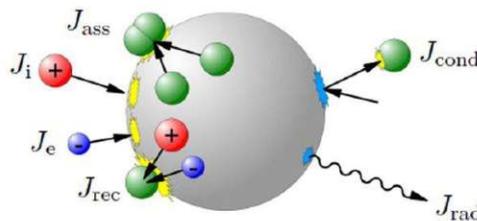
Wie in **Abbildung 9a** abzulesen ist die Sputterraterate, gemessen mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES), beim metallischen Sputtern bei Weitem am höchsten. Durch Erhöhen des Reaktivgasanteils im Prozess erreicht man den Übergangsmodus, bei dem ab einem gewissen Punkt lawinenartig in den vergifteten Modus gewechselt wird, bei dem die Rate um ein vielfaches geringer ist. Will man zurück in den metallischen Modus, so muss der Reaktivgasfluss deutlich unter den Arbeitspunkt vom Wechsel des metallischen in den vergifteten Modus beim Erhöhen des Gasflusses geregelt werden [21].

Beim totalen Druck im Rezipienten, zu sehen in **Abbildung 9b**, zeigt sich ein ähnliches Verhalten, wie bei der Rate. Hier wird das Reaktivgas am Substrat bis zu einem Maximum verbraucht, bei dem das Target ebenfalls schlagartig in den vergifteten Modus wechselt. Ab diesem Punkt steigt der Druck linear an. Wird der Reaktivgasanteil wieder gesenkt, so muss auch der Arbeitsgasdruck wieder geregelt werden um deutlich unter dem Punkt des Anstieges zu liegen [21].

### 2.3. Komplexes Plasma

Da in dieser Arbeit Partikel beschichtet werden, welche in Kontakt mit dem Plasma kommen könnten, können Wechselwirkungen des Plasmas mit den Partikeln nicht ausgeschlossen werden. Die Durchmesser der verwendeten Partikel liegen in der Größenordnung von Nano- bis Millimeter, welche, eingebracht in ein Plasma, ein komplexes oder staubiges Plasma definieren [22]. Die schnellen Elektronen im Plasma kollidieren mit den Partikeln und laden diese dabei negativ auf. Typischerweise werden die Staubkörner mit einigen tausend Elementarladungen geladen und beeinflussen daher die makroskopische Quasineutralität. Staubige Plasmen kommen im Weltall in Form von Planetenringen [23] vor, können aber auch künstlich in Laborumgebungen erzeugt werden, indem gezielt Partikel in ein Plasma eingebracht werden [24]. Staubige Plasmen wurden ursprünglich häufig wegen der störenden Einflüsse in der Halbleitertechnik untersucht [25]. Weitere Bereiche, in denen komplexe Plasmen von Interesse sind, sind die Plasmachemie, Nanotechnologie und die Fusionsforschung [26] sowie die Partikelbeschichtung in Hochfrequenz (RF) bzw. DC-Plasmen [27, 28, 29]. Unter einer Vielzahl an Kräften, welche auf die Partikel wirken [30, 31], wirken die Gravitationskraft und die Coloumbkraft am stärksten.

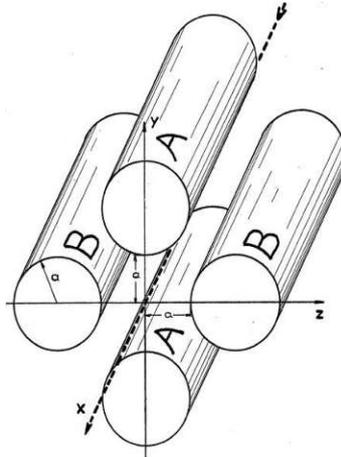
Wird ein Partikel in ein Plasma eingebracht, wird es abhängig von der Leistung des Plasmas aufgeheizt. In der Literatur wird nach Maurer [32] oder Swinkels [33] hierbei zwischen den ankommenden und abgehenden Energieflussdichten unterschieden, als  $J_{in}$  bzw.  $J_{out}$  bezeichnet.  $J_{in}$  setzt sich aus Einträgen der kinetischen Energie von Elektronen  $J_e$  und Ionen  $J_i$  sowie der Rekombination von Ladungsträgern  $J_{rec}$  und dissoziierten Molekülen  $J_{ass}$  zusammen.  $J_e$  berücksichtigt die Strahlung  $J_{rad}$  und Wärmeleitung mit den Gasatomen  $J_{cond}$ . Schematisch sind diese Vorgänge in **Abbildung 10** zu sehen.



**Abbildung 10** Schematische Darstellung der Wechselwirkungen des Plasmas mit einem Partikel [32]

## 2.4. Quadrupol Massenspektrometer

Für die Analyse der Partialdrücke im Rezipienten kommt in dieser Arbeit ein Quadrupol Massenspektrometer (QMS) nach dem Prinzip von Paul [34] zum Einsatz. Hierbei werden die einzelnen Komponenten des Gasgemisches, wie Atome oder Moleküle, beim Eintritt in das Quadrupol mit einem Filament ionisiert. Die ionisierten Gasbestandteile werden dann durch ein Wechselfeld, erzeugt mit symmetrisch um den Koordinatenursprung angeordneten Elektroden (**Abbildung 11**), geschickt.



**Abbildung 11** Elektrodenanordnung in einem Quadrupol, Ionenflugrichtung entlang der x-Achse [34]

Die Amplitude, Frequenz und/oder Schwingungsform des Wechselfeldes zwischen den Elektroden wird so verändert, dass jeweils nur Ionen mit einem bestimmten Ladung-Masse-Verhältnis  $\frac{q}{m}$  den Detektor erreichen. Das Ion wird in einem Teil der Periode zum Symmetriezentrum hingezogen, im anderen Teil der Periode fortgezogen. Sind diese wirkenden Kräfte gleich groß, so spricht man vom stabilen Bereich. Ionen, die diesem Verhältnis bei zugehörigem Feld nicht entsprechen, werden mit fortschreitendem Durchlauf des QMS an den Elektroden oder baulichen Begrenzungen auftreten. Hier spricht man vom instabilen Bereich. Ändert man die Frequenz oder Amplitude der Wechselspannung, so verschiebt sich der stabile Bereich und damit auch der detektierte Ionenstrom, welcher proportional zum Partialdruck der entsprechenden Spezies ist.

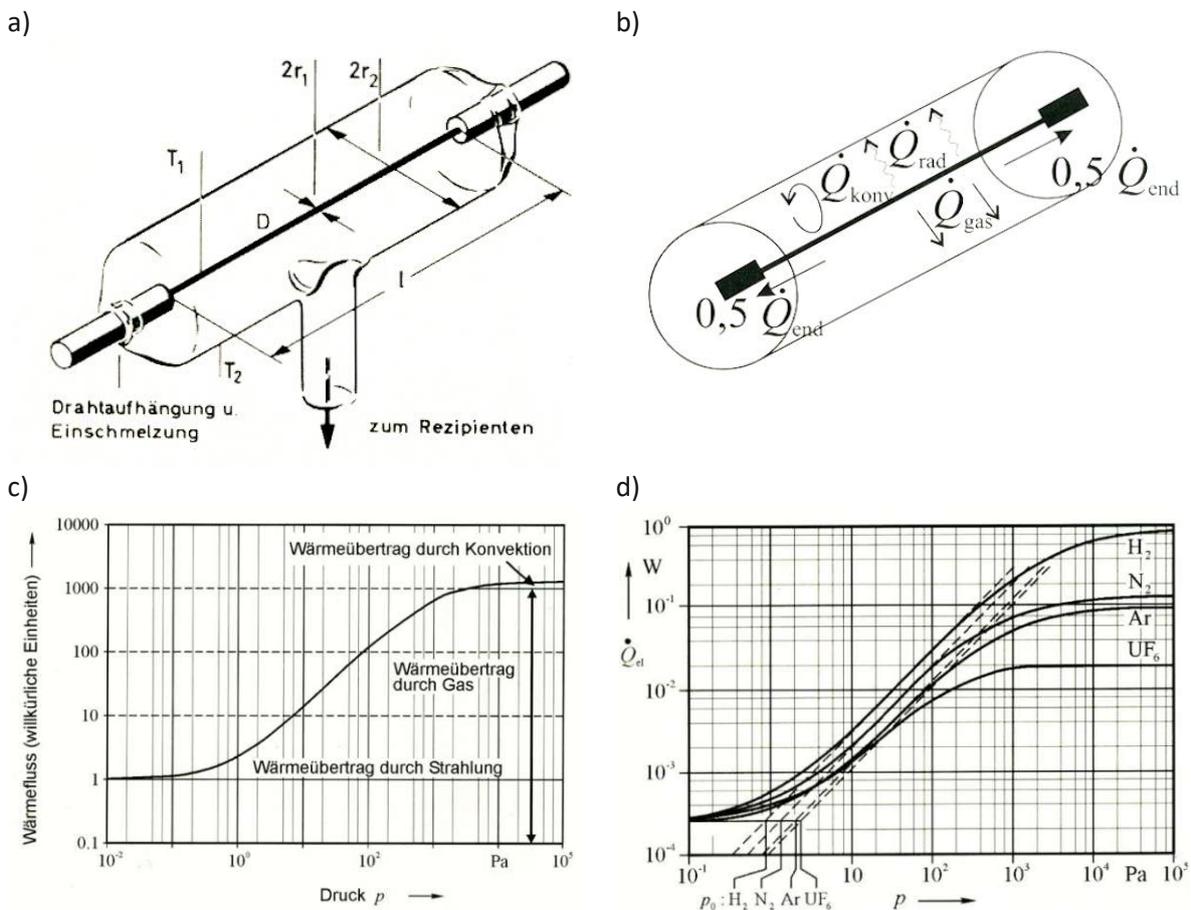
## 2.5. Druckmessung

Neben den hier vorgestellten Möglichkeiten der Druckmessung, welche für diese Arbeit relevant sind, existiert eine Vielzahl an Alternativen. Grob kann hierbei in die zu messenden Druckbereiche Grob-, Fein-, Hoch- und Ultrahochvakuum unterteilt werden.

### 2.5.1. Wärmeleitungsvakuummeter

Ein Wärmeleitungsvakuummeter, auch Pirani-Messzelle genannt, macht sich die Eigenschaft der Wärmeleitung von Gasen, in Abhängigkeit vom Druck, zu Nutze. Der Einsatzbereich ist hierbei auf das Grob- und Feinvakuum beschränkt. Der relativ einfache Aufbau besteht aus einem Heizdraht, welcher

in ein zylindrisches Rohr axial eingebracht wird und von dem zu messenden Gas umgeben ist (**Abbildung 12a**). Wird der Draht mit Durchmesser  $D$  erwärmt, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen zugeführter elektrischer Leistung und abgeführter Wärmeleistung ein. Die abgeführte Wärmeleistung setzt sich dabei, wie in **Abbildung 12b** zu sehen, aus der Wärmeleitung des Gases  $\dot{Q}_{gas}$ , der über die Drahtenden abgeführten Wärme  $\dot{Q}_{end}$ , der Wärmestrahlung  $\dot{Q}_{rad}$  sowie der Konvektion beim Druck über 1 kPa  $\dot{Q}_{konv}$ . Die Terme  $\dot{Q}_{end}$ ,  $\dot{Q}_{rad}$  sowie  $\dot{Q}_{konv}$  sind Störeffekte, welche den Arbeitsbereich der Messzelle auf den linearen Bereich von Druck zu Wärmefluss beschränken, wie in **Abbildung 12c** zu sehen ist. In **Abbildung 12d** ist zu sehen, dass der Wärmefluss nicht nur vom Druck, sondern auch von der Gasart abhängig ist. Der lineare Messbereich der Zelle ist durch die strichlierten Linien dargestellt [35].



**Abbildung 12** Auszüge aus [35]

- a) Aufbau eines Wärmeleitvakuummeters
- b) Wärmeflüsse in einem Wärmeleitvakuummeter
- c) Wärmeleitung in Abhängigkeit vom Druck
- d) Wärmeleitung in Abhängigkeit der Gasart

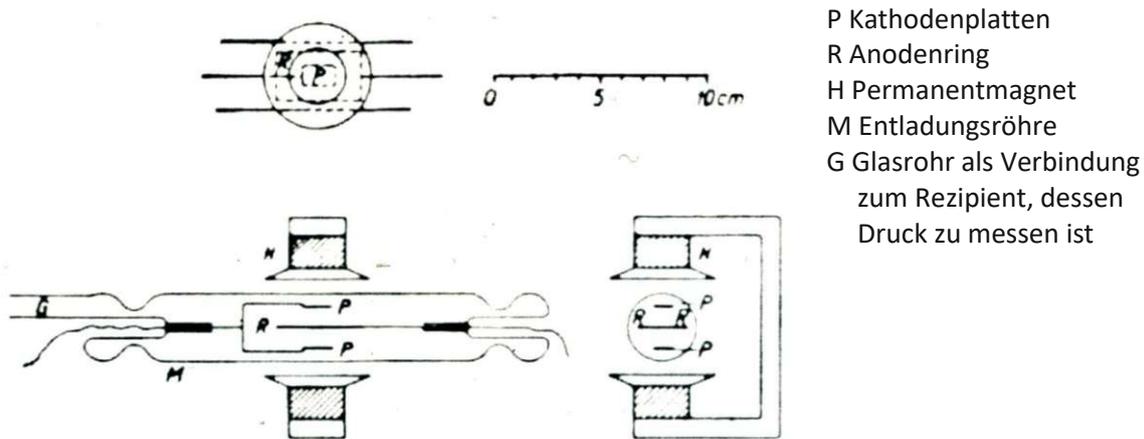
## 2.5.2. Ionisationsvakuummeter

Das Ionisationsvakuummeter, zum ersten Mal von Penning [36] vorgeschlagen, basiert auf der Messung der Teilchenzahldichte, welche zu einer elektrischen Größe, entweder ein Ionenstrom oder ein Gasentladungsstrom, proportional und für die Messung des Hoch und Ultrahochvakuums geeignet ist.

Im Fall einer Ionenstrommessung wird das zu messende Gas von Elektronen aus einer Emissionskathode über Stöße ionisiert. Die erzeugten, positiven Ionen treffen auf der Anode auf, wo sie einen messbaren Ionenstrom generieren, welcher proportional zur Gasdichte ist.

Handelt es sich um ein Ionisationsvakuummeter, welches einen Gasentladungsstrom misst, so wird zwischen Kathode und Anode eine Gasentladung gezündet. Der in weiterer Folge messbare Gasentladungsstrom ist druckabhängig. Um auch bei geringen Drücken eine Gasentladung aufrecht zu erhalten, werden gekreuzte elektromagnetische Felder verwendet um die Ionisationswahrscheinlichkeit zu erhöhen, ähnlich wie beim Magnetronspütern [35].

Die historische Penning-Messröhre ist in **Abbildung 13** zu sehen.



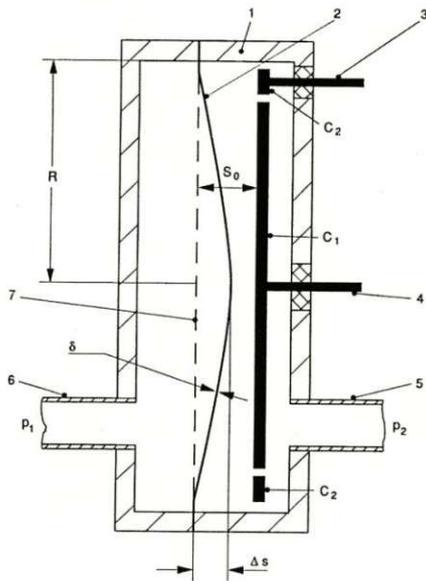
**Abbildung 13** Ursprünglicher Entwurf eines Ionisationsvakuummeters nach Penning [36]

### 2.5.3. Kapazitätsvakuummeter

Bei einem Kapazitätsvakuummeter, auch Baratron genannt, handelt es sich im Wesentlichen um einen Plattenkondensator mit veränderlichem Abstand zwischen den Elektroden. Es kann in Druckbereichen von Grob- bis Hochvakuum eingesetzt werden. Eine Membran ist hierbei eine der Elektroden des Kondensators welche sich in Abhängigkeit vom Druck biegt. Man unterscheidet hier zwei Ausführungsformen: variabler oder fester Referenzdruck. In **Abbildung 14** sieht man unter Punkt 7 die Membran in nicht ausgelenktem Zustand, also wenn der Druck  $p_1$  auf der Messseite geringer ist als auf der Referenzseite mit dem Druck  $p_2$ . Die Kapazität verändert sich bei einem Plattenkondensator abhängig vom Abstand der Elektroden wie in Gleichung (8) dargestellt und somit auch die Spannung, welche wiederum messbar ist [35]. Die Kapazität wird hierbei über einen Schwingkreis gemessen. Bei unterschiedlichen Abständen des Kondensators wird die Charakteristik des Schwingkreises geändert und es kann auf den Druck rückgeschlossen werden.

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \tag{8}$$

Der wesentliche Vorteil eines Baratrons im Vergleich zu einer Pirani oder Penning Messzelle ist die Gasartunabhängigkeit.



- 1 Gehäuse
- 2 Membran
- 3 Durchführung zum Kondensatorring c2
- 4 Durchführung zum Kondensatorring c1
- 5 Gaseinlass (Referenzdruck p2)
- 6 Anschluss zum Vakuumbehälter mit dem zu messenden Druck p1
- 7 Membran in Nulllage ( $p_1 = p_2$ )
- $\delta$  Membrandicke
- $\Delta s$  Auslenkung der Membran
- $S_0$  Abstand Membran zu Kondensatorplatte c1

**Abbildung 14** Querschnitt einer Baratron-Messzelle [35]

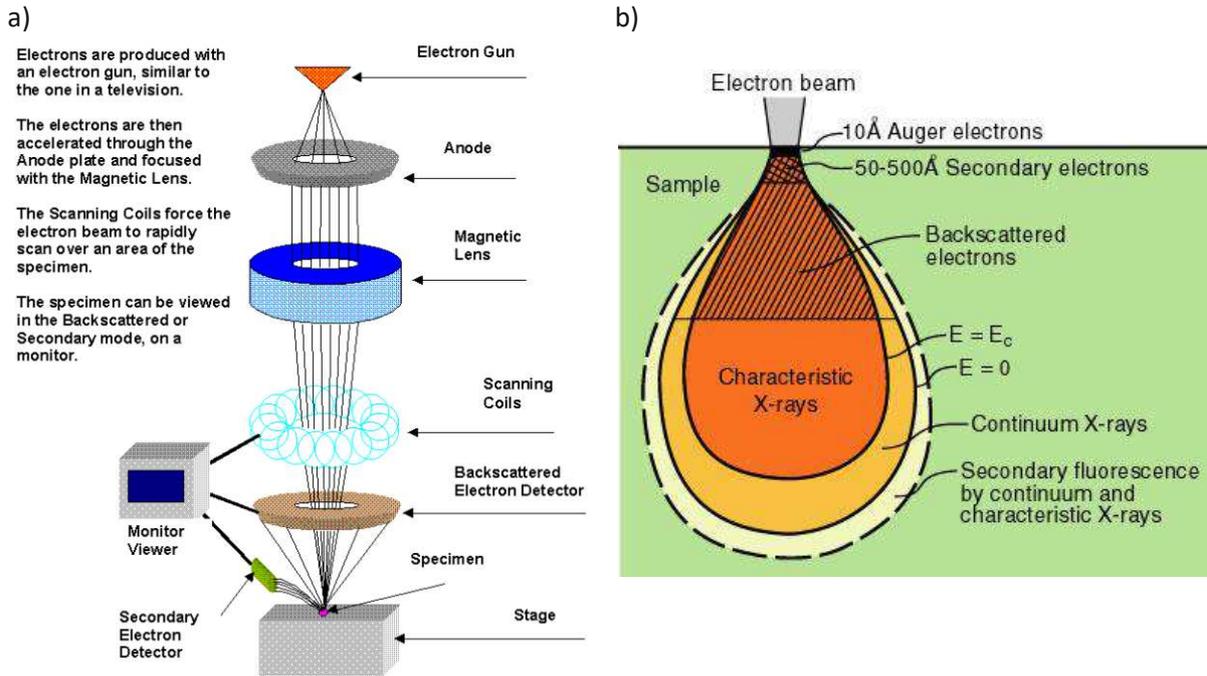
## 2.6. Rasterelektronenmikroskop – REM

Beim Rasterelektronenmikroskop (engl.: Scanning Electron Microscope SEM) wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Oberfläche gerastert.

Bei dieser Dissertation wurde das „FEI Quanta 200 FEG“ benutzt, welches als Elektronenquelle eine Feldemissionsspitze verwendet. Hierbei handelt es sich um eine feine Wolframspitze, welche bei einer angelegten Hochspannung Elektronen emittiert. Diese Elektronen werden durch eine Potentialdifferenz beschleunigt und von mehreren magnetischen Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert. Der fokussierte Strahl wird über die Oberfläche gerastert und die Elektronen wechselwirken hierbei mit der Probe. Im Material bildet der Elektronenstrahl eine Anregungsbirne aus (**Abbildung 15b**). Neben dem bei dieser Arbeit verwendeten Sekundärelektronendetektor existieren noch andere Detektoren, wie z. B. der BSE-Detektor (Backscattered Electron Detector). Beim Sekundärelektronendetektor werden die Elektronen, welche bei der Wechselwirkung zwischen Strahl und Probe aus der Probe geschlagen werden, abgesaugt. Je nach Anzahl der Elektronen, die am Detektor auftreffen, wird die Intensität Pixel für Pixel in verschiedenen Graustufen als Bild am Rechner dargestellt.

Da das Gerät im Vakuum operiert, ist somit auch eine vakuumtaugliche Probe erforderlich. Weiters muss die Probe elektrisch leitend sein. Sollte das nicht der Fall sein, besteht die Möglichkeit, eine dünne leitfähige Schicht auf die Probe aufzusputtern.

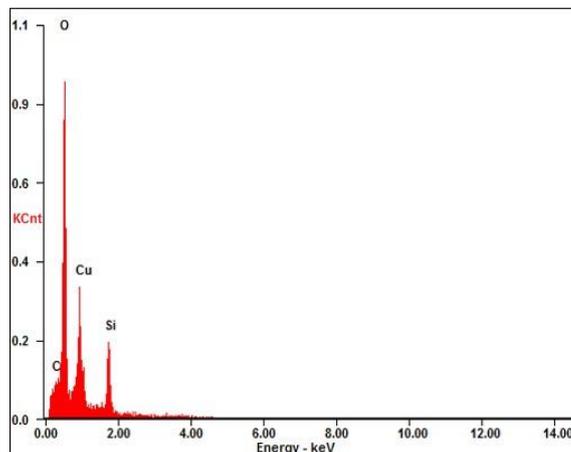
In **Abbildung 15a** ist schematisch ein Querschnitt eines Rasterelektronenmikroskops gezeigt.



**Abbildung 15** a) Schematische Darstellung eines SEM [37]  
 b) Anregungsbirne des Elektronenstrahls [37]

### 2.6.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX

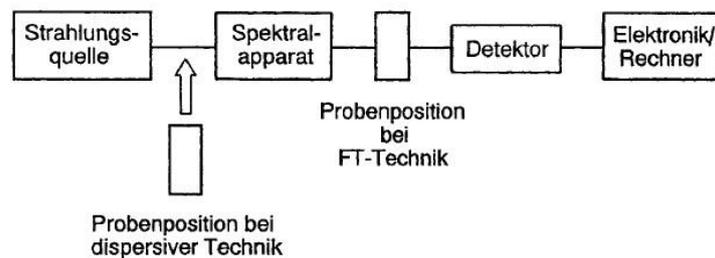
Die chemischen Analysen, welche an der TU Wien für diese Arbeit durchgeführt wurden, sind mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie am SEM erstellt worden. Schlägt ein Elektron des Elektronenstrahls ein kernnahes Elektron aus der Probe, so wird die freiwerdende Position von einem Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants mit charakteristischer Energie freigesetzt. Jedes Element hat eine für sich charakteristische Röntgenstrahlung und kann somit eindeutig zugeordnet werden. Die Röntgenstrahlung kommt je nach Eindringtiefe der Anregungsbirne aus einem oberflächennahen Bereich (**Abbildung 15b**). Die Röntgenquanten werden mit einem Siliziumdetektor gemessen und abhängig von ihrer Energie gezählt. Somit kommt ein typisches EDX-Spektrum zustande, bei dem die Counts per Second über der Energie aufgetragen werden (**Abbildung 16**). Über das Verhältnis der Peakhöhen zueinander kann eine Aussage über die chemische Zusammensetzung der Probe getroffen werden.



**Abbildung 16** Typisches Spektrum einer EDX-Messung am Beispiel der Probe SB-Cu-26

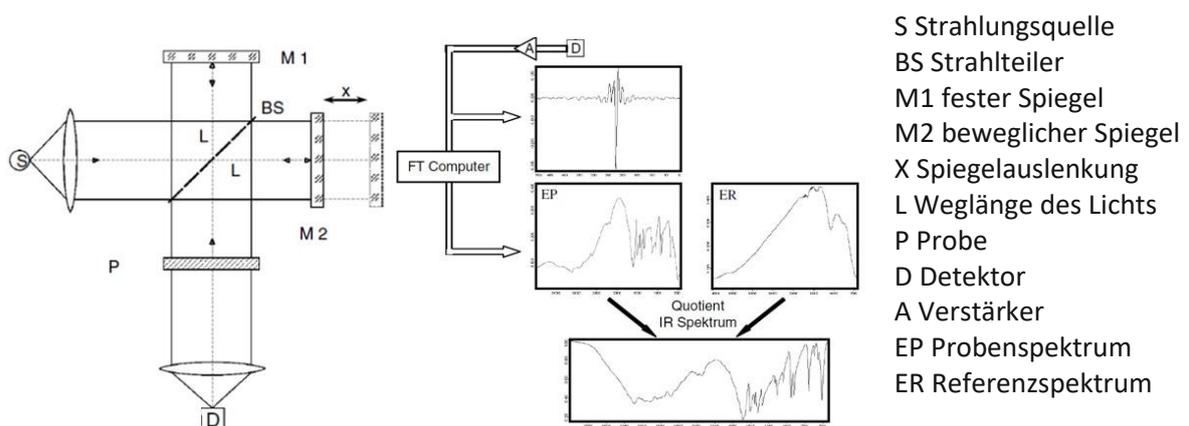
## 2.7. Infrarotspektroskopie

Um die Transmissivität bzw. Reflektivität zu untersuchen, kommt die Infrarotspektroskopie zum Einsatz. Hierbei wird eine Probe mit Licht im infraroten Spektrum, also Wellenlängen von etwa 800 nm bis 1 mm, bestrahlt und der reflektierte oder transmittierte Anteil mit einem Detektor gemessen. Es werden Informationen zur Substanzidentifizierung durch Spektrenvergleich oder zur quantitativen Analyse geliefert [38, 39]. Man unterscheidet zwischen nicht-dispersiven IR-Spektrometern (keine variable Wellenlängenselektion), dispersiven Geräten und Fourier-Transform-Spektrometern (FTIR), wobei die Messungen in dieser Arbeit mit einem FTIR gemacht wurden, welches ein wesentlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis bietet, da das gesamte Spektrum gleichzeitig gemessen wird und nicht einzelne Wellenlängen mit wenig Intensität. Ein schematischer Aufbau ist in **Abbildung 17** gezeigt und besteht allgemein aus einer Strahlungsquelle, einem spektralen Apparat, der Probe, dem Detektor und einem Rechner zur Aufbereitung der Messdaten.



**Abbildung 17** Schematischer Aufbau eines Infrarotspektrometers [38]

Bei einem FTIR ist der spektrale Apparat meist als Michelson-Interferometer ausgeführt. Mit dem verschiebbaren Spiegel und den damit verbundenen veränderlichen Laufwegen des Lichts wird durch konstruktive bzw. destruktive Interferenz das Interferogramm gebildet. Das am Detektor, mit und ohne Probe, gemessene Interferogramm wird durch eine Fourier-Transformation am Rechner zu einem Spektrum umgerechnet, wobei der Quotient aus Proben- und Referenzspektrum schlussendlich einem dispersiv gemessenen Spektrum entspricht (**Abbildung 18**).



**Abbildung 18** Michelson-Interferometer mit Fourier Transformation FT. Aus dem Interferogramm werden mittels FT die Einkanalspektren errechnet (EP und ER) und das IR-Spektrum gebildet [38]

## 3. Schichtdickenmessung und Berechnung

Die Bestimmung der Schichtdicken auf Granulaten erweist sich in der Praxis als nicht triviale Aufgabe. Die an der TU Wien verwendeten Methoden sollen im Folgenden beschrieben werden.

### 3.1. Profilometer

Beim Profilometer handelt es sich um ein Messverfahren, mit welchem man ein zweidimensionales Oberflächenprofil erstellen kann. Hierfür wird eine harte Spitze mit konstanter Geschwindigkeit über die zu messende Oberfläche geführt und ihre Auslenkung mittels Elektronik für die Verarbeitung am Rechner aufbereitet. Die so erlangte Information wird als Linienprofil dargestellt. Besitzt die Probe eine Kante, also einen Übergang von Schicht zu Substrat, kann die Schichtdicke an dieser Kante ermittelt werden. Die abgeschiedene Schicht muss bei diesem Messverfahren hinreichend hart sein, um der mechanischen Belastung durch die Spitze standhalten zu können. Das hier verwendete Profilometer war ein „Taylor Hobson – Surtronic 3+“. Es können ausschließlich Schichten auf annähernd planen Oberflächen gemessen werden. Die Methode ist somit nur bei der Ratenbestimmung anwendbar.

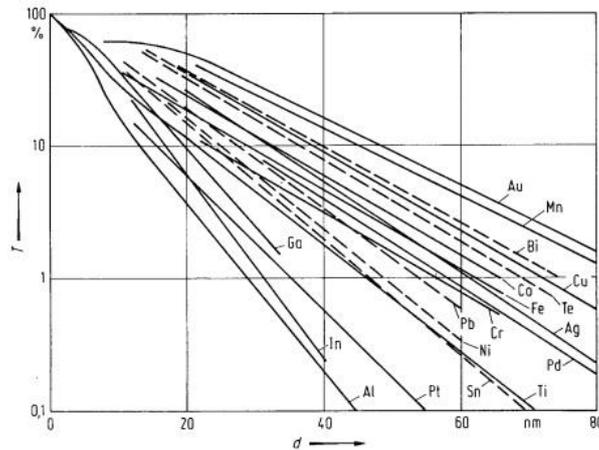
### 3.2. Optische Schichtdickenmessung

Die optische Schichtdickenmessung basiert auf dem Lambert-Beerschen Gesetz [40], welches die Abschwächung der Intensität  $I$  eines einfallenden Lichtstrahls mit Intensität  $I_0$  durch ein Medium mit Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und Dicke  $d$  beschreibt (Gleichung (9)).

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (9)$$

Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Messverfahrens ist somit ein transparentes Substrat sowie Schicht. Der Absorptionskoeffizient ist für bestimmte Materialien in Abhängigkeit der Wellenlänge bekannt (**Abbildung 19**) und somit lässt sich, durch das Messen der Intensitäten, die Schichtdicke wie in Gleichung (10) berechnen. Die Transmission ist hierbei mit  $T = I / I_0$  definiert.

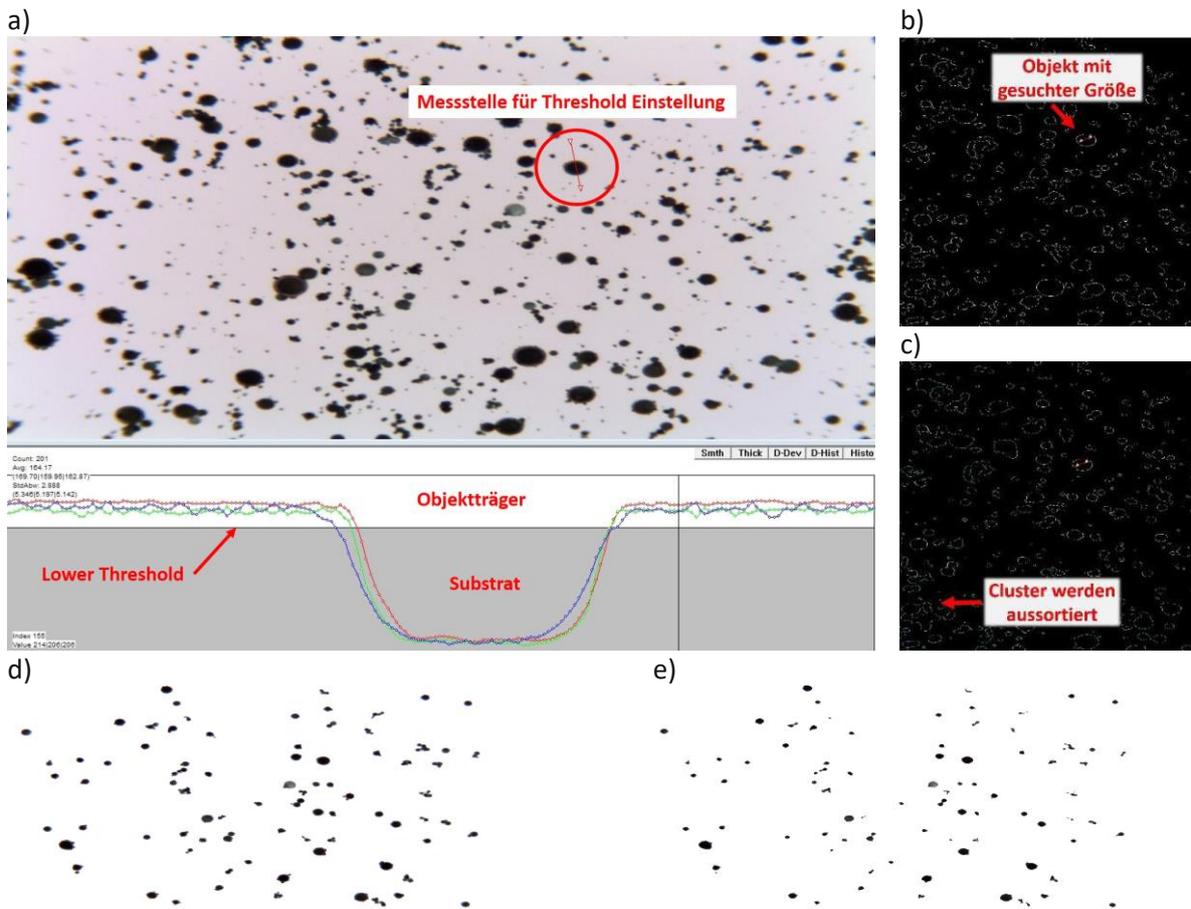
$$d = -\frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{\alpha} = -\frac{\ln(T)}{\alpha} \quad (10)$$



**Abbildung 19** Transmission in Abhängigkeit der Schichtdicke bei  $\lambda = 550 \text{ nm}$  [41]

Um die Berechnung der Schichtdicke durchführen zu können, muss ein Bild aufgenommen werden, welches neben dem beschichteten Bereich für die Intensität  $I$  auch einen unbeschichteten Bereich für die Messung der vollen Intensität  $I_0$  aufweist. Für großflächig beschichtete Substrate mit bekanntem Schichtmaterial kann nun für jedes Pixel die Berechnung der Schichtdicke mit Gleichung (10) erfolgen. Granulare Materialien erfordern hingegen zusätzliche Schritte, um das Bild geeignet aufzubereiten. Die Software „DiamondView“ von Harald Mahr [42] kombiniert mehrere notwendige Methoden benutzerfreundlich und erledigt die im Folgenden aufgezählten Schritte als Vorbereitung für die Auswertung:

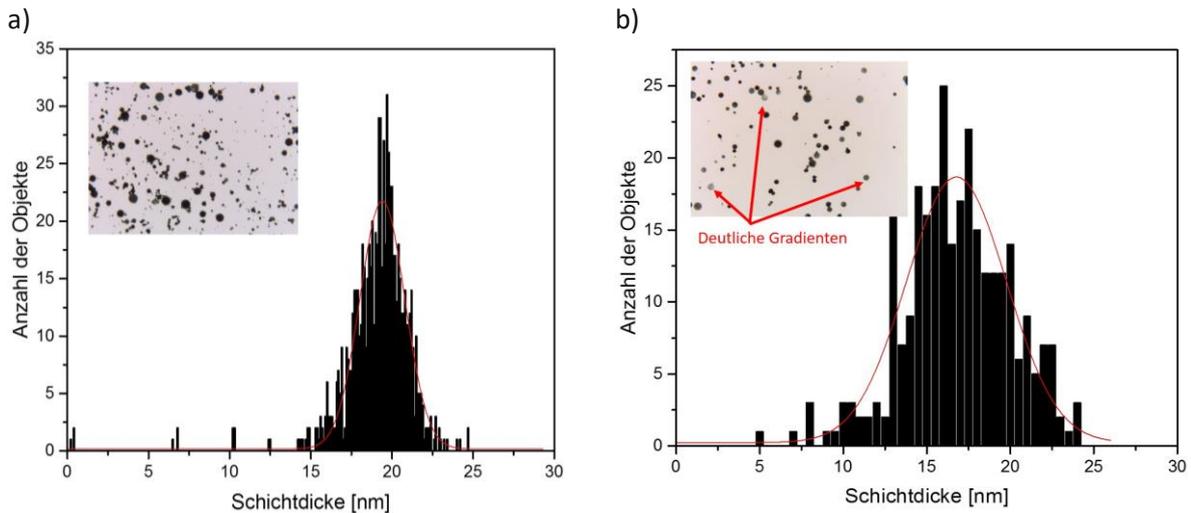
- **Schwellwert setzen:** Bei Ausreichend Kontrast zwischen Korn und Hintergrund werden die Objekte freigestellt und die Kanten detektiert. Der „Lower Threshold“ wird hier wie in **Abbildung 20a** gesetzt um zwischen Objektträger und Substrat zu trennen.
- **Kanten Erkennung:** Die detektierten Kanten werden als weiße Kontur dargestellt (**Abbildung 20b**).
- **Objekt Erkennung:** Objekte werden nach einer gewünschten Größe sortiert. Diese sind an der blauen Kontur zu erkennen (**Abbildung 20c**). Somit wird verhindert, dass zusammenhängende Cluster (größer als das gesuchte Objekt) sowie Verunreinigungen (kleiner als das gesuchte Objekt) in der Auswertung berücksichtigt werden.
- **Objekt Freistellung:** Objekte mit der ausgewählten Größe werden freigestellt, Cluster sollten weitgehend entfernt sein. Vereinzelt sind kleine Objekte an einem Großen angeheftet, welche jedoch im nächsten Schritt entfernt werden (**Abbildung 20d**).
- **Rand Entfernung:** Abschließend wird noch ein Rand mit etwa 25% des Durchmessers der freigestellten Objekte entfernt, um bei der Berechnung nur annähernd planparallele Flächen zu berücksichtigen (**Abbildung 20e**). Im Randbereich erscheint die Schichtdicke aufgrund der Kugelgeometrie um etwa das 1,2 bis 4,5-fache größer, wie in der Arbeit von Smolle gezeigt wurde [43].



**Abbildung 20** Arbeitsschritte zur optischen Schichtdickenbestimmung im Programm „DiamondView“  
a) Objekterkennung mittels Threshold b) Kantendetektion c) ObjektgröÙenselektion  
d) Objekt Freistellung e) Rand Entfernung

Mit dem nun vorliegenden Bild kann die Schichtdicke berechnet werden. DiamondView erlaubt hierbei sowohl eine Objektstatistik, als auch eine Pixelstatistik, welche neben der mittleren Schichtdicke auch Aufschluss über die Homogenität der Beschichtung gibt. Je breiter die Verteilung der Schichtdicken ist, desto ungleichmäßiger sind die Körner beschichtet (**Abbildung 21a** und **b**).

Für die eigentliche Berechnung der Schichtdicke ist es unerheblich, von welcher Quelle die Bilder stammen, solange diese in einem nicht komprimierten Format vorliegen (.bmp oder .tif). Generell gilt weiters: Je besser die Qualität der Bilder in Bezug auf Fokus, Tiefenschärfe und Belichtung ist, desto akkurater sind die Resultate aus DiamondView. Die in dieser Arbeit verwendeten bildgebenden Quellen sind zwei verschiedene Durchlichtscanner und ein Lichtmikroskop, welche in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

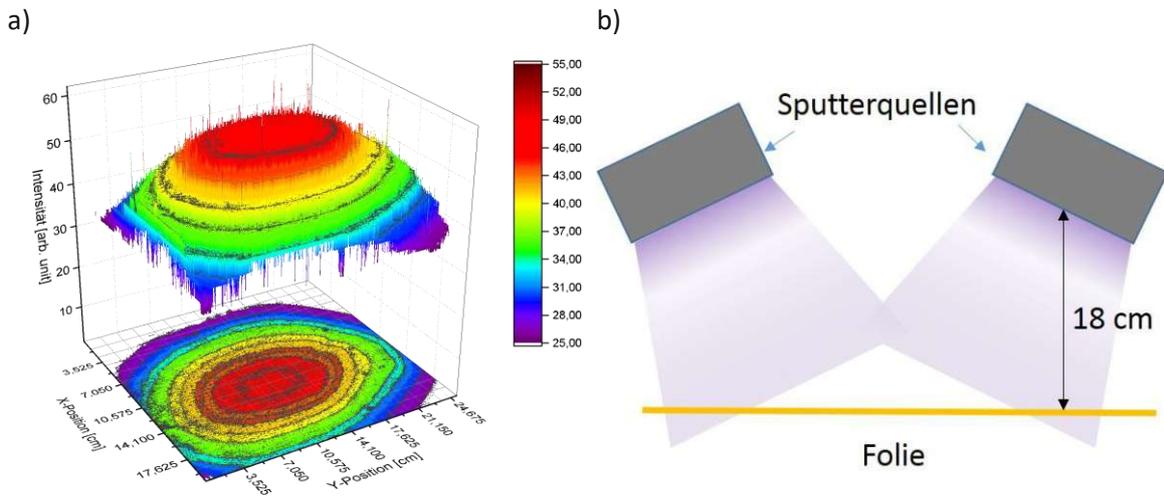


**Abbildung 21** a) Schichtdickenverteilung von *gleichmäßig* beschichtetem Granulat; Inset: Bild der Probe  
b) Schichtdickenverteilung von *ungleichmäßig* beschichtetem Granulat; Inset: Bild der Probe

### 3.2.1. Durchlichtscanner

Durchlichtscanner sind generell in zwei verschiedenen Ausführungen verfügbar: Diascanner und Flachbettscanner. Während sich erstere vor allem mit einer hohen Auflösung für Granulate eignen, bieten Flachbettscanner die Möglichkeit, große Substrate, wie zum Beispiel beschichtete Folien, auswerten zu können. In **Abbildung 22a** ist als Beispiel die Auswertung einer beschichteten Folie (Black/White Laser Transparency Film, Q-Connect) der Größe A4 (210 mm x 297 mm) mit dem Flachbettscanner „Epson Perfection V750 PRO“ zu sehen. Durch den großen Abstand zwischen den Sputterquellen und der Folie von etwa 18 cm (**Abbildung 22b**) kann ein relativ gleichmäßiger Schichtdickenverlauf vor allem im Zentrum der Folie erzielt werden. Durch die Top-Down-Geometrie bietet sich außerdem die Möglichkeit die Folien einfach in der Anlage zu platzieren, ohne aufwändige Befestigungsmechanismen für unterschiedliche großflächige Substrate zu installieren, wodurch auch kein abgeschatteter Rand zu erwarten ist. Ausgewertet wurde die beschichtete Folie wie zuvor mit dem Programm DiamondView. Zur Charakterisierung der diversen verwendeten Beschichtungsschalen, welche im Abschnitt 5.2.6 beschrieben werden und deren Einfluss auf die Dampfstrahlverteilung eignet sich diese Methode hervorragend.

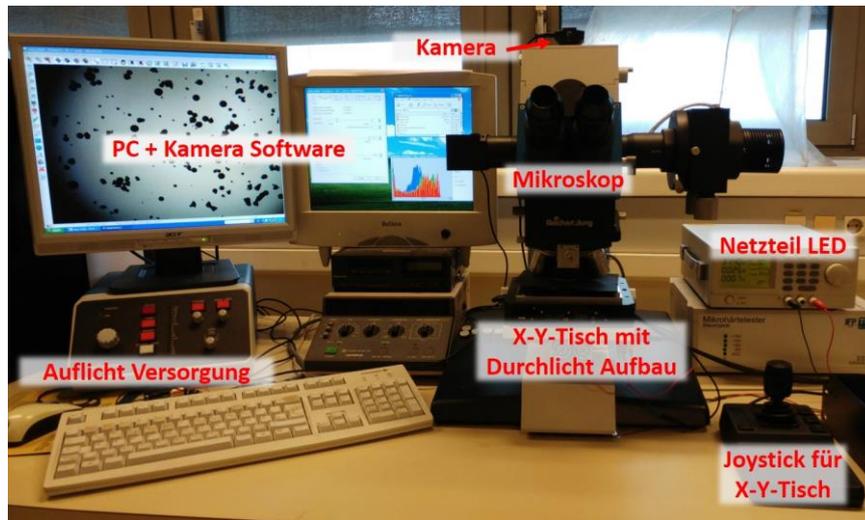
Für die Auswertung von Granulaten mit dem Diascanner (Nikon Super Coolscan 9000ED) werden die Körner möglichst vereinzelt auf einen Klebestreifen (3M Scotch® Crystal Clear) verteilt und in einem Diarahmen eingespannt. Der Scanner hat eine maximale Auflösung von 4000 Punkten pro Zoll (engl.: dots per inch dpi), was etwa 0,16 Bildpunkten pro Mikrometer entspricht (ein Pixel entspricht etwa 6,25  $\mu\text{m}$ ). Für die Auswertung mit DiamondView sollten Körner im Durchmesser mindestens etwa 5 Pixel aufweisen. Zusätzlich sollte noch ein Rand von ca. 3 Pixel abgezogen werden (6 Pixel im Durchmesser). Die minimale, vernünftig auswertbare Korngröße kann mit den genannten Daten auf etwa 70  $\mu\text{m}$  Durchmesser abgeschätzt werden. Die mit dieser hohen Pixeldichte aufgenommenen Bilder haben eine entsprechende Datenmenge, weshalb diese für eine rasche Auswertung nur bedingt geeignet. Daher wurde diese experimentelle Anordnung nach einigen wenigen Testversuchen in dieser Arbeit nicht weiter angewendet. Für Granulate, speziell mit kleineren Durchmessern, empfiehlt es sich, ein Lichtmikroskop mit entsprechender Optik und Bildgebung zu verwenden.



**Abbildung 22** a) Schichtdickenverteilung auf Folie bei 4'' Quellen, 18cm Abstand zu den Quellen  
b) Skizze der Beschichtungsgeometrie für großflächige Folien

### 3.2.2. Mikroskop

Das verwendete Lichtmikroskop „Reichert-Jung Polyvar MET“ wurde in der Arbeit von Harald Mahr [42] zusätzlich zur standardmäßigen Auflichtfunktion mit einem LED-Durchlicht Aufbau ausgestattet. Da die Statistik die Auswertung von sehr vielen Objekten verlangt und hierfür bei 50-facher Vergrößerung mehrere Bilder notwendig sind, wurde ebenfalls ein X-Y-Probentisch installiert, welcher über einen Joystick gesteuert werden kann (**Abbildung 23**).



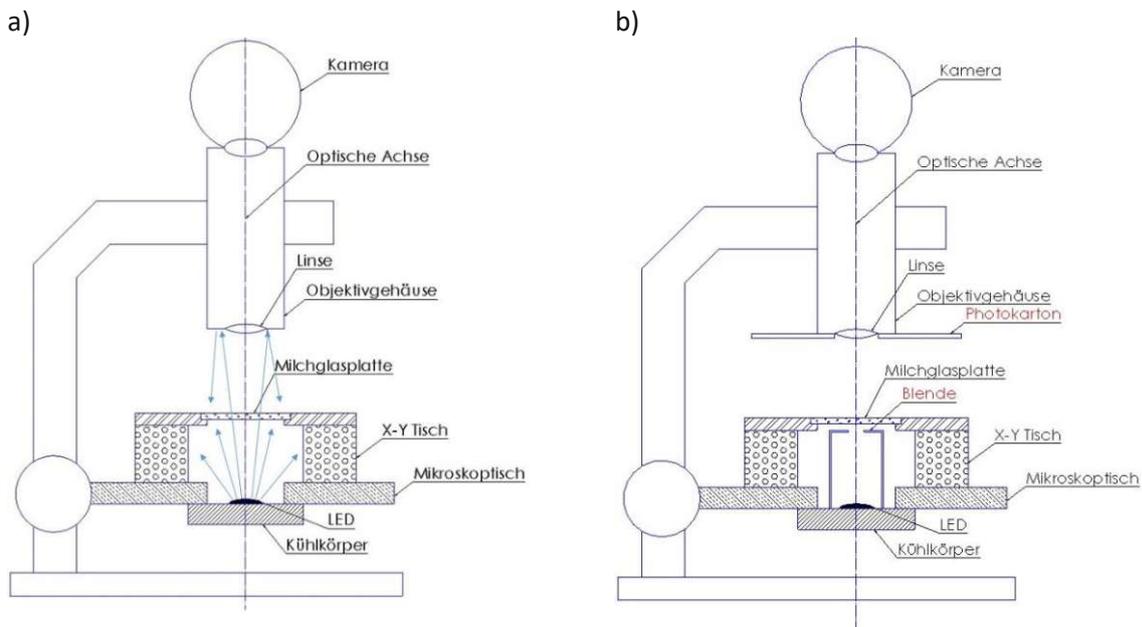
**Abbildung 23** Reichert-Jung Polyvar MET mit Durchlichtaufbau und X-Y-Probentisch

Wie bereits erwähnt, ist die bestmögliche Qualität der Bilder ein notwendiges Kriterium für eine zuverlässige Auswertung mit DiamondView. Durch das stetig wachsende Verständnis über Schichtdicken auf Granulaten und die zusätzlichen Möglichkeiten, um Schichtdicken zu bestimmen, wurde die Richtigkeit der Ergebnisse der optischen Messung sowie deren Limits während dieses Projektes mehrmals in Frage gestellt. Der Aufbau selbst wurde ebenfalls vielfach erweitert und verbessert.

Wie aus **Abbildung 19** zu erkennen, hat Kupfer noch ein Transmissionsvermögen von etwa 1 % bei einer Schichtdicke von 70 nm. Vernachlässigt man nun in einer groben Abschätzung die Intensitätsverluste durch Reflexion an den Grenzflächen, so stehen bei einer Farbtiefe von 8 Bit pro Farbkanal 256 verschiedene Abstufungen der Helligkeit zur Verfügung. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass jedes Prozent transmittierte Intensität in 3 verschiedene Helligkeitsstufen dargestellt werden kann.

Die beobachtete Sättigung tritt auf sphärischen Substraten allerdings bereits bei einer Schichtdicke von etwa 16 nm auf, was insgesamt einer 32 nm dicken Kupferschicht entspricht. Das theoretische Transmissionsvermögen beträgt hierbei noch etwa 40 % und ist somit im Grunde noch weit von der Sättigung entfernt.

Aus **Abbildung 25b** ist klar zu erkennen, dass geringere Schichtdicken noch messbar sind. Generell gilt: Je dicker eine Schicht, desto reflektiver ist sie. Um den Effekt der scheinbaren Sättigung zu minimieren, wird in einem einfachen Modell angenommen, dass, wie in **Abbildung 24a** zu sehen ist, Licht an dem Objektivgehäuse reflektiert und von den kupferbeschichteten Glaskugeln wieder zurück in den Strahlengang gebracht wird. Diese zusätzliche Aufhellung, welche nur bei gut reflektiven Schichten möglich ist, sorgt für eine scheinbar höhere Transmission und somit für eine geringere Schichtdicke.

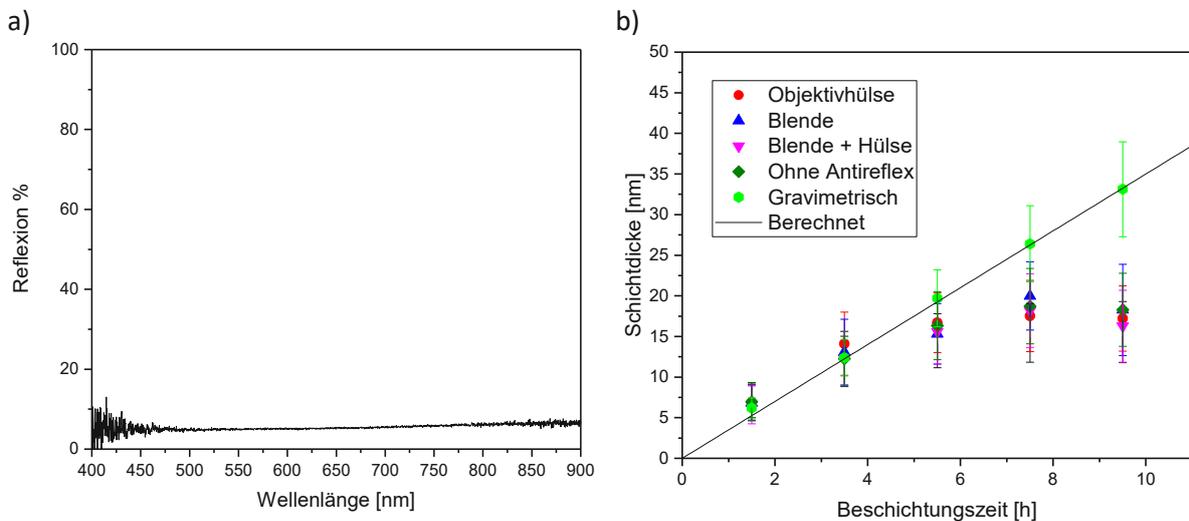


**Abbildung 24** a) Schematische Darstellung des Mikroskop Messaufbau  
b) Schematische Darstellung der Verbesserungen am Messaufbau

Um die Rückstreuung des Lichts am Objektivrand zu minimieren wurde auf der Objektivhülle ein Photokarton aufgebracht (**Abbildung 24b**). Das Reflexionsvermögen, gemessen mit einer Ulbricht-Kugel, liegt in einem Wellenlängenbereich von etwa 450 nm bis 850 nm bei 5 % (**Abbildung 25a**). Da die Mikroskopkamera ebenfalls nur im sichtbaren Spektrum des Lichts operiert, kann davon ausgegangen werden, dass diese Reduzierung des rückgestreuten Lichts auf die Kugeln bereits einen deutlich messbaren Unterschied ergeben sollte. In **Abbildung 25b** ist jedoch im Vergleich der Messergebnisse deutlich zu erkennen, dass die Objektivhülle keine messbaren Auswirkungen hat.

Zur generellen Reduktion der Lichtmenge im Strahlengang wurde eine Blende über der LED platziert, welche aber weiterhin ein Verfahren des X-Y-Mikroskopisches zulässt (**Abbildung 24b**). Ausgeführt wurde diese Blende als einseitig geschlossenes Rohr mit einer zentralen Bohrung von 8 mm

Durchmesser. Die Größe der Bohrung war notwendig um noch eine gleichmäßige Ausleuchtung bei einer 50-fachen Vergrößerung zu erzielen. Die Auswirkung auf das Messergebnis ist hier ebenfalls vernachlässigbar.

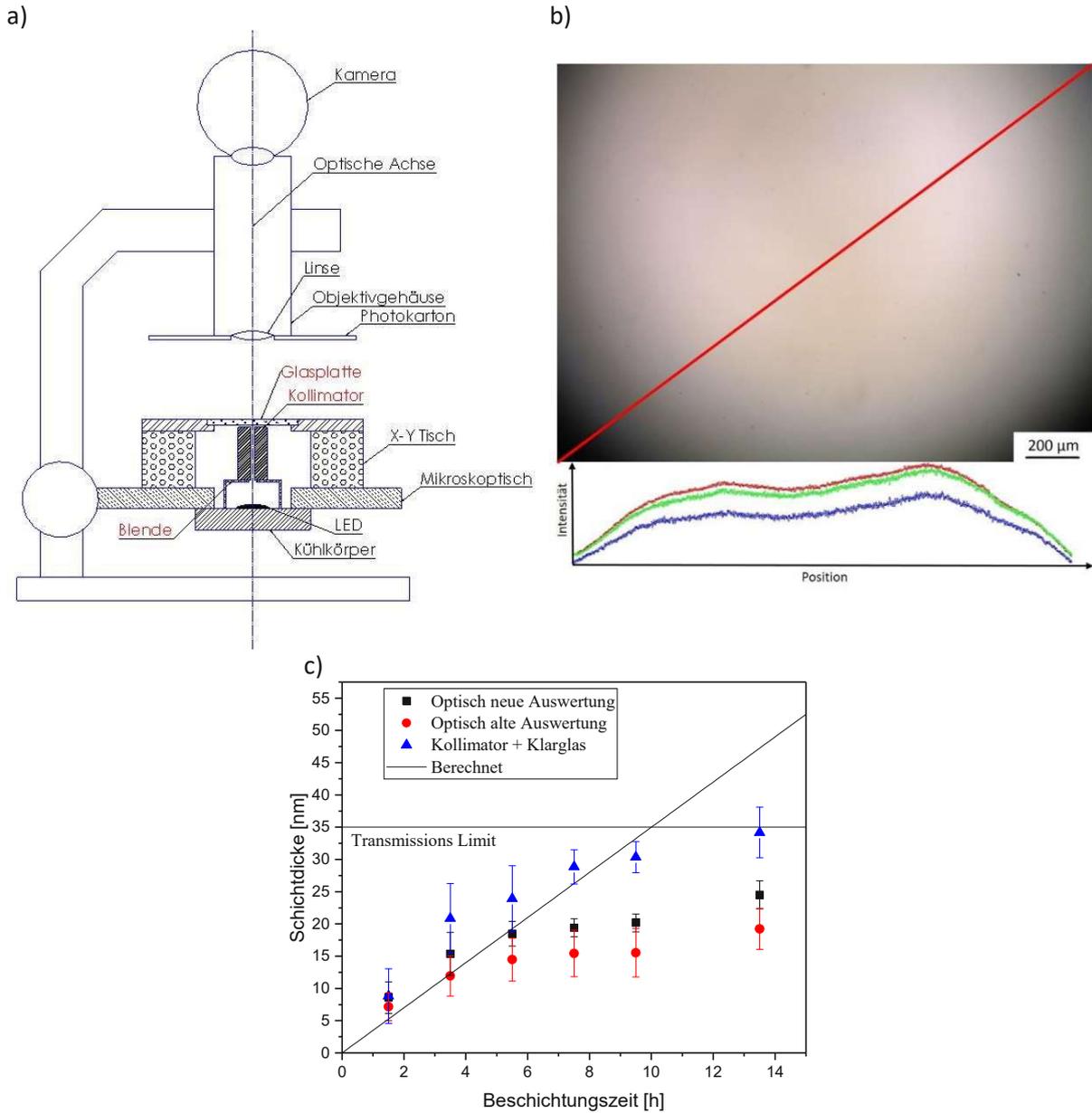


**Abbildung 25** a) Reflexionsmessung des Photokartons mit Ulbricht-Kugel  
b) Quantifizierung der Messergebnisse

Ein gleichzeitiges Verwenden der Blende und der Objektivhülse hat, wie ebenfalls in **Abbildung 25b** zu erkennen, auch keinen messbaren Einfluss auf die Schichtdicke.

Da das physikalische Limit der Transmission und somit der Schichtdicken-Sättigung bei einer Kupferschicht bei etwa 70 nm liegt, wurden systematisch weitere Umbauten am Mikroskop vorgenommen. Im ursprünglichen Aufbau von Harald Mahr [42] befand sich die LED direkt unter der Glasscheibe des X-Y-Tisches. Um eine möglichst gleichmäßige Ausleuchtung zu erzielen, wurde daher ein Milchglas sowie eine Diffusorfolie benötigt. Durch die Adaption des Mikroskoptisches, bei dem die LED auf einer fixen Position mit erhöhtem Abstand (LED zu Objektiv) im optischen Strahlengang sitzt, ist das Milchglas eigentlich nicht mehr notwendig, da eine gleichmäßige Ausleuchtung nun auch mit einer Klarglasscheibe erzielt werden kann. Zur Minimierung des Streulichtes wird zusätzlich zur Klarglasscheibe ein Kollimator im Strahlengang platziert, wie in **Abbildung 26a** zu sehen ist.

Der Kollimator mit einem Kernlochdurchmesser von 2 mm wird auf eine Blende mit einem Bohrungsdurchmesser von 8 mm gestellt. Die Blende wiederum wird über der LED platziert. Der Kollimator kann frei auf der Blende bewegt werden, um optimal im Strahlengang positioniert zu werden. Die bestmögliche Ausleuchtung, die mit diesem Aufbau erzielt werden kann, ist in **Abbildung 26b** zu sehen. Die signifikanten Helligkeitsunterschiede zwischen dem Zentrum und Rand des Bildes müssen in Diamond-View softwaretechnisch berücksichtigt werden, damit die Schichtdickenberechnung nicht verfälscht wird. In **Abbildung 26c** sind die Messergebnisse mit verschiedenen Aufbauten im Vergleich zu sehen. Zusätzlich wurde im DiamondView eine neue Kalibrationsmethode eingeführt welche die Ausleuchtungsverläufe in der Schichtdickenberechnung berücksichtigt [42]. Vergleicht man die neue Kalibrationsmethode mit der bisherigen, so sind höhere Schichtdicken bei gleichzeitig geringeren Fehlern zu erkennen. Stellt man die Daten unterschiedlichen Aufbauten gegenüber, also Milchglas mit Kollimator, so erkennt man tendenziell eine etwas höhere Schichtdicke, aber auch eine physikalisch begründbare Schichtdickensättigung.

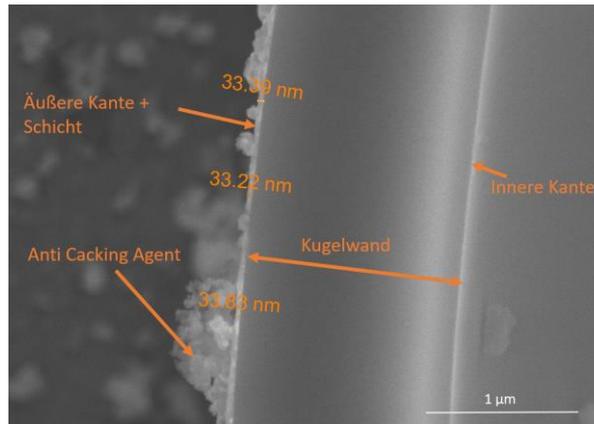


**Abbildung 26** a) Schematische Darstellung des Mikroskopaufbaus mit Klarglas und Kollimator  
 b) Helligkeitsverlauf des Aufbaus mit Kollimator entlang der Roten Linie  
 c) Vergleich der Messmethoden und Messaufbauten

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die besten Messungen durch Verwendung des Kollimators in Kombination mit der optimierten DiamondView-Version für starke Ausleuchtungsunterschiede erzielt werden können. Die Ergebnisse stimmen hierbei einerseits mit den theoretischen Transmissionslimits und andererseits mit der theoretischen Schichtdickenberechnung überein.

### 3.3. Elektronenmikroskopische Messungen

Am Elektronenmikroskop können dünne Schichten optisch an einer Bruchkante (**Abbildung 27**) oder an einer geschliffenen Probe am Querschnitt beobachtet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Schichtdicke indirekt über die Eindringtiefe des Elektronenstrahls mithilfe von EDX zu messen.

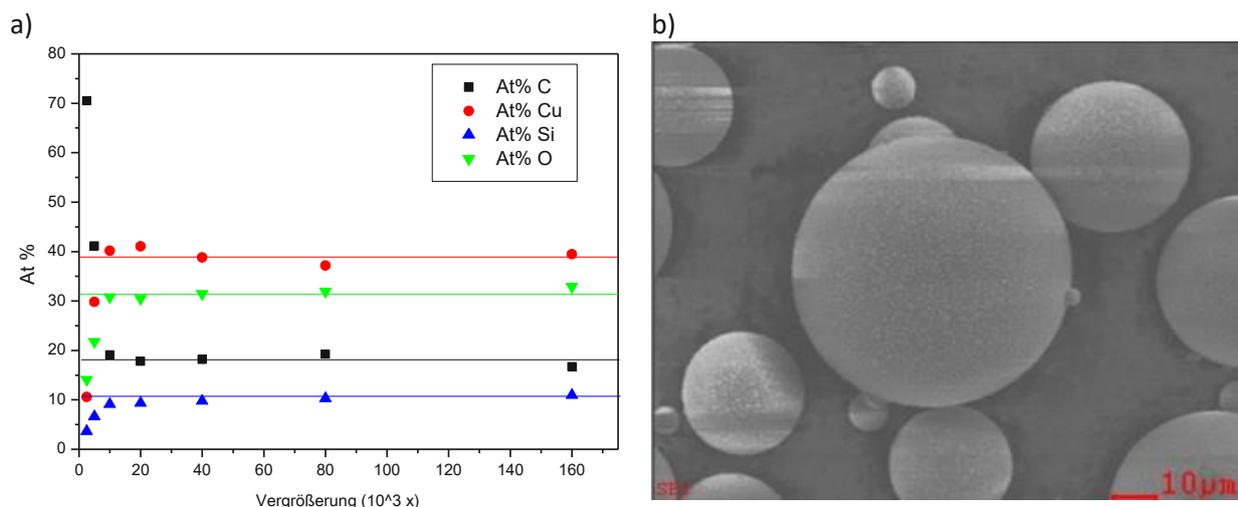


**Abbildung 27** Schichtdickenmessung an einer Bruchkante

Um die chemische Zusammensetzung und andere Fragestellungen zu klären, welche mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie am FEGSem Quanta II behandelt werden, werden im Folgenden grundlegende Überlegungen zur Messmethode behandelt.

### 3.3.1. Auswirkung der Fläche auf die chemische Zusammensetzung

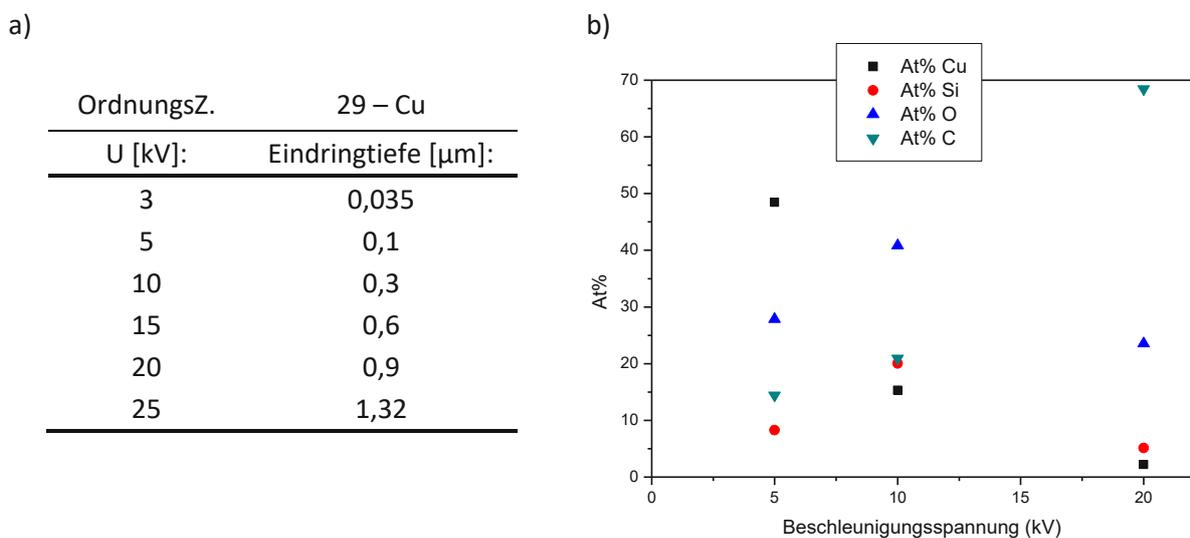
Da der analysierte Bereich bei der verwendeten Messmethode immer dem vollen Bild entspricht, rastert der Elektronenstrahl über den kompletten Bildausschnitt. Die chemische Zusammensetzung entspricht dem Mittelwert der Einzelmessungen. Um den Effekt der unterschiedlichen Vergrößerungen und somit auch den Einfluss der Kugelkrümmung bei der chemischen Analyse mittels EDX auszuschließen, wurde die Zusammensetzung bei unterschiedlichen Vergrößerungen an der Probe SB-Cu-10 aufgenommen (Schichtdicke  $d = 10,7 \pm 1,9$  nm). In **Abbildung 28a** ist zu sehen, dass die Vergrößerung erst einen Einfluss hat, sobald der Kohlenstoff Klebestreifen auf dem die Kugeln haften, ebenfalls mitgemessen wird, also bei 5k- bzw. 2,5k-facher Vergrößerung (**Abbildung 28b**).



**Abbildung 28 a)** EDX bei unterschiedlichen Vergrößerungen bei Probe SB-Cu-10  
**b)** Bildausschnitt bei 2500x Vergrößerung

### 3.3.2. Auswirkung Beschleunigungsspannung

Zur Abschätzung des Einflusses der Beschleunigungsspannung und der damit verbundenen Eindringtiefen des Elektronenstrahls (**Abbildung 29a**) auf die chemische Analyse, wurden eine dementsprechende Messserie an der Probe SB-Cu-14 (Schichtdicke  $d = 23,3 \pm 3,8$  nm) durchgeführt. In **Abbildung 29b** ist zu sehen, dass bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV hauptsächlich Kupfer von der Schicht und nur wenig Siliziumdioxid vom Glas der Kugeln detektiert wird. Der gemessene Kohlenstoff stammt vermutlich von Verunreinigungen auf der Oberfläche. Wird die Beschleunigungsspannung auf 10 kV erhöht, so steigt der Siliziumgehalt, da die Anregungsbirne tiefer in das Glas eindringt. Wird die Beschleunigungsspannung weiter auf 20 kV erhöht, so durchdringt der Elektronenstrahl bereits beide Schichten des Kupfers (jeweils 20 nm) sowie die zwei Glaswände (jeweils 1  $\mu\text{m}$ ) und wird anschließend im Kohlenstoffklebeband vollständig absorbiert.



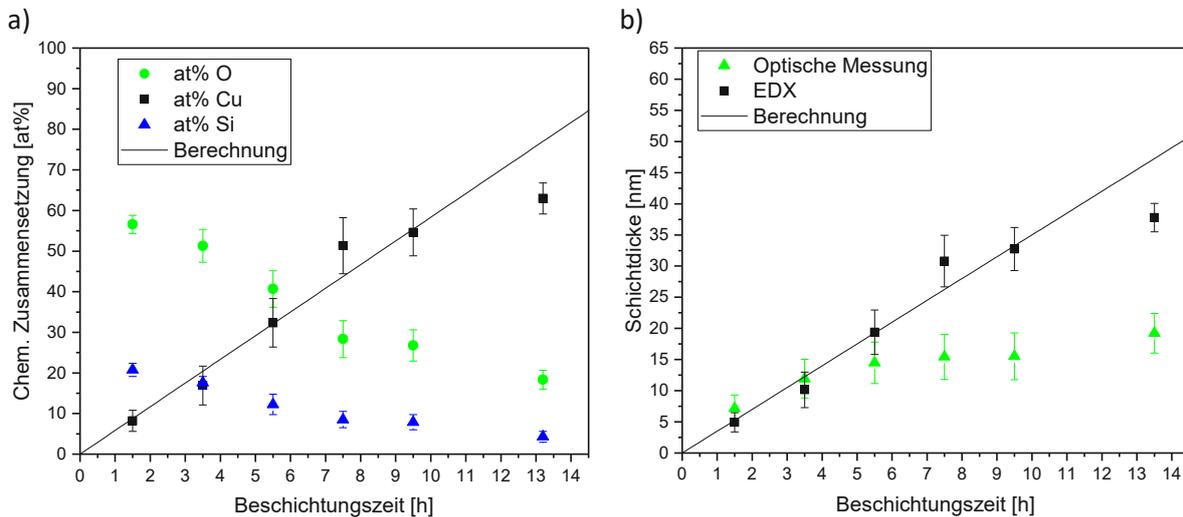
**Abbildung 29** a) Eindringtiefe bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen in Cu [44]  
 b) Auswirkung der Beschleunigungsspannung auf die chemische Analyse

### 3.3.3. Messungen der Schichtdicke mittels EDX

Da Effekte unterschiedlicher Beschleunigungsspannungen sowie unterschiedlicher Vergrößerungen ausführlich diskutiert wurden, wird nun die Überlegung angestellt, ob mittels EDX auch die Schichtdicke bestimmt werden kann.

Wird auf die Glaskugeln eine rein metallische Schicht aufgebracht, welche im optischen Bereich nicht mehr oder nur wenig transparent ist, so versagt logischerweise die Messung der optischen Absorption. Die EDX-Messungen werden bei 5 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt, da diese oberflächennahe Information liefert, welche bei einer Schichtdicke kleiner 50 nm nötig ist. Wird nun der Kupfergehalt über die Beschichtungszeit aufgetragen, so stellt man einen linearen Zusammenhang fest (**Abbildung 30a**). Bei zunehmender Schichtdicke wird somit der Elektronenstrahl immer mehr von der Kupferschicht absorbiert. Die Zusammensetzung zeigt eine Abnahme der Si bzw. O – Konzentration. Dieses Messprinzip findet solange Anwendung, solange das Substrat noch „sichtbar“ ist. Wird nur noch Schicht detektiert und kann kein Verhältnis von Substratsignal zu Schichtsignal mehr hergestellt wer-

den, so kann auch keine Aussage über die Schichtdicke getroffen werden. Mit den optisch vermessbaren Kupferschichten kann nun ein Verhältnis von At% Cu zu Schichtdicke hergestellt werden. Im konkreten Beispielt so entspricht 1 At% Cu etwa 0,6 nm. Rechnet man das bekannte Verhältnis von At% zu Schichtdicke um, so lässt sich das Schichtdicken-Berechnungsmodell auch für die Cu-Komponente der chemischen Zusammensetzung berechnen. 5,83 At% Cu entsprechen einer Stunde Beschichtungszeit.



**Abbildung 30** a) Chemische Zusammensetzung bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV  
 b) Kupfergehalt in Schichtdicke umgerechnet, verglichen mit optischen Messungen bei 5 kV

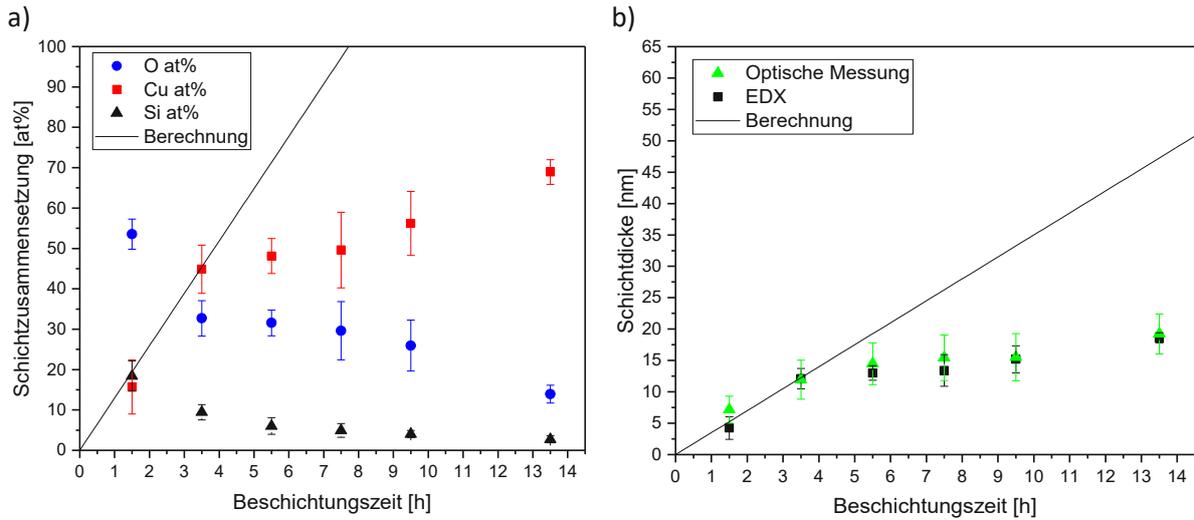
In **Abbildung 30b** ist der Kupfergehalt bereits in eine Schichtdicke umgerechnet und wird mit den mittleren optisch ermittelten Schichtdicke über der Beschichtungszeit aufgetragen. Die Anwendbarkeit bei optisch bereits in der Sättigung befindlichen Schichtdicken ist deutlich zu sehen, jedoch auch die Grenzen. Mit „Win X-Ray“ [44] wurde die theoretische maximale Eindringtiefe von 100 nm für Kupfer bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV mittels Simulation bestimmt. In reinem SiO<sub>2</sub> liegt die maximale Eindringtiefe bei gleicher Beschleunigungsspannung bei 400 nm. Fittet man jedoch die lineare Abnahme der Si-Konzentration, würde bei einer Beschichtungszeit von 15,55 Stunden 0 At% Si messbar und somit die Sättigung erreicht sein. Der recht deutliche Unterschied der maximalen Eindringtiefe aus Experiment und Simulation kann nicht exakt erklärt werden. Blickt man genauer in die Literatur, so findet man jedoch unterschiedliche Berechnungsmethoden für die Eindringtiefe welche immer experimentelle Korrekturfaktoren beinhaltet und für die Beschleunigungsspannung von  $U_{acc} = 5$  kV von 39 bis 150 nm reicht [45, 46].

Ebenfalls aus **Abbildung 30a** und **b** ablesbar ist, dass die Anwendbarkeitsgrenze bei den von uns hergestellten Schichtdicken noch nicht erreicht und keine eindeutige Sättigung zu beobachten ist.

Wird ein anderes Substrat-Schicht-System untersucht, so ist zunächst die chemische Zusammensetzung des Substrates zu ermitteln, um zwischen dem Signal des Substrates bzw. der Schicht unterscheiden zu können. Im Anschluss kann wiederum, wie bereits erklärt, das beschichtete Substrat vermessen und die Zunahme des Signals aus der Schicht in Abhängigkeit der Beschichtungszeit beobachtet werden.

### 3.3.4. Sättigung der EDX Messungen

Um das Auftreten eines Sättigungseffektes sichtbar zu machen, wurde die Beschleunigungsspannung auf das Anregungsminimum von 3 kV für die Cu-L $\alpha$ -Linie weiter reduziert. Mit den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Methoden wurde ein angepasstes Verhältnis von Schichtdicke zu Zusammensetzung (**Abbildung 31a**) bestimmt, das sich auf 1 At% Cu = 0,27 nm beläuft. Auffällig beim Vergleich von optischer Messung zu EDX (**Abbildung 31b**) scheint der fast identische Verlauf zu sein sowie beinahe exakt übereinstimmende Schichtdicken. Es ist naheliegend, dass dies lediglich ein Effekt der Statistik ist, da die Werte mit entsprechendem Fehlerbalken konstant bei etwa 12,5 nm liegen.



**Abbildung 31** a) Chemische Zusammensetzung bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV  
 b) Kupfergehalt in Schichtdicke umgerechnet, verglichen mit optischen Messungen bei 3 kV

### 3.4. Gravimetrische Schichtdickenbestimmung

Die gravimetrische Schichtdickenbestimmung, bei der die Massenzunahme des Substrates gemessen wird, um anschließend eine Schichtdicke zu errechnen, stellt eine weitere günstige, schnelle und effiziente Messmethode dar. Voraussetzung für die Berechnung ist, dass während der Beschichtung kein Pulver aus der Schale fällt.

Wird das Substrat vor und nach der Beschichtung gewogen, kann über die Gewichtszunahme  $m$  bei bekanntem Substratvolumen  $V_{ges}$ , die Dichte des beschichteten Materials  $\rho$ , den Füllfaktor  $f$ , den Formfaktor  $f_s$  sowie den mittleren Partikelradius  $r_{Substrat}$  mithilfe von Gleichung (11) die Schichtdicke  $d$  berechnet werden.

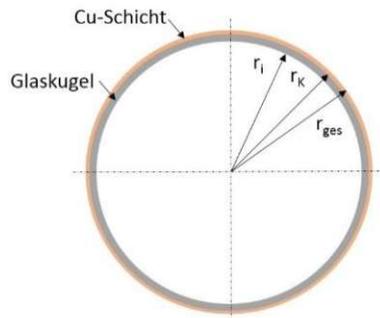
$$d = r_{Substrat} \cdot \left( \sqrt[3]{\left( \frac{m}{\rho \cdot f \cdot f_s \cdot V_{ges}} \right) + 1} - 1 \right) \quad (11)$$

Da es allerdings kaum möglich ist, das gesamte eingefüllte Pulver nach dem Beschichten restlos aus der Schale zu entfernen und zu wiegen, wird die Massenzunahme über Wägung der Schale bestimmt. Die notwendigen Schritte sind in Gleichung (12) gezeigt. Die Masse der leeren Schale vor dem Beschichten  $m_{leer,vor}$  sowie nach dem Beschichten  $m_{leer,nach}$  und die Masse der mit Substrat gefüllten

unbeschichteten Schale  $m_{voll,vor}$  sowie die gefüllte Schale nach der Beschichtung  $m_{voll,nach}$  sind zu messen.

$$m = m_{voll,nach} - m_{voll,vor} - (m_{leer,nach} - m_{leer,vor}) \quad (12)$$

Gleichung (11) wird im Folgenden hergeleitet und basiert auf der Überlegung, dass sich bei bekannter Gewichtszunahme das Material gleichmäßig auf alle Partikel verteilt.



$r_{ges}$  Radius der Kugel + Schichtdicke  
 $r_K$  Außenradius der Hohlkugel  
 $r_i$  Innenradius der Hohlkugel

**Abbildung 32** Skizze einer beschichteten Kugel

Wird ein einzelnes Substratkorn in Form einer Kugel betrachtet wie in **Abbildung 32**, so ergibt sich für die Schichtdicke  $d$  aus dem Radius der Glaskugel  $r_K$  sowie aus dem Radius der beschichteten Glaskugel  $r_{ges}$  folgende Gleichung (13).

$$d = r_{ges} - r_K \quad (13)$$

Die gemessene Gewichtszunahme kann bei gleichbleibender Substratmenge nur von der Beschichtung kommen. Somit ergibt sich ein Gesamtvolumen des beschichteten Kupfers nach Gleichung (14).

$$V_{Cu-ges} = \frac{m_{Cu}}{\rho_{Cu}} \quad (14)$$

Aus der Packungsdichte  $f$ , Gleichung (15), kann die Partikelanzahl  $n$  in Abhängigkeit des Radius einer einzelnen Kugel  $r_K$  berechnet werden.

$$f = \frac{n \cdot V_{Kugel}}{V_{Substrat}} \quad (15)$$

$$n = \frac{3 \cdot f \cdot V_{ges}}{4 \cdot \pi \cdot r_K^3} \quad (16)$$

Mittels Division von (14) mit (16) kann das Volumen des Materials pro Partikel  $V_{Cu}$  berechnet werden.

$$V_{Cu} = \frac{m_{Cu} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_K^3}{\rho_{Cu} \cdot 3 \cdot f \cdot V_{ges}} \quad (17)$$

Betrachtet man nun das Gesamtvolumen aus **Abbildung 32** und drückt dem Gesamtradius aus, so ergeben sich die Gleichungen (18) - (20).

$$V_{ges} = V_{Kugel} + V_{Cu} \quad (18)$$

$$V_{Cu} = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot (r_{ges}^3 - r_K^3) \quad (19)$$

$$r_{ges} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{Cu}}{4 \cdot \pi} + r_K^3} \quad (20)$$

Durch einsetzen für  $r_{ges}$  aus Gleichung (13) folgt:

$$d = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{Cu}}{4 \cdot \pi} + r_K^3} - r_K \quad (21)$$

Wird nun für das Volumen des aufgetragenen Materials pro Kugel  $V_{Cu}$  (Gleichung (17)) eingesetzt und weiter vereinfacht, ergibt sich die endgültige Form, die in Gleichung (11) gezeigt wird.

Da von diversen Herstellerfirmen die Dichten von Granulaten meist in „wahren Dichten“ angegeben sind, kann das Volumen  $V_{ges}$  in Gleichung (11) ebenfalls ersetzt werden und ergibt somit:

$$d = r_K \cdot \left( \sqrt[3]{\left( \frac{m_{Cu} \cdot \rho_{Subst}}{\rho_{Cu} \cdot f \cdot m_{Subst}} \right) + 1} - 1 \right) \quad (22)$$

Die „wahre Dichte“ oder auch Reindichte  $\rho_{Korn}$  beschreibt die Dichte des Granulates unter Vernachlässigung des Füllfaktors und berechnet sich wie in Gleichung (23) angegeben. Für die durchschnittliche Dichte von Borsilikatglas wird in der Literatur  $\rho_{Glas} = 2,3 \text{ g/cm}^3$  angegeben [47]. Wird nun die Dichte mit einem mittleren Kugelradius von  $r_K = 12 \text{ }\mu\text{m}$  sowie einer Wandstärke von  $0,75 \text{ }\mu\text{m}$  mittels Gleichung (24) ermittelt, so ergibt sich  $\rho_{Korn} = 0,392 \text{ g/cm}^3$ , was verglichen mit dem Literaturwert des Herstellers von  $\rho_{Korn} = 0,38 \text{ g/cm}^3$  gut korreliert. Wird nun Gleichung (23) in Gleichung (22) eingesetzt, so erhält man Gleichung (25), welche weder Packungsdichte noch Volumen, dafür aber Dichte des Materials und eingewogene Masse enthält.

$$\rho_{Subst} = \rho_{Korn} \cdot f \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \rho_{Korn} &= \frac{m_{Hohl}}{V_{Korn}} = \frac{\rho_{Glas} \cdot V_{Schale}}{V_{Kugel}} = \frac{\rho_{Glas} \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot (r_K^3 - r_i^3)}{\frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot r_K^3} \\ &= \rho_{Glas} \cdot \left( 1 - \frac{r_i^3}{r_K^3} \right) \end{aligned} \quad (24)$$

$$d = r_K \cdot \left( \sqrt[3]{\left( \frac{m_{Cu} \cdot \rho_{Korn}}{\rho_{Cu} \cdot m_{Subst}} \right) + 1} - 1 \right) \quad (25)$$

Wird die Schichtdicke eines nicht sphärischen Pulvers ermittelt, so muss ein Oberflächenkorrekturfaktor  $f_s$  (erklärt im folgenden Abschnitt 3.5) eingeführt werden, wodurch sich Gleichung (26) und (27) ergeben.

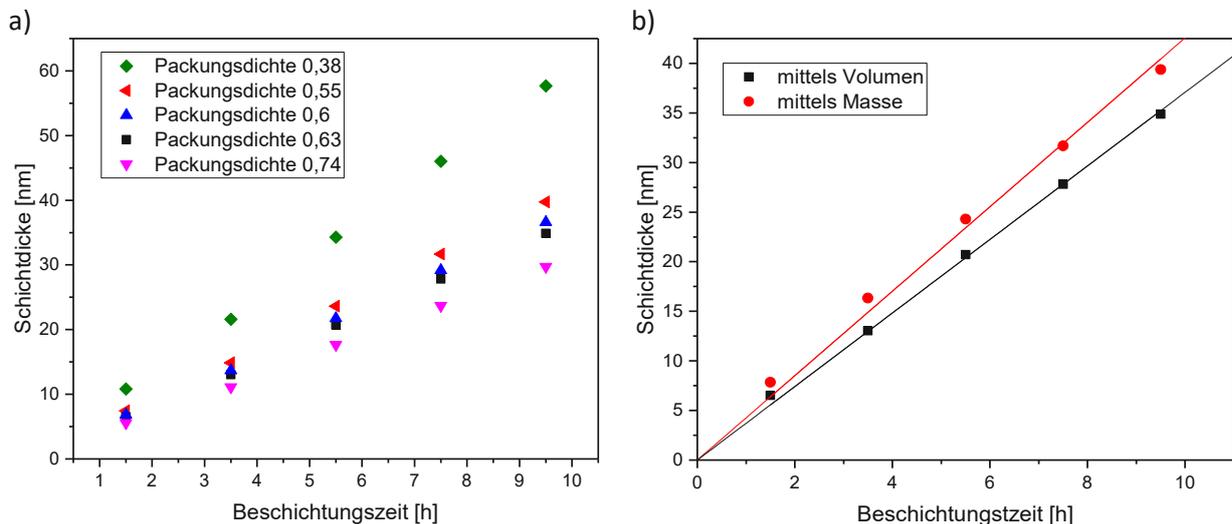
$$d = r_K \cdot \left( \sqrt[3]{\left( \frac{m_{Cu} \cdot \rho_{Subst}}{\rho_{Cu} \cdot f \cdot f_S \cdot m_{Subst}} \right) + 1} - 1 \right) \quad (26)$$

$$d = r_K \cdot \left( \sqrt[3]{\left( \frac{m_{Cu} \cdot \rho_{Korn}}{\rho_{Cu} \cdot f_S \cdot m_{Subst}} \right) + 1} - 1 \right) \quad (27)$$

### 3.4.1. Fehlerabschätzung der gravimetrischen Messung

Die Packungsdichte bei Granulaten beträgt laut Literatur [48] je nach Form und Größenverteilung der Partikel zwischen 0,38 und 0,637. Betrachtet man als theoretische Obergrenze noch die maximale Kugelpackungsdichte von 0,74 und aus weiterer Literatur [49] die lockere Packungsdichte von 0,6, so ergibt sich, wie in **Abbildung 33a** zu sehen, ein relativer Fehler der Schüttdichte mit variierender Packungsdichte von etwa 26 %. Begrenzt man die Schwankungen auf einen physikalisch sinnvollen und für diesen speziellen Anwendungsfall brauchbaren Wert, so kann die Packungsdichte zwischen 0,55 und 0,63 angenommen werden. Eine Packungsdichte von 0,55 ergibt sich aus Messung der Substratmasse von 210 g bei locker eingeschütteten Mikrohohlglaskugeln der Type S38 von 3M mit einer Dichte von 0,21 g/cm<sup>3</sup> über die Berechnungen mit Gleichung (23). Der relative Fehler, verursacht durch die Packungsdichte, wird somit auf 13 % reduziert.

Da die theoretische reale Dichte des Pulvers, berechnet über Reindichte und Füllfaktor, in der Praxis nur schwer erreicht werden kann, ergibt sich eine generelle Überschätzung der Schichtdicke, berechnet mittels Massen und Reindichten, wie in **Abbildung 33b** zu sehen ist.



**Abbildung 33 a)** Berechnete Schichtdicke bei unterschiedlichen Packungsdichten

**b)** Schichtdicke berechnet mittels Gleichung (11) bzw. Gleichung (25) mit jeweils linearem Fit

Das Fehlerfortpflanzungsgesetz ist allgemein gegeben durch Gleichung (28) und wird zum Abschätzen des Fehlers für die gravimetrische Schichtdickenbestimmung im Folgenden behandelt.

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 \cdot (\Delta x_1)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 \cdot (\Delta x_2)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 \cdot (\Delta x_n)^2} \quad (28)$$

Die für die Fehlerrechnung verwendeten partiellen Ableitungen von Gleichung (11) nach den Variablen lauten wie folgt:

$$\frac{\partial d}{\partial r} = \sqrt[3]{\frac{m}{\rho \cdot f \cdot V} + 1} - 1 \quad (29)$$

$$\frac{\partial d}{\partial m} = \frac{r \cdot \sqrt[3]{\frac{m}{\rho \cdot f \cdot V} + 1}}{3 \cdot (\rho \cdot f \cdot V + m)} \quad (30)$$

$$\frac{\partial d}{\partial V} = \frac{-m \cdot r}{3 \cdot \rho \cdot f \cdot V^2 \cdot \left(\frac{m}{\rho \cdot f \cdot V} + 1\right)^{2/3}} \quad (31)$$

$$\frac{\partial d}{\partial f} = \frac{-m \cdot r}{3 \cdot \rho \cdot f^2 \cdot V \cdot \left(\frac{m}{\rho \cdot f \cdot V} + 1\right)^{2/3}} \quad (32)$$

$$\frac{\partial d}{\partial \rho} = \frac{-m \cdot r}{3 \cdot \rho^2 \cdot f \cdot V \cdot \left(\frac{m}{\rho \cdot f \cdot V} + 1\right)^{2/3}} \quad (33)$$

Die einzelnen Fehler, also  $\Delta r$ ,  $\Delta m$  usw., werden realistisch abgeschätzt und anhand von Zahlenwerten für Kupferschichten erklärt.

Der mittlere Radius wirkt sich auf den relativen Fehler am signifikantesten aus. Eine Abweichung von  $\Delta r = 10 \mu\text{m}$  führt zu einem Fehler von etwa 110%. Aufgrund der Tatsache, dass der mittlere Radius auf die Oberfläche gewichtet ist und sich die Partikelgröße nur marginal auf die Schichtdicke auswirkt, wird  $\Delta r$  auf  $1 \mu\text{m}$  begrenzt, um physikalisch sinnvolle Ergebnisse zu erhalten.

Der Messfehler der Waage (Kern KB10K0,05N) beträgt  $\Delta m = 0,05 \text{ g}$ . Beim Messen des Volumens mit einem 250 ml großen Messkolben beträgt der Fehler  $\pm 1 \text{ ml}$  somit folgt bei einem Liter Füllvolumen ein Fehler von maximal  $\pm 4 \text{ ml}$ . Die Packungsdichte variiert, wie bereits erwähnt, zwischen 0,55 und 0,65 was zu einem  $\Delta f = 0,05$  führt.

Die Dichte von gesputterten Schichten ist etwa um 10% abweichend vom Bulkmaterial. Bei Kupfer mit einer Bulkdichte von  $\rho = 8,92 \text{ g/cm}^3$  ergibt sich somit  $\Delta \rho = 0,892 \text{ g/cm}^3$ .

Berechnet man den Fehler der gravimetrischen Schichtdickenberechnung mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung, so ergibt sich bei der Schichtdickenberechnung mittels Abmessen des Volumens und Verwendung von Gleichung (11) ein relativer Fehler von 15%. Im Vergleich zur Schichtdickenberechnung mittels wägen und bei Verwendung von Gleichung (25) entsteht ein Fehler von 12%.

### 3.4.2. Schichtdickenbestimmung mittels Targetabtrag

Sollte während der Beschichtung entweder Pulver aus der Schale fallen oder die Schale beschädigt werden (Abrieb), kann die gravimetrische Messung nicht mehr direkt durch Abwägen der Schale durchgeführt werden.

Aus Beschichtungsversuchen an Mikrohohlglaskugeln mit Kupfer wurde jedoch eine Verteilung des vom Target abgetragenen Materials bestimmt, wodurch immerhin durch den Gewichtsverlust der Targets auf die Gewichtszunahme des Substrates geschlossen werden und somit eine Schichtdicke mithilfe von Gleichung (26) & (27) abgeschätzt werden kann. Bedingt durch die Anlagengeometrie wurde bei einem Neigungswinkel von 28° eine Materialverteilung, wie in **Tabelle 2** zu sehen ist, ermittelt. Vergleicht man die an den Kugeln gemessene Gewichtszunahme mit der theoretischen Gewichtszunahme über den Targetabtrag, so ist ein Fehler von etwa 10% zu erwarten. Weiters ist die Verteilung für die mittelgroße Schale aufgelistet. Anhand der Effizienz, also dem Material, welches tatsächlich auf dem Substrat deponiert wird, zeigt sich, dass die Geometrie eindeutig für die SuperBowl-Schale optimiert wurde. Der maximale Targetabtrag, gemessen bei 5 mm dicken Targets, beträgt in etwa 35% vom Ausgangsgewicht.

Schale:	SB 28°	MS 45°
Anlage	48 %	71 %
Substrat	37 %	6 %
Schale	15 %	23 %

**Tabelle 2** Verteilung des Materials mit SuperBowl (SB) bei Neigungswinkel 28° und mittlerer Schale (MS) bei 45°

### 3.5. Abschätzen der Schichtdicke und Beschichtungszeit

Neben den hier vorgestellten Messmethoden für die Schichtdicke auf planen und granularen Substraten besteht ebenfalls die Möglichkeit einer Abschätzung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit. Was auf planen Substraten eine relativ triviale Aufgabe ist, erfordert bei Granulaten etwas mehr Wissen über die Geometrien der Beschichtungsanlage, Verhalten des Pulvers im Vakuum sowie generelle Informationen über das Pulver selbst. Da bei planen Substraten die zu beschichtende Fläche permanent dem Sputterstrahl ausgesetzt ist, kann die Schichtdicke  $d$  in Abhängigkeit der Rate  $\dot{d}$  und der Beschichtungsdauer  $t$  berechnet werden (Gleichung(34)).

$$d = \dot{d} \cdot t \quad (34)$$

Beschichtet man Granulat, ist nicht immer die gesamte Oberfläche im Teilchenstrahl exponiert und somit erscheint es logisch, die gesamte Oberfläche durch die Exponierte zu teilen. Die gesamte Oberfläche kann wiederum durch eine Multiplikation aus dem Gesamtvolumen  $V_{ges}$  [ml] mit der spezifischen Oberfläche  $O_{spez}$  [cm<sup>2</sup>/ml] ausgedrückt werden. Wird Gleichung (34) mit dem Oberflächenterm erweitert, ergibt sich Gleichung (35).

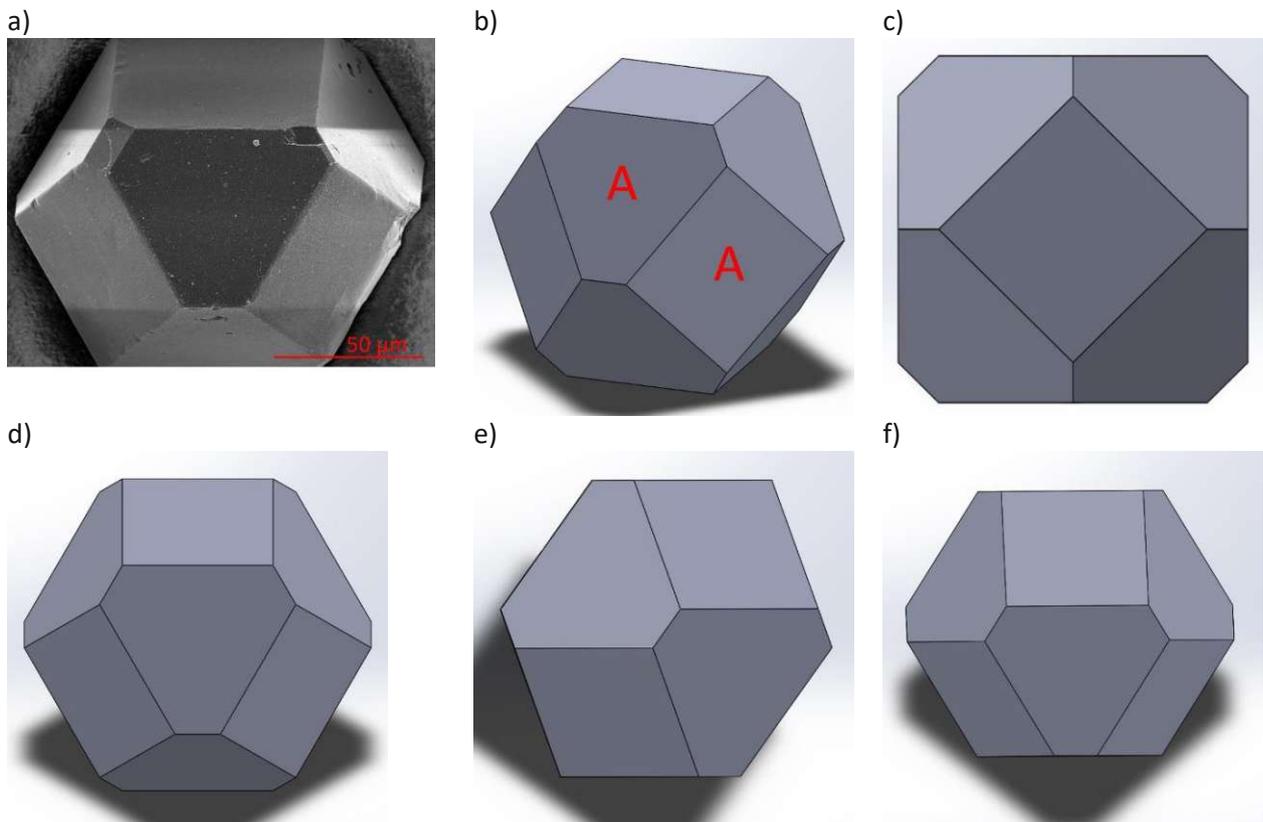
$$t = \frac{V_{ges} \cdot O_{spez} \cdot d}{\dot{d} \cdot A_{expo}} \quad (35)$$

Die spezifische Oberfläche, also Oberfläche pro Volumenelement (bei Granulat muss die Packungsdichte  $f$  noch berücksichtigt werden:  $V_{Granulat} = f \cdot V_{total}$ ), kann wie in Gleichung (36) angeschrieben und vereinfacht werden. Durch einsetzen in Gleichung (35) folgt Ausdruck (37) mit welchem die Schichtdicke berechnet werden kann. Da die spezifische Oberfläche über den mittleren Partikeldurchmesser berechnet wird und hierfür ein sphärisch geformtes Pulver als Ausgangspunkt dient, muss die tatsächliche Substratform mittels dem Oberflächenkorrekturfaktor  $f_s$  erweitert werden. Dies führt zu dem Ausdruck der Dicke  $d$  in Gleichung (37).

$$O_{spez} = \frac{A \cdot f}{V} = \frac{r^2 \cdot \pi \cdot 4 \cdot f}{\frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3}} = \frac{6 \cdot f}{2 \cdot r} \quad (36)$$

$$d = 2 \cdot r_k \cdot \frac{\dot{d} \cdot \Delta t \cdot A_{expo}}{V_{ges} \cdot f \cdot f_s \cdot 6} \quad (37)$$

Bei sphärischen Granulaten sind immer 50 % der Oberfläche eines einzelnen Kornes dem Teilchenstrahl ausgesetzt, womit  $f_s = 1$  gilt. Weicht die Granulatgeometrie von einer Kugel ab, so ist unweigerlich weniger als 50% der Oberfläche eines Einzelkorns exponiert. Betrachtet man beispielsweise einen Mikrodiamanten (**Abbildung 34a**), welcher geometrisch ein Oktaederstumpf mit gleichen Flächen  $A$  ist (**Abbildung 34b**), so gibt es mehrere verschiedene Möglichkeiten, wie dieser in einem Teilchenstrahl positioniert ist.



**Abbildung 34** Unterschiedliche Darstellungen von Diamanten

a) realer Diamant (Ti-beschichtet)

c) Draufsicht Quadratische Fläche

e) Draufsicht kurze Kante des Stumpfes

b) Isometrische Ansicht eines Oktaederstumpfs

d) Draufsicht 6-eckige Fläche

f) Draufsicht lange Kante des Stumpfes

Wie aus den **Abbildung 34c** und **d** ersichtlich, sind von insgesamt 14 Oberflächen mit Flächeninhalt  $A$  je nach Lage nur 5/14, 7/14, 4/14 und 6/14 sichtbar. Im Durchschnitt ist somit nur etwa 1/3 der gesamten Kornoberfläche exponiert. Die effektive Oberfläche ist daher etwa 1,5-mal so groß, wie die Tatsächliche. Mit ähnlichen Überlegungen können beispielsweise elongierte Granulatformen mit einem Zylinder (Radius zu Höhen-Verhältnis:  $h = 3 \cdot r$ ) angenähert werden. Die effektive Oberfläche ist auch hier etwa 1,5-mal so groß, was auch durch experimentelle Ergebnisse bestätigt wird (siehe hierzu Abschnitt 6.2.2).

In der Literatur spricht Zogg [50] in diesem Zusammenhang von „Sphärizität  $\Psi$ “ bzw. ebenfalls vom Formfaktor ( $1 / \Psi$ ). Ein Auszug an Beispielen ist in tabellarischer Form in **Abbildung 35** zu sehen. Die vorgestellten Werte stimmen mit dem hier gemittelten Formfaktor  $f_s = 1,5$  überein.

Stoff	Korngröße [mm]	Sphärizität $\Psi$ [-]	Formfaktor $1/\Psi$ [-]
Kohle: Anthrazit	0,020	0,5–0,7	1,4–2,0
Kohlenstaub, natürlich	0,124	0,65	1,54
Sand: zerkleinert	0,040	0,55	1,82
zerkleinert	0,040–3,0	0,53	1,89
abgerundetes Korn	0,040–3,0	0,8	1,25
Flugsand	0,040–3,0	0,95	1,05
Schlamm sand	0,040–3,0	0,92–0,98	1,02–1,09
Flugasche, kugelig	0,124	0,89	1,12
Glas, zerkleinert	0,124	0,65	1,54

**Abbildung 35** Beispiele für Sphärizität und Formfaktor im Verhältnis zu einer Kugel mit  $\Psi = 1$  nach Zogg [50]

### 3.6. Beschichtungsrechner

Durch die Vielzahl an Einflüssen auf die Schichtdicke, wie z. B. Granulat-Durchmesser, Neigungswinkel des Behälters und damit verbundene exponierte Oberfläche, soll ein Beschichtungsrechner zur Vorabberechnung der Schichtdicke sowie Beschichtungszeit dienen. Mit fortschreitender Projektdauer hat es sich zusätzlich als praktikabel erwiesen, wenn weitere Parameter, wie Gewichtszunahme während der Beschichtung sowie die zugehörige Schichtdicke, errechnet werden.

Die Eingabeparameter sollen sowohl ohne viel Hintergrundwissen über die Anlage und das Substrat möglich sein, als auch die Möglichkeit der Adaption auf neue Geometrien und Granulate bieten. Die Realisierung dieses Rechners in Excel erlaubt ein übersichtliches Darstellen von Daten vergangener Experimente in Listenform, was den Wissenstransfer für weiterführende Arbeiten erleichtert. Die allgemeine Verwendung und Bekanntheit von Excel bietet eine intuitive und benutzerfreundliche Eingabe von Daten. Durch das stetige Wachsen von Möglichkeiten und Anforderungen (Beschichtungsgeometrien, Substratmaterial, Targetmaterial) beim Fortschreiten des Projektes stellt sich die Länge und Struktur des Sytnax zur Datenabfrage als gravierender Nachteil heraus. Da diese Abfragen, sobald diese funktionieren, selten geändert werden müssen bzw. die Erweiterung auf zusätzliche Eingaben sehr modular ist, wird der Rechner weiterhin in Excel ausgeführt (Version: Microsoft Office 365 ProPlus).

#### 3.6.1. Arbeitsblatt „Hauptblatt“

Das Hauptblatt des Rechners gliedert sich im Wesentlichen in die zwei Bereiche Input und Output, welche in **Abbildung 36** zu sehen sind. Sie sind mit den bereits erstellten Datensätzen gefüllt. Die für

die Beschichtung essenziellen Parameter werden, sofern bekannt, im Input-Bereich mittels Dropdown-Auswahl vom Benutzer eingegeben. Im Output-Bereich werden, abhängig von der Eingabe, wenn möglich die entsprechenden Größen berechnet.

Abbildung 36 Hauptblatt des Beschichtungsrechners gegliedert in Input und Output

Zur Berechnung der Schichtdicke in Abhängigkeit der Beschichtungszeit  $d(t)$  sowie der Schichtdicke in Abhängigkeit des Massezuwachses über Substratvolumen  $d(V)$  bzw. Substratdichte  $d(\rho)$  werden die Gleichungen (37) (11) und (27) verwendet. Zur Abschätzung der Beschichtungszeit  $t$  sowie des erwarteten Massezuwachses, jeweils wiederum in Abhängigkeit des Volumens  $m(V)$  oder der Substratdichte  $m(\rho)$  werden die genannten Gleichungen entsprechend umgeformt. Es folgen die Gleichungen (38) bis (40)

$$t = \frac{V_{ges} \cdot O_{spez} \cdot d}{\dot{d} \cdot A_{expo}} \quad (38)$$

$$m_{Schicht}(V) = \left( \left( \frac{d}{r_K} + 1 \right)^3 - 1 \right) \cdot \rho_{Schicht} \cdot f_s \cdot f \cdot V_{ges} \quad (39)$$

$$m_{Schicht}(\rho) = \left( \left( \frac{d}{r_K} + 1 \right)^3 - 1 \right) \cdot \frac{\rho_{Schicht} \cdot f_s \cdot m_{Substrat}}{\rho_{Substrat}} \quad (40)$$

Die notwendigen und auf ein Minimum reduzierten Eingaben sowie die beeinflussten Parameter werden im Folgenden aufgelistet und die Angabe ihrer Notwendigkeit erklärt.

- Substrat:**  
 Auswahl des verwendeten Substrates. Die für die Berechnungen notwendigen Parameter werden aus dem Arbeitsblatt „Substrate“ ausgelesen.
- Kippwinkel:**  
 Neigung  $\alpha$  der Schale (Abschnitt 5.2.4) beeinflusst sowohl Rate als auch exponierte Oberfläche
- Schicht:**  
 Angabe zum Targetmaterial für die Auswahl der Rate sowie Dichte für die Schichtdickenberechnung über die Massenzunahme.

- **Schale:**  
Angabe zur verwendeten Schale für die Auswahl der Rate sowie der Exponierten Oberfläche.
- **Schätzung:**  
Sollte für ein Material noch keine Rate physikalisch bestimmt worden sein, aber entsprechende Abschätzungen mit Hilfe des Sputteryields und der Leistung existieren, so wird hier auf den entsprechenden Datensatz im „Target“ Arbeitsblatt zugegriffen. Wird hier „ja“ gesetzt, so färbt sich zusätzlich die Schrift der kompletten Zeile rot.
- **Leistung:**  
Da die Rate linear von der Leistung abhängt, braucht die Rate nur einmalig bestimmt werden und wird für andere Leistungen hier entsprechend ausgerechnet. Hierbei wird auf die maximal zulässige Leistung Rücksicht genommen, welche mit „max“ ausgewählt werden kann.
- **Substrat-Volumen:**  
Das Substratvolumen, welches in die Schale gefüllt wird, nimmt Einfluss auf die gesamte und exponierte Oberfläche.
- **Schichtdicke:**  
Wird zur Berechnung der Beschichtungszeit (Gleichung (38)) und der erwarteten Massezunahme (Gleichungen (39) und (40)) benötigt.
- **Beschichtungszeit:**  
Wird zur Berechnung der erwarteten Schichtdicke mit Gleichung (37) benötigt.
- **Masse-Schicht:**  
Der Massezuwachs wird hier angegeben und die gravimetrische Schichtdicke sowohl mittels Substratvolumen (Gleichung (11)) als auch Substratdichte (Gleichung (27)) bestimmt. Ist der Probenname gleich dem im Wägungsblatt angegebenen, dann wird dieser Wert automatisch ausgefüllt.
- **Masse-Substrat:**  
Wird für die gravimetrische Berechnung der Schichtdicke mit der Materialdichte benötigt (Gleichung (27)). Auch hier wird der Wert automatisch gesucht, wenn der Probenname gleich dem im Wägungsblatt ist.

Da der gewünschte Output nicht immer einen komplett ausgefüllten Input erfordert, werden im Folgenden die Abhängigkeiten kurz erläutert.

- **Beschichtungszeit  $t$  nach Gleichung (38):**  
Die Berechnung der Beschichtungszeit für eine gewünschte Schichtdicke erfordert neben der Dicke selbst Angaben zum Substrat (Typ und Volumen), der Beschichtungsgeometrie (Schale und deren Neigungswinkel) und des Targets (Material, Leistung).

- Schichtdicke  $d$  nach Gleichung (37):  
Ähnlich, wie bei der Beschichtungszeit, ist hier das Hauptargument die Minimierung der Beschichtungszeit. Zusätzlich müssen die gleichen Angaben zur Beschichtung selbst angegeben werden: Substrat, Kippwinkel, Schichtmaterial, Schale, Leistung, Volumen.
- Massenzunahme  $m_{Schicht}(V)$  über Volumen nach Gleichung (39):  
Die Massenzunahme hängt vom Substrat und dem Schichtmaterial ab. Somit müssen nur die Spalten Substrat, Schichtmaterial, Volumen und Schichtdicke ausgefüllt werden.
- Massenzunahme  $m_{Schicht}(\rho)$  über Dichte und Substratmasse nach Gleichung (40):  
Es müssen die gleichen Angaben wie bei der Massenzunahme in Abhängigkeit des Volumens gemacht werden mit der Ausnahme, dass statt des Volumens die Masse des unbeschichteten Substrats angegeben wird.
- Schichtdicke  $d$  mittels Volumen nach Gleichung (11):  
Bei der Berechnung der Schichtdicke mit dieser Methode werden die gleichen Eingaben, wie bei  $m_{Schicht}(V)$ , gefordert, jedoch wird hier die tatsächliche Massenzunahme des Substrates statt der gewünschten Schichtdicke angegeben.
- Schichtdicke  $d$  mittels Dichte und Substratmasse nach Gleichung (27):  
Es werden die gleichen Parameter, wie bei der Massenzunahme  $m_{Schicht}(\rho)$ , benötigt. Da die Schichtdicke jedoch berechnet werden soll, wird der Massezuwachs stattdessen angegeben.

### 3.6.2. Substratdaten

Die verwendeten Substrate werden im Arbeitsblatt „Substrate“ hinterlegt und über Abfragen vom Hauptblatt wird auf den betreffenden Datensatz zugegriffen. Wie aus **Abbildung 37** ersichtlich, gliedert sich, ähnlich wie beim Hauptblatt, auch das „Substrate“-Arbeitsblatt in einen Input- (Spalte C - F) sowie Output-Bereich (Spalte G - K).

Der Input beschränkt sich neben einem zu vergebenden Namen auf vier Parameter:

- Durchmesser  $2 \cdot r_K$  [ $\mu\text{m}$ ]:  
Der oberflächengewichtete Durchmesser (wie in Abschnitt 6.1 ermittelt) wird in dieser Zelle eingetragen.
- Volldichte  $\rho_{Substrat}$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]:  
Die Volldichte des Substrates wird oft vom Hersteller bekannt gegeben oder kann mittels der Schüttdichte berechnet werden. Hierfür werden Masse  $m$  und Volumen  $V$  des Granulates gemessen und die Dichte  $\rho_{total}$  berechnet ( $m = V \cdot \rho_{total}$ ). Über die Packungsdichte  $f$  kann die Volldichte berechnet werden ( $\rho_{total} = f \cdot \rho_{Substrat}$ ).
- Packungsdichte  $f$ :  
Die Packungsdichte wird ebenfalls häufig vom Hersteller angegeben und variiert im Normalfall zwischen 0,5 und 0,63.

- Oberflächenkorrekturfaktor  $f_s$ :  
Wie bereits in Abschnitt 3.5 erklärt, beschreibt der Faktor die Abweichung der Granulat-körner von einer Kugel und die damit verbundene Vergrößerung der zu beschichtenden effektiven Oberfläche.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		INPUT					OUTPUT				
3	Substrat	Mesh	Durchmesser (µm)	Vdichte (g/cm³)	Schüttdichte ρ	Oberflächenfaktor f <sub>s</sub>	mittleres Kornvolumen (cm³)	mittleres Korngewicht (g)	mittlere Kornoberfläche (cm²) * f <sub>s</sub> wegen Struktur	Oberfläche pro g (cm²/g)	spez. Oberfläche (cm²/ml)
4	Diamant	35/40	501	3,52	0,59	1,5	6,58433E-05	0,000231769	0,011828143	51,03429505	105,99
5	CBN	120/140	126	3,52	0,59	1,5	1,04739E-06	3,68683E-06	0,000748139	202,9220779	421,43
6	Diamant	200/230	76	3,52	0,59	1,5	2,29847E-07	8,09062E-07	0,000272188	336,423445	698,68
7	Diamant	400	38	3,52	0,59	1,5	2,87309E-08	1,01133E-07	6,80469E-05	172,84689	1397,37
8	Diamant	635	19	3,52	0,59	1,5	3,59136E-09	1,26416E-08	1,70117E-05	169,9378	2794,74
9	Diamant	800	12	3,52	0,59	1,5	3,35103E-09	1,17956E-08	7,53987E-05	145,5	13275,00
10	Diamant	1000	6	3,52	0,59	1,5	1,41372E-11	4,97628E-11	4,27E-05	173	17700,00
11	CBN	80/100	160	3,52	0,59	1,5	2,35207E-06	8,11465E-06	1,027668	321,82	810,00
12	1 Glaskugeln S38	58	300	2,5	0,63	1	1,7594E-07	6,82459E-07	3383,458647	810,00	
13	2 Glaskugeln S38	38	475	2,5	0,63	1	4,52132E-08	1,7594E-07	3383,458647	810,00	
14	3 Glaskugeln S38	28	630	2,5	0,63	1	3,35103E-08	1,17956E-08	7,53987E-05	3947,368421	900,00
15	Glaskugeln S38	20	900	2,5	0,63	1	3,6084E-09	1,3045E-08	1,1377E-05	8297,148547	1891,7499
16	Mg-PSZ	59	61	0,6	1,5	4,57054E-09	2,78E-09	1,99781E-05	716,5662147	2622,6323	
17	Glaskugeln S38 Groß	68	0,38	0,6	1	1,64636E-07	6,2561E-08	0,000145267	2321,981424	529,41176	
18	Diamant D126	134,99	3,52	0,6	1,5	1,28796E-06	4,53363E-06	0,000858706	189,4079696	400,02963	
19	Aerogel	1000	0,12	0,55	1,5	0,000523599	6,28319E-05	0,04712389	750	49,5	
20	Glaskugeln S38HS	19,03	0,38	0,6	1	3,6084E-09	1,37119E-09	1,1377E-05	8297,148547	1891,7499	
21	IM16K-2F	18	0,46	0,58	1	3,05363E-09	1,40467E-09	1,01788E-05	7246,376812	1933,3333	
22	TypS 40-70µm										

Abbildung 37 Datensätze bekannter Substrate, gegliedert in „Input“ und „Output“

Der Output berechnet sich ausschließlich aus den eingegebenen Substratparametern wie folgt:

- Mittleres Kornvolumen des Substrates  $V_{Korn}$  [cm<sup>3</sup>]:  
Berechnet das Volumen eines einzelnen Kornes des Granulates mit dem mittleren oberflächengewichteten Durchmesser.

$$V_{Korn} = \frac{\pi \cdot (2 \cdot r_K)^3}{6} \quad (41)$$

- Mittleres Korngewicht des Substrates  $m_{Substrat}$  [g]:  
Berechnet die mittlere Masse eines Kornes mit der Reindichte.

$$m_{Korn} = V_{Korn} \cdot \rho_{Substrat} = \frac{\pi \cdot (2 \cdot r_K)^3}{6} \cdot \rho_{Substrat} \quad (42)$$

- Mittlere Kornoberfläche  $O_{Korn}$  [cm<sup>2</sup>]:  
Berechnet die Oberfläche eines Kornes mit dem gewichteten mittleren Durchmesser.

$$O_{Korn} = \pi \cdot (2 \cdot r_K)^2 \cdot f_s \quad (43)$$

- Oberfläche pro Gramm Substrat  $O_m$  [cm<sup>2</sup>/g]:

$$O_m = \frac{O_{Korn}}{m_{Korn}} = \frac{6 \cdot f_s}{2 \cdot r_K \cdot \rho_{Substrat}} \quad (44)$$

- Oberfläche pro Milliliter Substrat  $O_{spez}$  [cm<sup>2</sup>/ml]:

$$O_{spez} = \frac{f \cdot O_{Korn}}{V_{Korn}} = \frac{6 \cdot f \cdot f_s}{2 \cdot r_K} \quad (45)$$

Im Wesentlichen werden für die Berechnung im Hauptblatt die spezifische Oberfläche sowie die Volldichte benötigt. Sämtliche andere Werte sollen die Relationen in Bezug auf Oberfläche oder Korngewicht zwischen den unterschiedlichen Substraten klarstellen und eine Hilfe beim Abschätzen der zu wählenden Beschichtungsparameter, wie zum Beispiel Neigungswinkel und Drehgeschwindigkeit, darstellen.

### 3.6.3. Targetdaten

Zur Berechnung der Schichtdicke bzw. Beschichtungszeit (Gleichung (37) & (38)) wird unter anderem die materialabhängige Beschichtungsrate  $\dot{d}$  benötigt. Im Arbeitsblatt „Targets“ werden in Abhängigkeit der Schalengeometrie und der unterschiedlichen Neigung die Beschichtungsraten gespeichert (**Abbildung 38**).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19				
Schicht				SB	SB	SB	SB	SB	SB	MS	MS	MS	MS		Korrekturfaktor	SBS	SBS	SBS	SBS				
Schätzung				ja	SB	ja	SB	nein	SB	nein	ja	SB	nein	MS	Rate	ja	SB	ja	SB	nein	SB	nein	SB
Material				28°	45°	35°	28°	45°	35°	35°	45°	35°	45°	Reduktion		28°	45°	28°	45°				
Dichte				nm/s	W		nm/s	nm/s	nm/s	nm/s													
Yield / Cu																							
Cu	8,92	1		2,600	1,460	2,030	2,600	1,460	2,000	2,426	1,875	2,426	1,875	1000	1	2,739	1,835	2,739	1,8				
Ti	4,507	0,41		0,895	0,503	0,699	0,914	0,843		0,836	0,646	0,836	0,646	700	1,2	0,943	0,632						
Cr	7,14	0,65		0,993	0,558	0,775	0,919	0,927		0,926	0,716	0,926	0,716	800	0,734376147	1,046	0,701						
W	19,25	0,42		1,001	0,562	0,782	0,927	0,927		0,934	0,722	0,934	0,722	900	1,01876	1,055	0,707						
Mo	10,28	0,51		1,107	0,621	0,864	1,025	0,927		1,033	0,798	1,033	0,798	850	0,981791	1,166	0,781						
Al	2,7	0,77		1,802	1,012	1,407	0,420	0,711		1,681	1,299	1,681	1,299	900	1	1,898	1,272						
Ru	12,37	0,71		1,477	0,829	1,153				1,378	1,065	1,378	1,065	800	1	1,556	1,042						

**Abbildung 38** Beschichtungsraten verschiedener Materialien in unterschiedlichen Geometrien

Eine zusätzliche Unterscheidung erfolgt zwischen gemessenen und geschätzten Raten mit Berücksichtigung der maximal zulässigen Leistung auf den 4“ AJA-Targets. Für Materialien, für die noch keine Beschichtungsrate bestimmt wurde, erfolgt die Berechnung mittels Gleichung (46). Aus den experimentellen Erkenntnissen zeigen sich Abweichungen im Bereich von 0,5 bis 1,5 (dabei wurde der empirische Korrekturfaktor  $C_R$  berücksichtigt) weshalb der Ausdruck „Schätzung“ treffender ist, als Berechnung. Voraussetzung und Ausgangspunkt hierfür ist die bei allen Geometrien und Neigungswinkel bekannte Beschichtungsrate von Kupfer  $R_{Cu}$ .

$$R_x = R_{Cu} \cdot \frac{Y_X}{Y_{Cu}} \cdot \frac{P_X}{P_{Cu}} \cdot C_R \quad (46)$$

Die aus der Theorie bekannten Sputteryields eines beliebigen Materials  $Y_X$  und Kupfer  $Y_{Cu}$  [8] sowie deren Verhältnis zueinander beeinflussen die Kupfer-Rate linear. Ebenfalls linear in die Rate fließt das Verhältnis der maximal zulässigen Leistungen  $P_X$  und  $P_{Cu}$  (Angabe laut Hersteller; Abschnitt 5.2.3) ein.

### 3.6.4. Verhältnis von Oberfläche zu Füllvolumen

Im dem Arbeitsblatt „Funktionen“ werden die Gleichungen des Verhältnisses von exponierter Oberfläche zu Füllvolumen definiert. Die Auswahlkriterien für die Matrix der gespeicherten Funktionen sind die Beschichtungsschale und der zugehörige Neigungswinkel, wie in **Abbildung 39** zu sehen ist. In dem weiteren Abschnitt 5.2.6.2 beschrieben, folgt die Oberfläche-/ Volumen-Beziehung in der allgemeinen Form von Gleichung (55).

	A	B	C	D	E
1	Schalename				
2	S8	M8	SBS		
3	23*	(0+ 425.44196*(1 - EXP(-PH/1179.9642)) + 103.96194*(1 - EXP(-PH/95.2356)))	0	(0+ 425.44196*(1 - EXP(-PH/1179.9642)) + 103.96194*(1 - EXP(-PH/95.2356)))	0
4	43*	(34.46+(235.098*(1-EXP(-PH/584.95))+68.64*(1-EXP(-PH/37.384))))	(91.42703+(-61.3557)*exp(-PH/97.35932))	(34.46+(235.098*(1-EXP(-PH/584.95))+68.64*(1-EXP(-PH/37.384))))	0
5	33*	(10.54699+298.97282*(1-EXP(-PH/732.45187))+91.8207*(1-EXP(-PH/53.51843)))	0		0
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					

Abbildung 39 Funktionen für das Verhältnis von Füllvolumen zu exponierter Oberfläche

### 3.6.5. Wägung

Im Arbeitsblatt „Wägung“ (Abbildung 40) können sämtliche Massen eingegeben und entsprechend nach Input berechnet werden. Wichtig ist die gleiche Namensgebung der Probe, da im Hauptblatt die Massen durch einen Namensvergleich automatisch ausgelesen werden.

Als Input, für die Berechnung nach Gleichung (11), wird hier benötigt:

- Die Masse der Schale vor dem Beschichten
- Die Masse der befüllten Schale  
(Im Output wird die Masse des Substrates automatisch errechnet.)
- Die Masse der beschichteten und befüllten Schale
- Die Masse der beschichteten und leeren Schale

Optional dazu können auch die Massen der beiden Targets vor und nach dem Beschichtungsvorgang eingetragen werden. Wird das Target nicht nach jeder Beschichtung gewogen, sondern nur am Ende der Lebenszeit kann in erster Näherung eine lineare Gewichtsabnahme durch die Erosion angenommen werden und entsprechend der Betriebszeit aufgeteilt werden. Diese Daten dienen, wie in Abschnitt 3.4.2 erklärt, ebenfalls einer Abschätzung der Schichtdicke.

Als Output werden folgende Daten errechnet:

- Die Summe des Materials auf der Schale
- Die Summe des Materials auf den Kugeln nach Gleichung (12)
- Die Summe des Materials in der Anlage:  
Berechnet durch den Targetabtrag nach Gleichung (47). Benötigt wird die Eingabe des Massenabtrags  $m_{Abtrag,A}$  und  $m_{Abtrag,B}$  von den Targets der Quelle A und B sowie die Massenzunahme  $m_{Schale}$  der Schale und des Granulates  $m_{Kugel}$ .

$$m_{Anlage} = (m_{Abtrag,A} + m_{Abtrag,B}) - (m_{Schale} + m_{Kugel}) \quad (47)$$

- Die Abträge der Targets aus Quelle A und B durch Messung des Gewichts vor und nach einer Beschichtung.
- Die Volumenzunahme  $V_{Zunahme}$  in  $\text{cm}^3$  über die dichte nach  $V_{Zunahme} = m_{Kugel} / \rho_{Material}$ .

1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W
2	Profession	Beschichtungsart	Vor-Sputtern	Haftschicht	Vor-Sputtern	North-Sputtern	Material	Dicke	Dicke	Material	Summe	Abtrag von	Target	Summe									
37	MSD-Cu-04	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
38	MSD-Cu-05	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
39	MSD-Cu-06	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
40	MSD-Cu-07	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
41	MSD-Cu-08	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
42	MSD-Cu-09	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
43	MSD-Cu-10	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
44	MSD-Cu-11	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
45	MSD-Cu-12	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
46	MSD-Cu-13	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
47	MSD-Cu-14	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
48	MSD-Cu-15	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
49	MSD-Cu-16	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
50	MSD-Cu-17	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
51	MSD-Cu-18	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
52	MSD-Cu-19	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
53	MSD-Cu-20	1	3001	3002	3003	3004	3005	3006	3007	3008	3009	3010	3011	3012	3013	3014	3015	3016	3017	3018	3019	3020	3021
54	MS-BA-01	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
55	MS-BA-02	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
56	MS-BA-03	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
57	MS-BA-04	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
58	MS-BA-05	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
59	MS-BA-06	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
60	MS-BA-07	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
61	MS-BA-08	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
62	MS-BA-09	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
63	MS-BA-10	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
64	MS-BA-11	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
65	MS-BA-12	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
66	MS-BA-13	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
67	MS-BA-14	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
68	MS-BA-15	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
69	MS-BA-16	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
70	MS-BA-17	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
71	MS-BA-18	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
72	MS-BA-19	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20
73	MS-BA-20	1	1200.02	1279.02	1200.01	1200.03	1200.04	1200.05	1200.06	1200.07	1200.08	1200.09	1200.10	1200.11	1200.12	1200.13	1200.14	1200.15	1200.16	1200.17	1200.18	1200.19	1200.20

Abbildung 40 Wägungs-Arbeitsblatt im Beschichtungsrechner

Abschließend lässt sich festhalten, dass sich mit diesem Rechner realistische Abschätzungen der Schichtdicke erzielen lassen. Durch die einfache Handhabung und universelle Adaptierbarkeit ist weiters ein Vergleich mit anderen Beschichtungsmethoden möglich. Es können gute Vergleiche der hier vorgestellten Beschichtungsmethode mit dem Stand der Technik vorgenommen werden.

## 4. Stand der Technik

In diesem Kapitel soll der aktuelle Stand der Forschung, welcher im Bezug zu diesem Projekt relevant ist, diskutiert werden. Primär werden die unterschiedlichsten Methoden zur Beschichtung von granularen Materialien beleuchtet. Diverse Ideen des Autors und Vorschläge für Einsatzgebiete für die von uns beschichteten Substrate werden ebenfalls hier behandelt. Auch der Bezug auf den Stand der Dinge für konkrete Anwendungen, welche im Projektantrag genannt werden, wird hergestellt.

### 4.1. Methoden zur Granulatbeschichtung

PVD-Methoden und im Speziellen die hier verwendete Technik des Magnetron-Sputterns sind nur bestimmte Methoden unter einer Vielzahl möglicher Varianten, Granulat zu beschichten. Um einen Überblick über andere Methoden, wie z. B. nasschemische Verfahren (electroless plating und sol-gel Beschichtungen), chemische Gasphasenabscheidung sowie andere Beschichtungsaufbauten mit Magnetron Sputtern, zu erhalten, werden im Folgenden einige Beispiele gezeigt sowie Vor- und Nachteile beleuchtet. Nach einer kurzen Einleitung über die allgemeine Funktionsweise folgt der direkte Bezug auf die Granulatbeschichtung mit der SuperBowl der inhaltlich auf den eigentlichen Beschichtungsmechanismus, vorgestellt in Kapitel 5, vorgreift. Aufgrund der Zusammenarbeit mit Schmid [51] und der thematischen Überschneidungen mit seiner Arbeit sind die hier behandelten alternativen Methoden zur Granulatbeschichtung ähnlich der in seiner Dissertation vorgestellten.

#### 4.1.1. Elektrochemische Beschichtungen

Bei der elektrochemischen Beschichtung werden durch Reduktion, also Aufnahme einer gewissen Anzahl  $n$  an Elektronen  $e$ , positive Metallionen  $M^{n+}$ , oft aus einer wässrigen Lösung, nach Gleichung (48) entladen und lagern sich in metallischer Form  $M$  auf der Kathode ab [52].



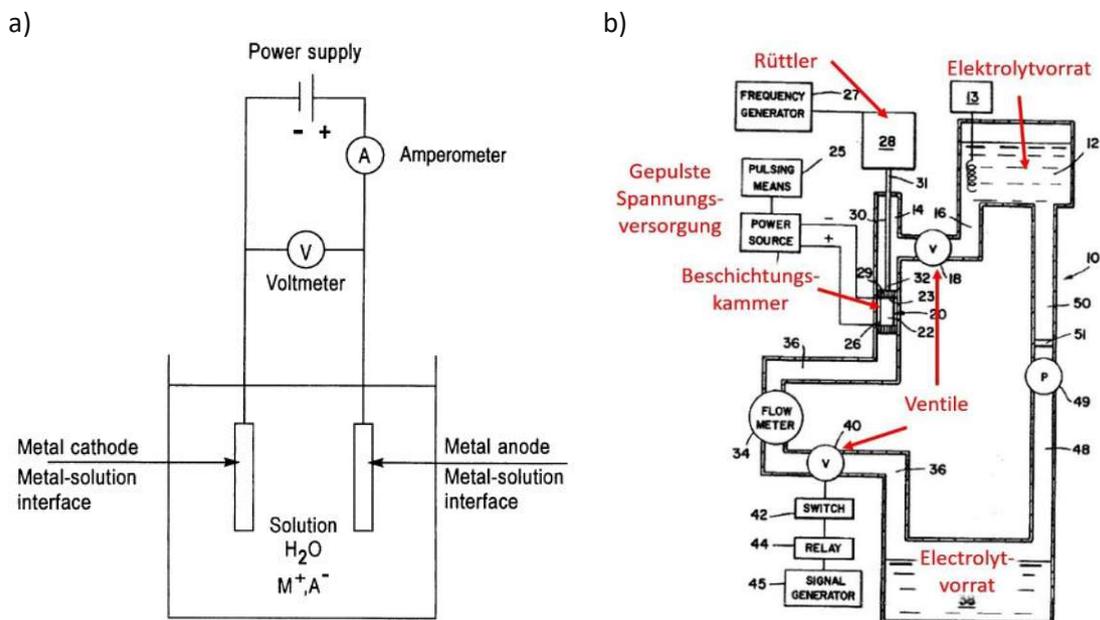
Je nachdem ob die Elektronen mit einer externen Spannungsversorgung oder durch ein Reduktionsmittel zur Verfügung gestellt werden, spricht man entweder von Elektroplattieren oder einer stromlosen Abscheidung.

### 4.1.1.1. Galvanotechnik / Elektroplattieren

Bei der Galvanik wird über zwei Elektroden durch ein elektrolytisches Bad mit einer Spannungsquelle Strom geleitet (**Abbildung 41a**). Das metallische Substrat ist als Kathode geschaltet. Das Elektrolysebad setzt sich aus einem Lösungsmittel (oft Wasser) und den darin gelösten Metallsalzen zusammen. Ein typisches Beispiel einer Reaktionsgleichung für die Beschichtung mit Kupfer ist in Gleichung (49) gezeigt. Hier wird ein zweifach ionisiertes Kupferion mit zwei Elektronen zu Kupfer reduziert.



Eine wesentliche Voraussetzung dieser Beschichtungsmethode ist, dass das Substrat leitfähig sein muss, was die Materialwahl limitiert, oder eine entsprechende Vorbehandlung angewendet werden muss.



**Abbildung 41** a) Elektrochemische Zelle für Deposition von einem Metall M aus einer wässrigen Lösung mit dem Metallsalz MA [52]  
 b) Schematischer Aufbau einer Beschichtungsanlage für Granulat mittels Elektroplattieren [53]

### Beschichtung von Partikeln mittels Elektroplattieren

In der Literatur finden sich diverse Patente über die galvanische Beschichtung von Partikeln [53, 54, 55]. Um Partikel mittels Elektroplattieren homogen beschichten zu können, sind einerseits leitfähige Partikel, andererseits eine ausreichende Durchmischung notwendig. Sollen Mikroglasskugeln beschichtet werden, wie in dem Patent von Yu und Illige [53], so wurden diese erst mit einer Platinschicht von etwa 100 nm mit dem Sputterverfahren beschichtet und anschließend in einem in diesem Patent vorgestellten Apparat, wie in **Abbildung 41b** gezeigt, weiter beschichtet. Im Wesentlichen wird hierfür ein ausreichender Durchfluss des Elektrolyten durch eine Kammer, in der sich das Substrat befindet, benötigt. Die Kammer selbst ist hierbei durch zwei poröse Membranen begrenzt, deren Poren nicht größer sein dürfen, als das Substrat, da dieses sonst ausgespült wird. Über Ventile wird der Durch-

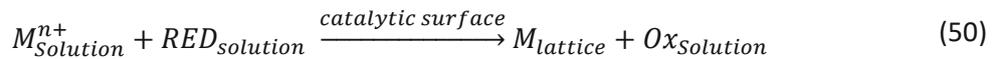
fluss geregelt und mit einer gepulsten Spannungsversorgung die chemische Reaktion angetrieben. Abhängig von der chemischen Reaktion können sich gasförmige Nebenprodukte bilden, welche sich auf der Oberfläche des Granulates absetzen und den Kontakt zwischen Elektrolyten und Oberfläche verhindern. Damit wird eine homogene Beschichtung unmöglich. Um die Gasansammlung an der Oberfläche zu reduzieren, kommt während der Beschichtung ein mit der Kammer verbundener Rüttler zum Einsatz. Durch die Natur der galvanischen Beschichtung werden aufgrund der Spitzenwirkung (höheres elektrisches Feld an spitzen Formen) Ecken und Kanten inhomogen beschichtet.

**Vorteile:** vergleichsweise hohe Beschichtungsraten, günstige Aufbauten

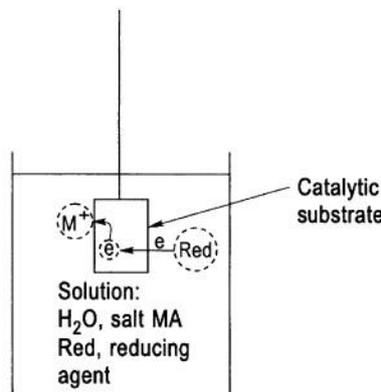
**Nachteile:** leitfähiges oder entsprechend leitfähig vorbeschichtetes Substrat, limitierte Schichtauswahl aufgrund benötigter chemischer Reaktionen

#### 4.1.1.2. Stromlose Galvanik

Im Vergleich zum Elektroplattieren wird bei der stromlosen Galvanik keine Spannungsversorgung benötigt, um die Schichtabscheidung aufrecht zu erhalten. Hierbei werden Metallionen aus der Lösung  $M_{Solution}^{n+}$  mit Hilfe eines Reduktionsmittels  $RED_{solution}$  (Elektronenquelle) auf einer katalytischen Oberfläche reduziert. Nach Gleichung (50) setzt sich auf der Substratoberfläche somit das Metall  $M_{lattice}$  ab. Das Oxidationsprodukt  $OX_{solution}$  des Reduktionsmittels bildet sich ebenfalls aus der Reaktion [52].



Ein schematischer experimenteller Aufbau ist hierbei in **Abbildung 42** zu sehen und besteht aus einem Gefäß mit der wässrigen Lösung welches die Metallsalze und das Reduktionsmittel enthält, sowie ein darin eingetauchtes Substrat. Wesentlicher Vorteil gegenüber der Galvanotechnik ist, dass man kein elektrisch leitfähiges Substrat benötigt [56]. Als Nachteil steht dem gegenüber, dass eine katalytische Oberfläche, und damit auch diverse Schritte der Vorbehandlung bzw. zur Aktivierung der Oberfläche, notwendig sind.



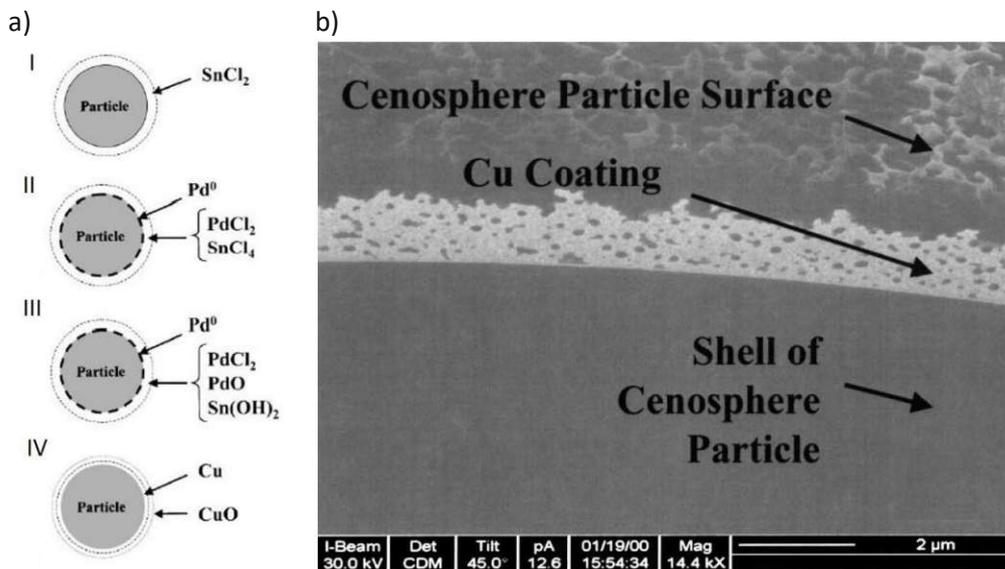
**Abbildung 42** Elektrochemische Zelle für stromlose Beschichtung eines Metalls  $M$  aus einer wässrigen Lösung mit gelösten Metallsalzen  $MA$  mithilfe eines Reduktionsmittels  $Red$  [52]

Ähnlich, wie bei der Galvanik, ist auch bei der stromlosen Abscheidung die Materialwahl sehr limitiert. Die Schichten enthalten neben dem abzuscheidenden Material auch geringe Anteile des Reduktionsmittels. Typische abgeschiedene Reinelemente sind Gold, Kobalt, Kupfer, Nickel, Palladium, Platin und Silber [57, 58, 59, 60, 61, 62].

## Beschichtung von Partikeln mittels stromloser Galvanik

In der Literatur sind häufig Veröffentlichungen von stromlos beschichteten Partikeln, im Speziellen MHGs, in Zusammenhang mit Mikrowellen und magnetischen Absorbern zu finden. Häufig wird hierbei mit ferritischen oder Co-reichen Schichten gearbeitet [63, 64, 65]. Wird speziell die Mikrowellenabsorption über Leitfähigkeitssteigerung von Granulaten adressiert, findet auch die stromlose Silberbeschichtung Anwendung [66].

Aufgrund der Häufigkeit der Verwendung von Kupferschichten in dieser Arbeit, und der dadurch möglichen Vergleichbarkeit, wird als Beispiel zur stromlosen Galvanik die Beschichtung von sphärischen Flugaschepartikeln, auch Cenosphären genannt, vorgestellt [67]. Die chemische Zusammensetzung ähnelt hierbei den MHGs und besteht hauptsächlich aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [68]. Die benötigten Schritte für die Beschichtung mit Kupfer sind schematisch in **Abbildung 43a** dargestellt und starten mit der Reinigung und Aktivierung der inerten Oberfläche (I - III). Hierfür wird das Granulat in einer Mischung aus  $\text{SnCl}_2$  (5 g/l) und  $\text{HCl}$  (30 ml/l) für eine Stunde gerührt. Anschließend wird die Oberfläche in einem Säurebad aus  $\text{PdCl}_2$  (0,4 – 1,0 g/l) und  $\text{HCl}$  (5 ml/l) für 50 Minuten aktiviert. Nach der Aktivierung werden die Partikel abgefiltert und in deionisiertem Wasser gewaschen. Nach der eigentlichen Kupferbeschichtung in einem Bad aus 5 g/l  $\text{NaOH}$ , 30 g/l  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , 12 g/l  $\text{CuSO}_4$  und 20 ml/l  $\text{HCHO}$  (**Abbildung 43a** IV) werden die Partikel in einem Vakuumofen bei 110 °C für 1 Stunde getrocknet. Das Reduktionsmittel  $\text{HCHO}$  formt hierbei die für die Reaktion notwendigen Kupferionen  $\text{Cu}^{2+}$ . Das abgeschiedene Kupfer fungiert anschließend als selbstkatalytische Oberfläche für die weitere Reaktion. Abhängig von der zu beschichtenden Menge an Cenosphären (5 g bzw. 50 g) bildet sich eine mehr oder weniger Dicke Schicht im Bereich von 200 nm – 1,2  $\mu\text{m}$  aus (**Abbildung 43b**). Die Schicht selbst ist hierbei sehr porös und enthält zum Teil noch Residuen des Aktivierungsprozesses.



**Abbildung 43** a) Produktionsschritte zur Beschichtung von Cenosphären mittels stromloser Galvanik [67]  
I-III Aktivierung der Oberfläche; IV Schichtabscheidung

b) FIB-Schnitt an stromlos beschichteten Cenosphären, sehr poröse 1,2  $\mu\text{m}$  dicke Cu-Schicht [67]

**Vorteile:** keine teure Vakuumtechnik notwendig

**Nachteile:** limitierte Schichtauswahl und Reinheit aufgrund benötigter chemischer Reaktionen, aufwändige Vorbehandlung zur Aktivierung der Oberfläche, teure Aktivatoren und

große Mengen benötigen bei großer Oberfläche, teils komplexe chemische Abläufe, Abfallbehandlung der Residuen

### 4.1.1.3. Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren ist eine nasschemische Technik, um entweder dünne Schichten abzuschneiden oder Pulver sowie Fasern herzustellen. Hierbei wird entweder eine homogene chemische Lösung oder eine kolloidale Suspension (feste Teilchen dispergiert in Flüssigkeit), als „Sol“ bezeichnet, kondensiert um eine drei dimensionale Struktur zu formen, auch als „Gel“ genannt [69, 70, 71].

Zur Ausbildung des „Sol“ benötigt man als Ausgangsmaterial, auch Präkursor genannt, Alkoxide oder metallorganische Salze in einer alkoholischen Lösung bzw. anorganische Salze in einer wässrigen Lösung [72]. Im wässrigen Sol-Gel-Prozess ist der erste Schritt die Hydrolyse, bei der M-OH-Spezies geformt werden, welche nicht stabil sind und mit anderen Spezies reagieren. Die instabilen M-OH-Gruppen kondensieren mit anderen M-OH-Gruppen und formen M-O-M-Bindungen unter der Freisetzung von Wasser oder Alkohol, was wiederum zur Ausbildung eines Netzwerkes führt. Die einzelnen beteiligten Partikel sind Nanopartikel mit Durchmessern  $< 100$  nm [73]. Die sich formierende Struktur ist als Gel zu betrachten, also ein Festkörper mit Flüssigkeit in den Poren. Zur Beschleunigung der Hydrolyse werden oft Säuren oder Basen dem Sol beigemischt, welche ihrerseits wiederum die Struktur des ausgebildeten Netzwerkes beeinflussen. Polymerartige Strukturen werden im sauren und Partikel ähnliche Strukturen im basischen Fall ausgebildet. Wird die Schicht im Gel-Zustand noch weiter getrocknet, tritt ein Schrumpfen von etwa 50 – 70 % ein oder das Netzwerk bricht zu einem Pulver zusammen [73].

#### Beschichtung von Partikeln mittels Sol-Gel Verfahren

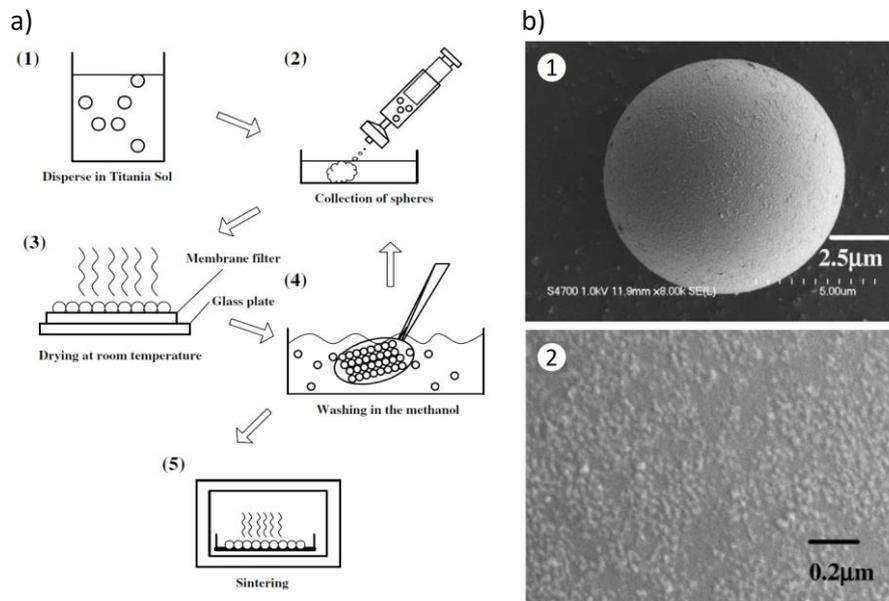
Das Sol-Gel-Verfahren wird in der Literatur oft in Verbindung mit  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen für photokatalytische Anwendungen erwähnt und im Speziellen für die Wasseraufbereitung verwendet [74, 75].

Im direkten Vergleich mit einer in dieser Arbeit abgeschiedenen Schicht kann die Beschichtung von pulverförmigem Kathodenmaterial für eine Lithium-Ionen-Zelle mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  genannt werden [76]. Besagte Beschichtung wird in Abschnitt 6.6. behandelt.

Wie eingangs erwähnt, können keine Reinmetalle mittels Sol-Gel-Verfahren abgeschieden werden, womit Kupfer für den direkten Vergleich mit dieser Arbeit ausfällt. Aufgrund der industriellen Relevanz von Titan- bzw.  $\text{TiO}_2$ -Schichten soll die Beschichtung von Mikrohohlglaskugeln mit dem Sol-Gel-Prozess als Beispiel näher diskutiert werden.

Im Experiment von Haraguchi [77] werden monodisperse MHGs mit einem Durchmesser von  $10 \mu\text{m}$  mit  $\text{TiO}_2$  beschichtet. Die einzelnen Arbeitsschritte, schematisch in **Abbildung 44a** gezeigt, starten mit der Dispergierung der MHGs in einer Titan-Tetraoxid-Ethanollösung, welche Hydroxypropyl enthält (1). Nach mehreren Stunden bildet sich auf der Sphärenoberfläche das Gel aus und können mit einem Membranfilter abgeschöpft (2) und auf einer Glasplatte an der Luft getrocknet werden (3). Um homogene Schichten zu erhalten, werden die Sphären noch in einem Methanolbad gewaschen (4). Alle Arbeitsschritte werden mehrmals wiederholt. Abschließend werden die  $\text{TiO}_2$ -Schichten noch bei 400

bis 800 °C gesintert (5). Die Oberfläche der beschichteten Sphären erscheint in den SEM-Aufnahmen (**Abbildung 44b** 1 - Überblick & 2 - Vergrößert) sehr homogen. Die Schichtdicke wird von Haraguchi auf unter 100 nm geschätzt. Über die gleichzeitig beschichtbare Menge wird in dieser Veröffentlichung nicht gesprochen.



**Abbildung 44** a) Arbeitsschritte (1) bis (5) für Beschichtung von MHGs mit  $\text{TiO}_2$  mittels Sol-Gel-Verfahren [77]  
 b)  $\text{TiO}_2$  beschichtete MHG im Überblick (1) und mit vergrößerter Oberfläche (2) [77]

Betrachtet man die wesentlichen Daten für die Beschichtung, wie z. B. durchschnittliche Kugelgröße und Schichtdicke sowie den Zeitaufwand mehrerer Stunden für die Dispergierung und Trocknung, zudem die mehrmalige Wiederholung des kompletten Prozesses, ist der Zeitaufwand für eine Beschichtung einer bestimmten Dicke durchaus mit den Beschichtungsraten in der SuperBowl vergleichbar.

**Vorteile:** keine teure Vakuumtechnik notwendig, günstige Technologie, Niedertemperatur Abscheidungen möglich, Dotierungen möglich

**Nachteile:** keine reinen Metalle abscheidbar, Schichtstress durch Trocknung

#### 4.1.2. Chemische Gasphasenabscheidung

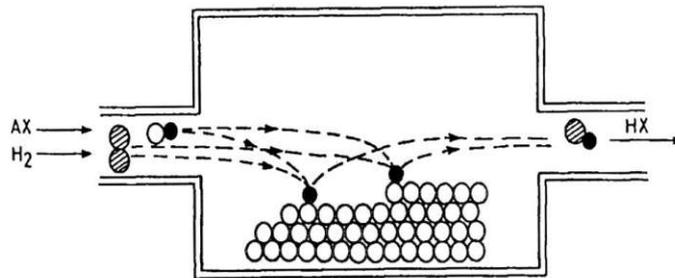
Nach Pierson [78] ist die chemische Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition CVD) definiert als die Deposition von Feststoffen auf einer geheizten Oberfläche aus einer chemischen Reaktion in der Gasphase. Es können Schichten, Pulver und Fasern erzeugt werden, wobei die abscheidbaren Materialien nahezu alle Metalle, aber auch viele nichtmetallische Elemente, wie Kohlenstoff und Silizium oder Mischungen daraus (Karbide, Nitride und Oxide), umfassen.

Generell werden bei konventionellen CVD-Abscheidungen Gasgemische in einen Reaktor eingelassen, wo sie an der Substratoberfläche reagieren. Die gasförmigen Residuen werden im Anschluss wie-

der abgesaugt (**Abbildung 45**) [79]. Das Gasgemisch AX besteht hierbei aus dem abzuscheidenden Material A und dem gasförmigen Reaktionsprodukt X. Im Fall einer Reduktion, meist mit Wasserstoff, wird zusätzlich Wasserstoff ( $H_2$ ) in den Reaktor eingelassen. Es gilt die Reaktionsgleichung (51).



Um die chemische Reaktion in Gang zu setzen, unterscheidet man prinzipiell zwischen zwei Methoden: Die thermische Aktivierung (Heizen des Substrates auf Temperaturen  $> 900\text{ }^\circ\text{C}$ ) und die Plasmaaktivierung (Plasma wird in Substratnähe gezündet, Temperaturen von  $300 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ ) [78]. Bei CVD-Abscheidungen ist kaum eine Anforderung an die Substratgeometrie gestellt, da es sich nicht, wie beim PVD, um einen „Line of Sight“-Prozess handelt. Das Substrat muss dennoch mit der gesamten Oberfläche zu gleichen Zeiten dem Gas exponiert sein, um homogene Schichten abzuscheiden zu können. Eine Durchmischung des Substrates schafft hier Abhilfe und wird oft über einen Wirbelschicht-Reaktor realisiert. Ebenfalls zum Einsatz bei der Partikelbeschichtung kommen Festbett- oder rotierende Reaktoren [80]. Generelle Probleme beim Pulver-Handling stellen, ähnlich wie beim PVD-Prozess, die Agglomerationen bei zunehmender Schichtdicke dar.



**Abbildung 45** Schematische Darstellung einer konventionellen CVD-Beschichtung [79]

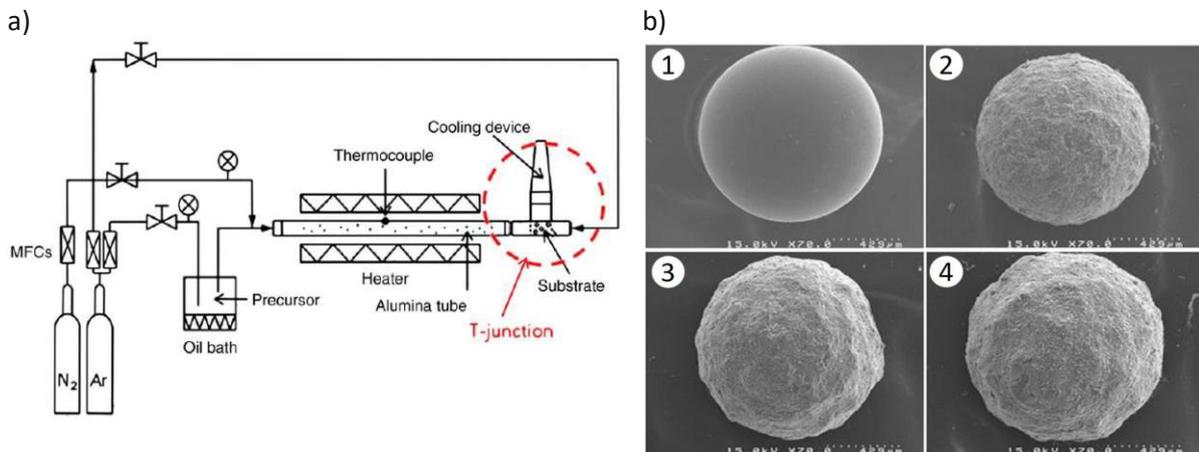
### Beschichtung von Partikeln mittels CVD

Der Bedarf an beschichteten Partikeln kann unter anderem auch mit der CVD-Technik abgedeckt werden. Als Beispiel seien die Versuche zur Beschichtung von Glaskugeln [81, 82] als auch von abrasiven Materialien in einem Wirbelschichtreaktor [83] von Rohr genannt.

Quitza [84, 85] stellt eine Anlage vor, bei der Polyethylenpartikel mit einer Hohlkathodenentladung beschichtet werden. Es wird ein kontinuierlicher Prozess genutzt, bei dem das Substrat über eine spiralförmige Bahn entlang eines zylindrischen Reaktors entgegen der Schwerkraft wandert. An oberer Stelle rieselt das Pulver durch die Entladung und wird mithilfe des Reaktivgases beschichtet. Nach dem Fall sammelt es sich am Reaktorboden und wird an die oberste Position transportiert, um erneut die Entladung zu passieren.

Konkret soll hier jedoch das Experiment von Lee [86] zur Beschichtung von Glaskugeln mit  $TiO_2$  im Folgenden diskutiert werden. Der Aufbau ist schematisch in **Abbildung 46a** gezeigt. Der Präkursor (Tetraisopropylorthotitanat, engl.: titanium tetra iso-propoxide; TTIP) aus einem Vorratsbehälter wird in einem Dampfdrucksättiger, auch Bubbler genannt, mithilfe von Argon bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  verdampft. Ein Gasgemisch aus TTIP, Ar und  $N_2$  wird durch ein geheiztes Aluminiumrohr zur gekühlten Beschichtungskammer mit den Glaskugeln geleitet. Die Glaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von  $1,25\text{ mm}$  werden in einem Alkoholbad für 30 Minuten vorgereinigt und im Anschluss für 10, 30, 60 oder 120 min

beschichtet. Die Oberflächen der unterschiedlich lang beschichteten Glaskugeln sind in **Abbildung 46b** zu sehen und erscheinen homogen. Schichtdicken oder gleichzeitig beschichtete Menge pro Charge der relativ großen Glaskugeln werden nicht diskutiert.



**Abbildung 46** a) Versuchsaufbau von Lee [86] zur Beschichtung von  $\text{TiO}_2$  auf Glaskugeln  
 b) Unterschiedliche Schichtdicken auf Glaskugeln; (1) Unbeschichtet;  $\text{TiO}_2$  Beschichtung bei Beschichtungszeiten: (2) 10 min (3) 60 min (4) 120 min [86]

**Vorteile:** kein „line of sight“ Prozess, hohe Abscheideraten

**Nachteile:** limitiert in der Materialwahl (chem. Reaktion muss möglich sein), teures Vakuum Equipment, Niederdruckprozess, oft hohe Temperaturen notwendig für Reaktion, Durchmischung notwendig, um Kontakt von Gas mit Substratoberfläche zu garantieren

### 4.1.3. Kathodenzerstäubung

Im Vergleich zu den bis jetzt vorgestellten Beschichtungsverfahren ist die Materialwahl für die Quelle, auch Target genannt, beim Magnetron Sputtern nahezu uneingeschränkt. Skalierbarkeit sowie zuverlässiges Prozessmanagement haben es zu einem unverzichtbaren Werkzeug in vielen Industriezweigen werden lassen. Die Möglichkeit, Schichten reaktiv abzuscheiden, wie zum Beispiel Nitride und Oxide, erweitern das Spektrum der fertigmachen Materialien ungemein [87, 88].

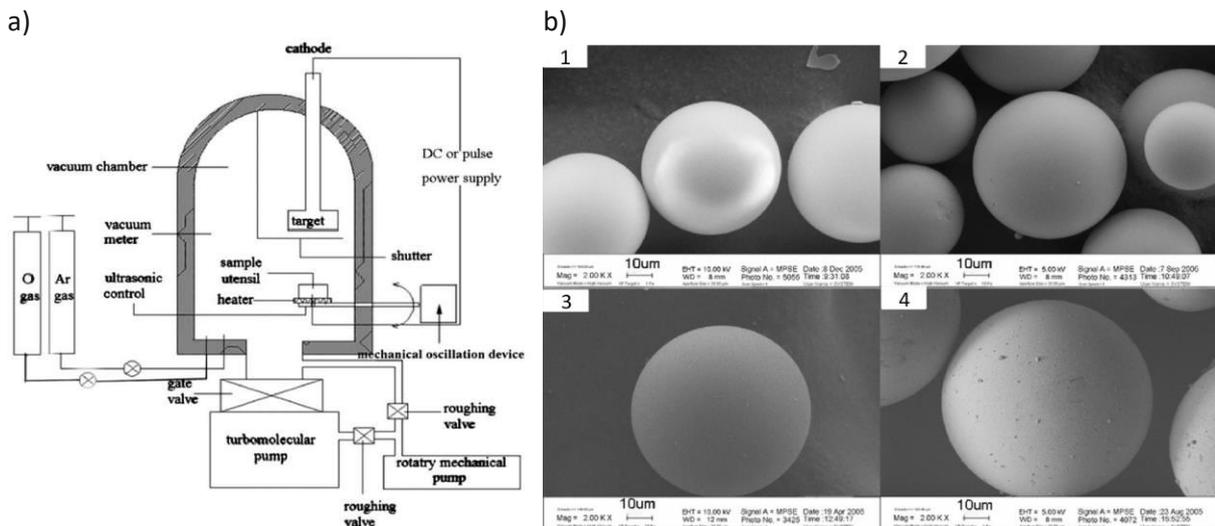
Trotz des gut verstandenen Sputter-Prozesses (detailliert in Abschnitt 2.1 behandelt) ist das Beschichten von Granulaten kein triviales, aber lösbares Unterfangen. Dadurch, dass nur jene Substratstellen beschichtet werden, welche direkt dem Teilchenstrahl ausgesetzt sind, auch „line of sight“ genannt, ist eine Durchmischung des Granulates, in welcher Form auch immer, eine Notwendigkeit um homogene Schichten abzuscheiden. Erschwerend kommt hinzu, dass Granulate besonders im Vakuum zum Verklumpen neigen. Speziell während der Beschichtung wird dieser Effekt noch verstärkt, da weder ein passivierender Oxid-, noch ein Wasserfilm vorhanden sind [89].

Die Mischmechanismen für das Granulat variieren hierbei in Größe und Art, lassen sich jedoch grob in Kategorien einteilen, wobei symbolisch für jede Kategorie ein Beispiel erklärt wird welches als besonders geeignet für einen direkten Vergleich zur Anlage aus Kapitel 5 erscheint.

### 4.1.3.1. Vibration des Pulverbehälters

Im experimentellen Aufbau von Yu [90], schematisch gezeigt in **Abbildung 47a**, wird auf einem beheizbaren Substrathalter, montiert auf einem Ultraschall betriebenen Rütteltisch, der Substratbehälter platziert. Direkt darüber und somit optimal auf das Substrat ausgerichtet ist die Sputterquelle mit einem Shutter platziert. Arbeits- sowie Reaktivgas-Partialdrücke werden über Massenflussregler gesteuert. Der Aufbau ist in einer üblichen Vakuumkammer, bestehend aus Rezipient, Turbomolekular- und Vorpumpe, realisiert.

In diversen Veröffentlichungen hat Yu Cenosphären [90, 91, 92, 93, 94], SiC-Partikel und Polymer-Partikel [95] sowie Polystrol-Partikel [96] beschichtet. Die abgeschiedenen Schichtmaterialien umfassen unter anderem Co, Ni, Cu, Ag (**Abbildung 47b 1-4**) und TiO<sub>2</sub>. Die gezeigten Beschichtungen auf den Sphären mit Durchmessern von 30 – 80 µm wurden jeweils 40 Minuten bei einer Leistung von 270 W (Magnetron-DC-Sputtern) bei einem Abstand von 17 cm zwischen Substrat und Target beschichtet. Aufgrund der unterschiedlichen Beschichtungsraten bei unterschiedlichen Materialien ergeben sich Schichtdicken von < 10 nm Cobalt, 39 nm Nickel, 50 nm Kupfer und 134 nm Silber. Die beschichteten Mengen variieren in den Publikationen von Yu zwischen 1 und 4 Gramm. Bei Dichten zwischen 0,5 g/cm<sup>3</sup> (Cenosphären) und 3,21 g/cm<sup>3</sup> ergeben sich immer konstante Volumina von etwa 2 ml.



**Abbildung 47** a) Experimenteller Aufbau von Yu zur Granulatbeschichtung [90]  
 b) Beschichtete Cenosphären mit Co (1), Ni (2), Cu (3) und Ag (4) [91]

Die beschichtete Menge der vorgestellten Cenosphären (**Abbildung 47b**) von lediglich einem Gramm bei einer Dichte des Granulates von 0,5 g/cm<sup>3</sup> ist hierbei im Mengenvergleich mit der Anlage in dieser Arbeit nicht sehr beeindruckend. Unter der Verwendung der gleichen Parameter, also 270 W Sputterleistung (135 W pro Quelle) und einem Füllvolumen von 2 ml (mittlerer Durchmesser 55 µm) in der mittleren Schale, würde man bei einem Neigungswinkel von 35° eine Beschichtungszeit von 100 Minuten für eine 50 nm dicke Kupferschicht benötigen, also etwa 2,5 mal so lang (berechnet mit dem Schichtdickenrechner aus Abschnitt 3.6). Wird die Leistung auf die maximal möglichen 2 x 1000 W erhöht so sind lediglich 14 Minuten für die gleiche Schichtdicke notwendig. Berücksichtigt man Weiters, dass das Fassungsvermögen um ein vielfaches größer ist, als jenes von Yu, lässt sich der Schluss ziehen, dass das System von Yu wesentlich ineffizienter ist. Aus den Vorversuchen von Hell [1] zeigt sich, dass

die Skalierbarkeit von Ultraschall-Rüttelmechanismen ebenfalls fraglich ist, da die Verdichtung des Pulvers wahrscheinlicher ist, als eine Durchmischung und deshalb nur die obersten Granulatlagen beschichtet werden.

Beide Systeme (Yu und Eder) haben jedoch den Nachteil, dass nach einer Beschichtung das Substrat gewechselt werden muss und kein kontinuierlicher Prozess möglich ist, wie z. B. bei einem industriell verfügbaren Roll-to-Roll-Sputterverfahren.

#### 4.1.3.2. Rotation in einer Trommel

Will man die Menge an Substrat steigern, so gelangt man unweigerlich zu einem experimentellen Aufbau mit einem Behälter, der das Pulver durch Rotation mischt. Die Substratkörner werden somit kontinuierlich (im zeitlichen Mittel zu gleichen Anteilen) dem Teilchenstrahl direkt exponiert. Zum besseren Verständnis wird in dieser Arbeit zusätzlich unterschieden, ob das Pulver vertikal rieselt und die Sputterquelle horizontal angebracht ist, oder ob das Granulat als Pulverbett (Festbett oder Wirbelschichtbett) vorliegt und von oben beschichtet wird. Beide Mechanismen haben dabei die Gemeinsamkeit, dass das Pulver nur durch die Schwerkraft zum Rieseln gebracht wird und so am Verklumpen gehindert wird.

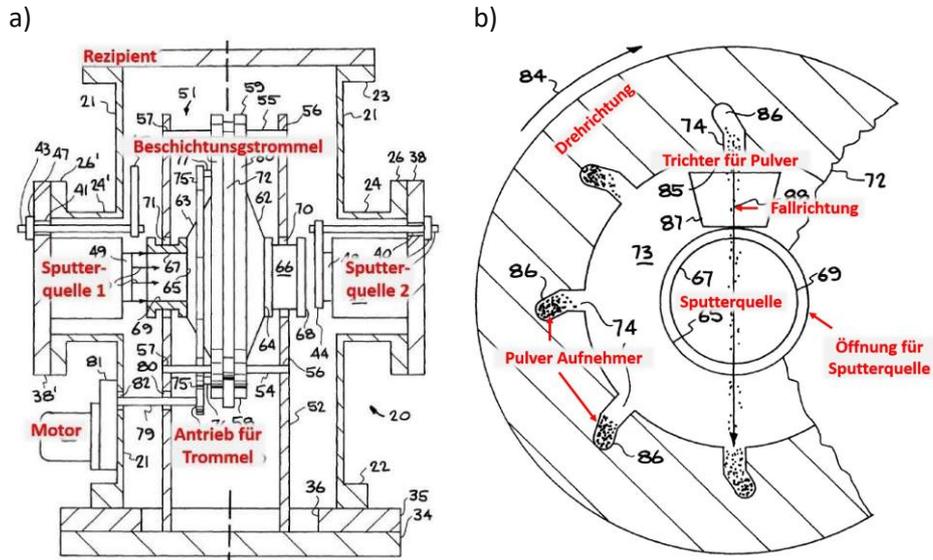
##### Beschichtung in einem Behälter mit vertikalem Rieselmeehanismus

Den Aufbauten, bei denen das Pulver vertikal rieselt [97, 98], also eine Ähnlichkeit mit einem Wasserrad haben, werden in der Literatur auch Ähnlichkeiten mit einem Wäschetrockner nachgesagt [99]. In letzterem Patent werden Diamanten (ca. 1 g) mit einem ähnlichen Mechanismus, wie jener von Yu (Vibrationen), mit einem Haftvermittler (typischerweise Ti, Cr, W oder Zr) vorbeschichtet, um dann mit jedem sputterbaren Material weiter beschichtet zu werden. Der schematische Aufbau von Makowiecki und Kerns [99] ist in **Abbildung 48a** zu sehen. In einem Rezipienten sind hierbei zwei Sputterquellen in eine Beschichtungstrommel gerichtet, die sich angetrieben durch einen Motor und Getriebe dreht. Das Granulat wird initial in die Trommel eingebracht und der Rezipient im Anschluss evakuiert. Die seitlich der Trommel angebrachten Sputterquellen mit schwenkbarem Shutter zielen über eine Öffnung in die Trommel, um die Partikel beschichten zu können.

Der Aufbau der Trommel ist im Detail **Abbildung 48b** zu sehen. In der Trommelwand sind Öffnungen mit einer speziellen Form für die Pulveraufnahme eingebracht. Das Pulver verteilt sich gleichmäßig in die Löcher und wird durch die spezielle Form erst an oberster Position durch die Schwerkraft wieder freigegeben. Hierbei wird das Pulver durch einen Trichter zudem räumlich so begrenzt, dass es zwingend an der Öffnung für die Sputterquelle und somit durch den Teilchenstrahl der Sputterquelle rieselt. Pulver mit Korngrößen von 1 – 30 µm agglomeriert in diesem Verfahren laut den Autoren des Patentes sehr leicht. Zum Aufbrechen von verklebten Brocken wurde auf dem Trichter zusätzlich ein Sieb sowie ein Rüttelmechanismus angebracht.

Da in diesem Patent lediglich bei der Vorbeschichtung von einer sehr geringen Menge gesprochen wird und keinerlei Informationen über die maximalen Füllvolumina sowie Beschichtungsraten vorliegen, können keine direkten Vergleiche zu der SuperBowl Beschichtungsgeometrie gezogen werden.

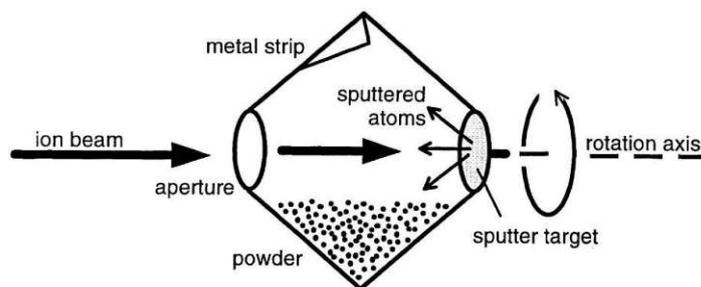
Aufgrund der Quellenanordnung ist jedoch ein gleichzeitiges Beschichten von mehreren Materialien nicht möglich, da eine gegenseitige Kontamination nicht verhindert werden kann. Durch die sehr geringe Verweilzeit des Granulats im Teilchenstrahl wird vermutet, dass die Beschichtungsdauer ebenfalls höher ist. Zusätzlich befinden sich die Partikel immer Chargenweise im Teilchenstrahl, also je nach Abstand der Öffnungen in der Trommelwand. Durch diese Zeitverzögerung erhöht sich die gesamte Beschichtungsdauer.



**Abbildung 48** a) Schematischer Aufbau zur Granulatbeschichtung nach Makowiecki und Kerns [99]  
b) Innenaufbau der Beschichtungstrommel [99]

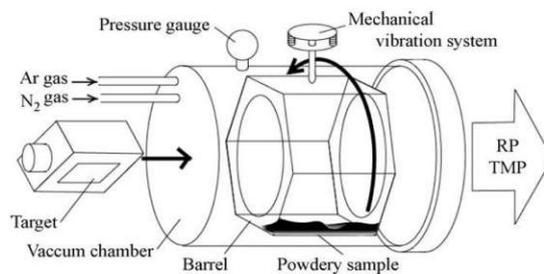
### Beschichtung in einem Behälter mit horizontalem Pulverbett

Da die Menge, die in einem Beschichtungsmechanismus mit vertikalem Rieserverhalten gleichzeitig beschichtet werden können, sehr limitiert ist, scheint die logische Konsequenz ein Behälter mit einem horizontalen Pulverbett zu sein. Die Form des Behälters ist hierbei beliebig und dient meist nur der Steigerung der Rieselfreudigkeit und Durchmischung. Für die Beschichtung selbst wählt Ensinger [100, 101] eine konische Trommel mit Einsätzen für zusätzliche Durchmischung in Kombination mit einer Ionenstrahl-Sputterquelle, wie in **Abbildung 49** zu sehen. Die beschichteten Mengen des Aluminiumpulvers waren hierbei typischerweise auf 500 mg begrenzt. Im Vergleich mit den in dieser Arbeit verwendeten Mengen also um Größenordnungen weniger. Die Skalierbarkeit ist hier meines Erachtens sehr begrenzt, da der Teilchenstrahl nicht explizit auf das Substrat gerichtet ist. Aber gerade das ist ein wichtiges Kriterium bei steigender Substratmenge, um die Beschichtungszeiten möglichst gering zu halten.



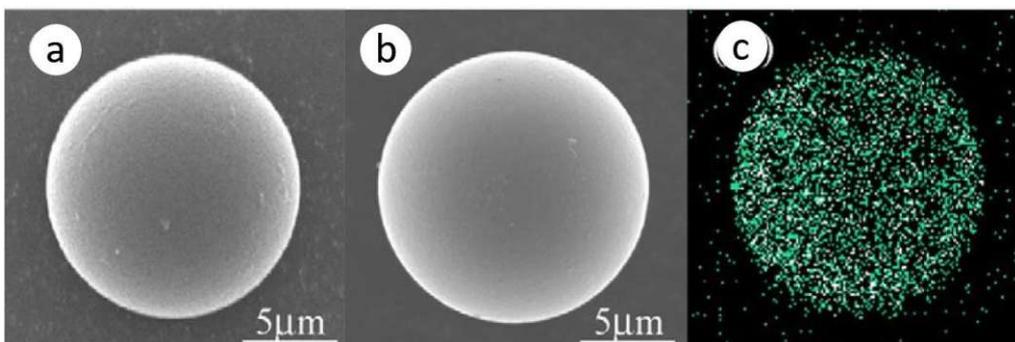
**Abbildung 49** Konische Trommel mit Metalleinsätzen zur besseren Durchmischung des Pulvers [100]

Aufgrund der zur Verfügung gestellten Daten und Anzahl der Publikationen erscheint die detaillierte Beschreibung des Aufbaus von Abe [102, 103, 104, 105, 106, 107], mit anschließendem Vergleich zur SuperBowl, lohnenswerter. Neben den bei PVD-Verfahren üblichen Vakuumparturen besteht der Aufbau aus einer hexagonalen Trommel, in die das Substrat eingebracht wird, sowie einem Sputtertarget, welches in die Trommel geführt werden kann (**Abbildung 50**). Abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit der Trommel, die von 0 - 20 U/min variiert werden kann, wird das Pulver in der Trommel unterschiedlich weit mitgeführt und das Target danach ausgerichtet, um eine optimale Effizienz zu erzielen. Das maximale Füllvolumen wird mit 100 g in Bezug auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver angegeben [102], was bei einer Reindichte von  $\rho_{rein} = 3,95 \text{ g/cm}^3$  und einer abgeschätzten Packungsdichte von  $f = 0,6$  umgerechnet mit  $V_{rein} = V_{Schütt} \cdot f$  einem Volumen von  $V_{Schütt} = 42 \text{ ml}$  entspricht. In den Experimenten der bereits erwähnten Publikationen beschichtet Abe jedoch eine wesentlich geringere Menge von maximal 3 g.



**Abbildung 50** Aufbau der Beschichtungsanlage von Abe [103]

In den Publikationen im Zeitraum von 2004 bis 2009 zur Beschichtung unterschiedlicher Substrate werden ebenfalls Lösungsansätze für die Agglomeration kleiner und leichter Partikel (z. B. PMMA Partikel,  $\rho_{rein} = 1,18 \text{ g/cm}^3$  mit Durchmessern von  $d = 5 - 50 \mu\text{m}$ ) aufgezeigt. Im ursprünglichen Aufbau von Abe zur Beschichtung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln war aufgrund der vergleichsweise hohen Dichte ( $\rho_{rein} = 3,95 \text{ g/cm}^3$ ) und Durchmesser (ca. 20 - 125  $\mu\text{m}$ ) kein Rüttelmechanismus der Trommel notwendig, wie in **Abbildung 50** gezeigt, da das Substrat nicht mit der Trommelwand verklebt. Bei den Publikationen über die Beschichtung von  $\text{SiO}_2$ - oder PMMA-Substraten [104, 105, 106, 107] mit Partikeldurchmessern  $< 20 \mu\text{m}$  konnte eine homogene Schicht abgeschieden werden, wie in **Abbildung 51** zu sehen ist. Die Oberfläche selbst wirkt hier im Vergleich von unbeschichteten a) zu beschichteten b) (ca.  $15,5 \pm 0,4 \text{ nm}$  Schichtdicke) nicht so rau, wie die von uns abgeschiedenen Schichten. Das EDX-Mapping in c) lässt auf eine homogene Schicht schließen.



**Abbildung 51** Beschichtete PMMA-Partikel aus [106]; SEM-Aufnahmen von a) unbeschichtet; b) Cu beschichtet und c) EDX-Messung der Oberfläche der beschichteten Partikel

Die in **Abbildung 51b** gezeigte Kupferschicht wurde auf einer Menge von 3 g PMMA-Partikel (Technopolymer XX-450Z) mit einem mittleren Durchmesser von 15  $\mu\text{m}$  bei einer Leistung von 100 W und einer

Beschichtungszeit von 1 h abgeschieden. Die Schichtdicke  $d = 15,6 \pm 0,4$  nm wird von Taguchi und Abe [106] gravimetrisch bestimmt, wobei der Gewichtsanteil der Schicht etwa  $5,55 \pm 0,13$  %wt beträgt.

Im direkten Vergleich würde bei selben Parametern, wie oben genannt, und Verwendung der mittleren Schale, für die gleiche Schichtdicke eine Beschichtungszeit von 3,66 h benötigt werden. Wird die Leistung jedoch bei Verwendung von Cu-Targets auf die maximal mögliche, also  $P = 1$  kW, erhöht, so reduziert sich die Beschichtungszeit auf etwa 22 Minuten. Es zeigt sich, dass das System von Abe bei Verwendung von solch geringen Mengen etwas effizienter arbeitet. Auf die maximale Sputterleistung zur Steigerung der Abscheideraten wurde in keiner Publikation Stellung genommen und auch die Substratmenge wurde nie auf die eingangs erwähnten maximalen 100g erhöht. Die Qualität der Schicht in puncto Homogenität [103] und Haftung [106] wird von Abe als zufriedenstellend beurteilt.

Zusammenfassend lässt sich über den Aufbau von Abe sagen, dass auch hier die für die Industrie relevanten Substratmengen nicht abgedeckt werden können. Meiner Einschätzung nach ist zu erwarten, dass bei einer Steigerung der Substratmenge, bedingt durch den Rüttelmechanismus, vor allem bei geringen Drehzahlen der Trommel eher ein Verdichten als Auflockern des Granulates beobachtet wird. Sowohl die Homogenität der Schicht auf einer Kugel, als auch des kompletten beschichteten Volumens ist darum eher als nicht zufriedenstellend zu bewerten. Positiv ist zu bemerken, dass auch hier bei der Substrat- sowie Targetauswahl kaum Einschränkungen vorliegen. Wie auch bei der SuperBowl-Beschichtung, ist auch der Aufbau von Abe kein kontinuierlicher Prozess, sondern erfordert, abhängig von der Abnutzung ,neben dem Targetwechsel auch das regelmäßige Belüften zum Substratwechsel und damit Wartezeiten bis der Ausgangsdruck für die nächste Beschichtung erreicht ist.

#### 4.1.3.3. Einschluss von Partikeln im E-Feld

Ein Ansatz abseits der bis jetzt vorgestellten und eher herkömmlichen Pulverbett-Methoden ist jener von Kersten [28], bei dem Partikel in ein elektrisches Feld eingeschlossen und währenddessen beschichtet werden. Streng genommen handelt es sich beim Einbringen von Partikeln in ein Plasma um ein komplexes Plasma, wie es in Abschnitt 2.3 vorgestellt wird.

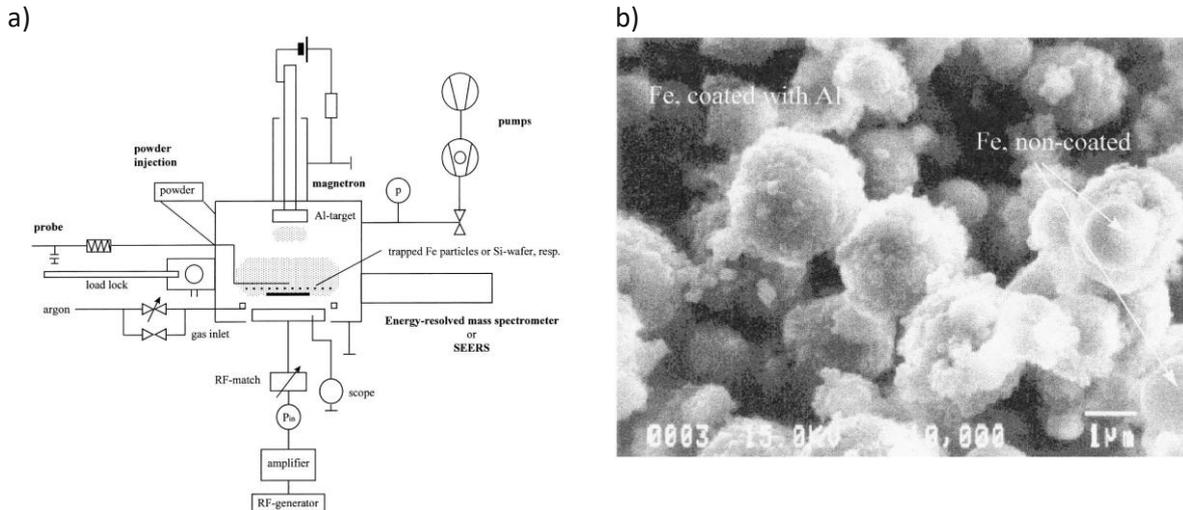
Man macht sich die Eigenschaft zu Nutze, dass sich die Oberfläche eines makroskopischen Partikels auflädt, weil diese auf einem schwebenden Potential liegt, also keinen Bezugspunkt hat (engl.: „floating potential“). Um ein Partikel zu fangen und levitieren zu lassen muss also nach Gleichung (52) die Schwerkraft  $F_g$  gleich der Kraft in einem elektrischen Feld  $F_{el}$  sein, wobei  $m$  die Masse des Partikels ist,  $z_0$  die Position im E-Feld  $E$  und  $Q = Z \cdot e_0$  die Ladung der Oberfläche [27].

$$F_g = m \cdot g = F_{el} = Q \cdot E(z_0) \quad (52)$$

Im Ansatz von Kersten (**Abbildung 52a**) wurde für den Einschluss magnetischer Eisenpartikel ein Argon-RF-Plasma verwendet [28, 108].

Die Substratkörner mit einem Durchmesser von etwa  $2 \mu\text{m}$  und einer Dichte von  $\rho = 7,7 \text{ g/cm}^3$  werden durch ein Sieb in die Anlage gebracht. Bei den verwendeten experimentellen Parametern laden sich die Partikel mit etwa  $10^3 - 10^4$  Elementarladungen auf. Die im RF-Plasma levitierenden Körner werden zeitgleich durch eine DC-Magnetron-Sputterquelle mit Aluminium beschichtet. Die Eisenparti-

kel können nach der Beschichtung über ein Schleusensystem mithilfe eines Magneten extrahiert werden. Für eine Schichtdicke von etwa 150 – 200 nm Aluminium ist eine Beschichtungszeit von etwa 300 Sekunden notwendig. Da nur eine sehr geringe Anzahl an Substrat im Plasma eingeschlossen werden kann, und der Prozess kein kontinuierlicher ist, ist der Durchsatz relativ gering [109]. Ein weiterer Nachteil des vorgestellten Aufbaus ist die generelle Einschränkung in der Substratwahl auf magnetische Partikel und zudem der maximale Durchmesser der Körner von etwa 10 µm, damit die elektrostatische Kraft ausreicht, um die Partikel im Plasma gefangen zu halten.



**Abbildung 52** a) Beschichtungsanlage von Kersten zum Einschluss von Partikeln [108]  
b) Al-beschichtete Fe-Partikel mit Schichtdicken von ca. 150 – 200 nm [28]

## 4.2. Mögliche Anwendungen

In diesem Abschnitt sollen einige konkrete Anwendungsmöglichkeiten diskutiert werden, deren Umsetzung im Detail in zukünftigen Projekten erfolgen kann, jedoch im Rahmen dieser Dissertation nicht behandelt werden können.

### 4.2.1. Thermochrome Schichten

Unter thermochromen Schichten versteht man im Allgemeinen Schichten, die ihre Farbe abhängig von der Temperatur ändern [110, 111, 112]. Der Vorgang ist entweder irreversibel (bleibt gefärbt) oder reversibel (färbt sich nach abkühlen wieder in die Ursprungsfarbe). Der Ursprung des Effektes kann unterschiedlicher Herkunft sein. Im Folgenden sollen einige Beispiele von Bamfield [113] genannt werden:

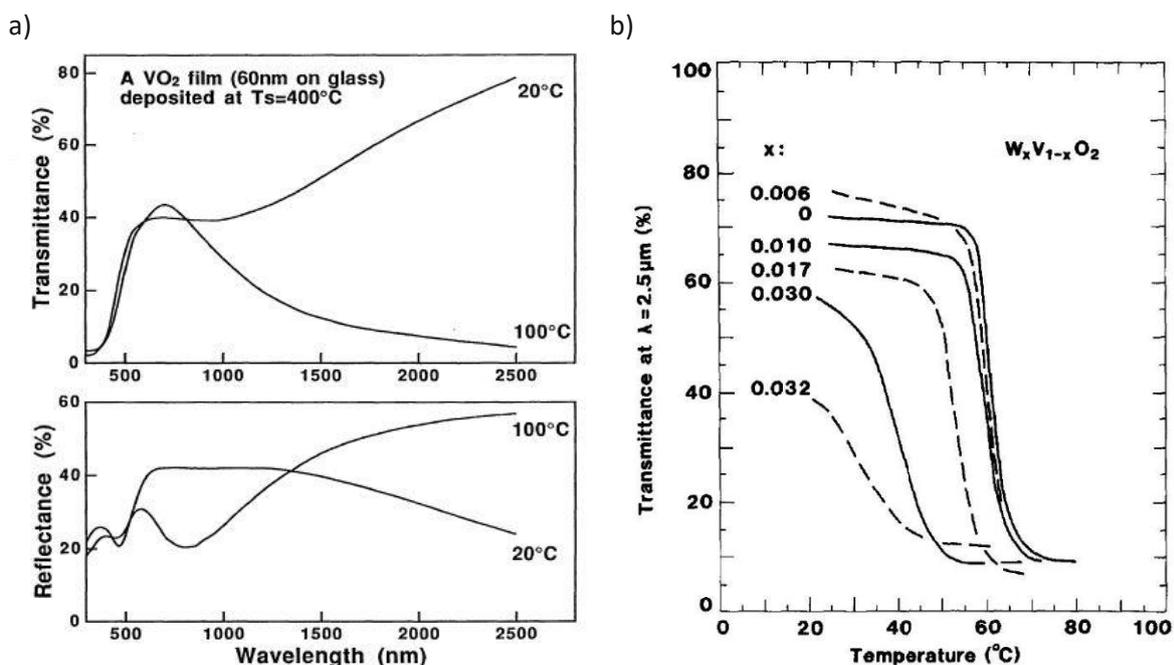
- Übergang zwischen unterschiedlichen Phasen mit verschiedenen Farben
- Verringerung der Bandlücke eines Halbleiters mit steigender Temperatur
- Änderung der Molekülstruktur (z. B. Änderung des Winkels zwischen zwei Molekülhälften, erfordert große Moleküle)

Die Hauptanwendungsgebiete sind meist die Verwendung als Temperaturindikator [113] oder die Beschichtung für Fenster in der Architektur und Automotivindustrie [114]. Die Beschichtungsmethoden sind hierbei auch wenig eingeschränkt und umfassen die bereits vorgestellten Methoden, wie z.B. Sol-Gel, CVD und PVD, aber auch „Atomic Layer Deposition“ (ALD), „Pulsed Laser Deposition“ (PLD) und auch die Beschichtung mit Nanopartikeln [115].

Die Kombination aus thermochromen Schichten auf Granulaten, im Speziellen auf Glaskugeln, wie sie bereits in Verkehrsschildern oder Bodenmarkierungen eingesetzt werden, bietet die Möglichkeit, witterungsbedingt Hinweise anzeigen zu können. Als Konkretes Beispiel ist ein Projekt in der Steiermark (Österreich) zu erwähnen, bei dem Bodenmarkierungen bei Glatteisgefahr (Temperaturen um 0 °C) sichtbar werden und erhöhte Aufmerksamkeit der Autofahrer erregen sollen [116, 117]. Der Vorteil der beschichteten Glaskugeln besteht darin, sie problemlos als Additiv bzw. als Ersatz für die bis jetzt verwendeten Farbzusätze einsetzen zu können.

Im PVD-Bereich sind Vanadium-Oxid-Schichten ( $\text{VO}_2$ ), diverse dotierte Varianten davon oder Multilayerschichten mit  $\text{TiO}_2$  die am häufigsten in der Literatur erwähnten [118, 119, 120, 121, 122]. Im Zuge einer Literaturrecherche sollen die Möglichkeiten zur thermochromen  $\text{VO}_2$ -Beschichtung von Mikroglasskugeln diskutiert werden.

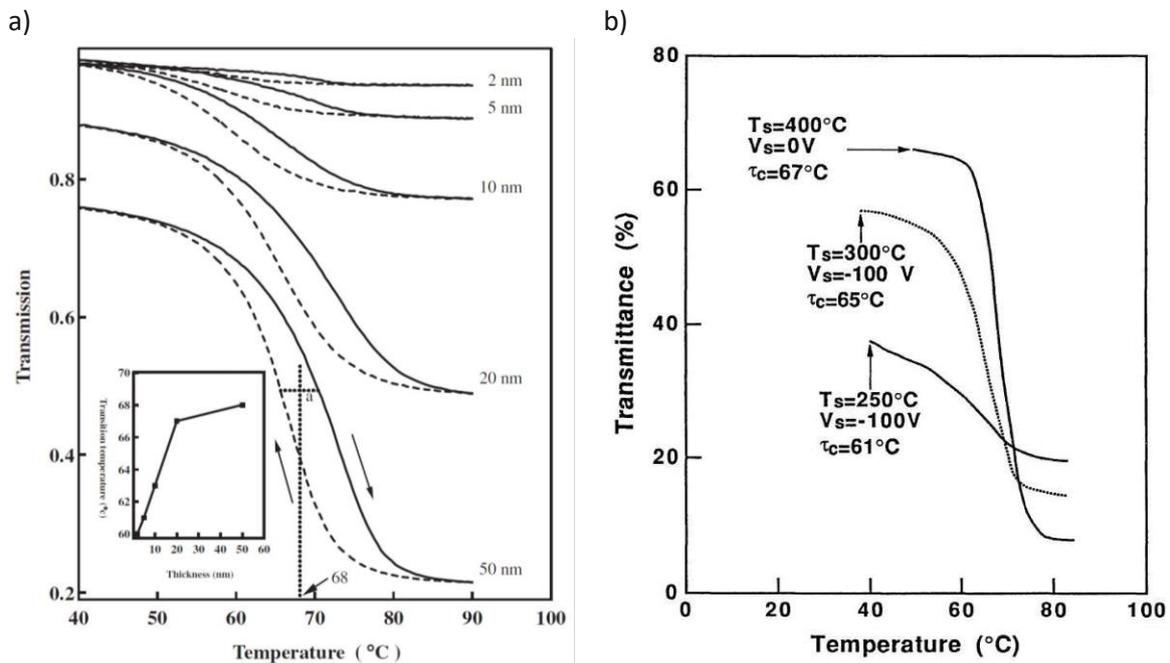
Da der primäre Verwendungszweck, wie schon erwähnt, die „intelligente“ Beschichtung von Fenstern zur Temperaturregelung ist, sollte sich die Transmissivität laut Jin [121] hauptsächlich im infraroten Bereich, wie in **Abbildung 53a** zu sehen ist, ändern. Der thermochrome Phasenwechsel von einem monoklinen Kristallsystem zu einem tetragonalen Gitter (rutilähnlich) erfolgt bei einer Temperatur  $T_c = 68^\circ\text{C}$  und kann durch Dotierung manipuliert werden. Wird beispielsweise Wolfram als Dotierungsstoff verwendet, lässt sich die Transmissivität in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung laut Sobhan [119], wie in **Abbildung 53b** gezeigt, verändern. Die Temperatur des Phasenüberganges lässt sich in Bereichen von etwa  $32^\circ\text{C}$  bis  $65^\circ\text{C}$  adaptieren.



**Abbildung 53** a) Transmissivität und Reflektivität von  $\text{VO}_2$ -Schichten in Abhängigkeit der Wellenlänge [121]  
 b) W-Dotierung der  $\text{VO}_2$ -Schicht und Abhängigkeit der Temperatur des Phasenwechsels in Relation zur chemischen Zusammensetzung [119]

Ein weiterer wichtiger Aspekt im Zusammenhang mit der Granulatbeschichtung ist die Abhängigkeit von der Schichtdicke. Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, ergibt sich auf einem Liter S38-MHG eine maximale Schichtdicke von etwa 50 nm Kupfer bevor die Targets vollständig erodiert sind. In den Versuchen von Ma [120] wurden VO<sub>2</sub>-Schichten in Dicken von 2 bis 100 nm abgeschieden und variieren daher in etwa in dem von uns erzielbaren Bereich. Wie aus **Abbildung 54a** zu erkennen ist, nimmt das Transmissionsvermögen vor bzw. nach dem Phasenwechsel von wenigen Prozent bis zu etwa 60% bei steigender Schichtdicke zu. Um eine signifikante Änderung in der Transmissivität zu erzielen, sind Schichtdicken > 30 nm notwendig. Die Übergangstemperatur ist ebenfalls geringfügig von der Schichtdicke abhängig und nimmt bei steigender Dicke ebenfalls um wenige Grad zu, wie aus dem Inset in **Abbildung 54a** abzulesen ist.

Als letzter relevanter Parameter bei der Beschichtung von VO<sub>2</sub> sei noch die Substrattemperatur erwähnt. In der Literatur befindet sich diese meist zwischen 400 und 500 °C, damit sich eine Rutil-Struktur ausbildet [123]. In der Publikation von Jin [121] wurde der Einfluss der Substrattemperatur, speziell in niedrigen Bereichen untersucht. Wie aus **Abbildung 54b** zu erkennen ist, nimmt der Transmissionsunterschied, ähnlich wie schon bei der Schichtdicke, bei sinkender Substrattemperatur ab. Herkömmliche MHGs (3M S38) beginnen sich bei etwa 400 °C zu erweichen, weshalb diese Temperatur nicht überschritten werden sollte. Ein signifikanter Unterschied in der Transmission kann aber auch bei 300 °C noch beobachtet werden. Da momentan noch keine Möglichkeit existiert, das Granulat gezielt zu heizen, ist diese Bedingung die kritischste und kann nur durch weitem Umbau der Anlage gelöst werden.



**Abbildung 54 a)** Schichtdickenabhängiges Transmissionsvermögen von VO<sub>2</sub>-Schichten [120]

**b)** Einfluss der Substrattemperatur auf VO<sub>2</sub>-Schichten [121]

Aufgrund der Literaturrecherche lässt sich sagen, dass das ursprüngliche Vorhaben, Glaskugeln für Bodenmarkierungen für Anwendungen um den Gefrierpunkt thermochrom zu beschichten mit dem hier vorgestellten Verfahren nicht realisierbar erscheint. Sehr wohl können aber z. B. mit dem Sol-Gel-Verfahren Schichten abgeschieden werden, welche die Anforderungen erfüllen.

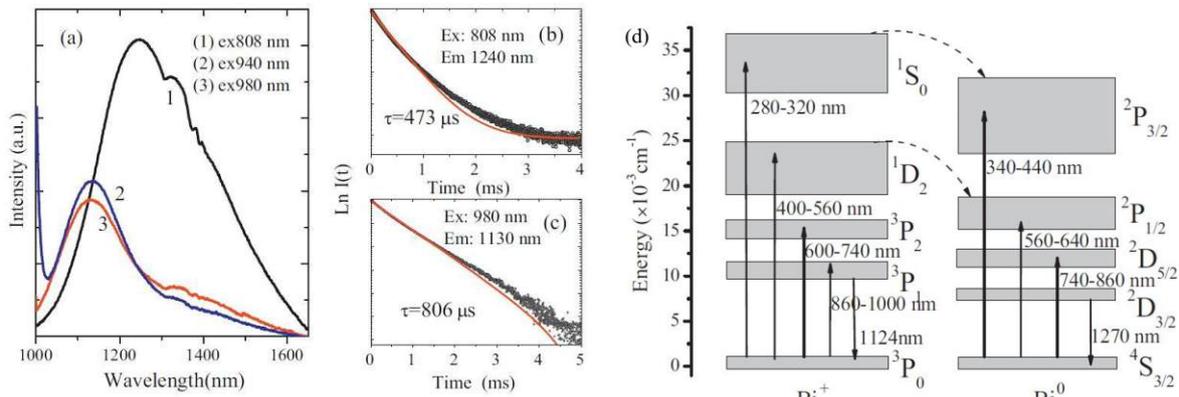
Aufgrund der üblicherweise mit dem Sputterverfahren hergestellten VO<sub>2</sub>-Schichten und deren Anwendung in der Architektur auf Fenstern zur thermischen Isolierung für Infrarotstrahlung, scheint aber eine Verwendung von beschichteten MHGs als Additiv in Wandfarbe realistisch. Besonders in wärmeren Regionen liegt der Vorteil der Minimierung des Energiebedarfs für die Raumkühlung auf der Hand, lässt sich aber schon alleine mit MHGs abdecken. In Regionen mit ähnlichem Klima, wie in Mitteleuropa, herrscht sowohl Bedarf an Raumkühlung im Sommer, als auch Raumheizung im Winter. Die Anwendung von intelligenten Wandfarben könnte direkt zur Kostenminimierung der Raumtemperaturregulierung beitragen. Der Bedarf würde freilich eine weitere Kapazitätssteigerung des Beschichtungsvolumens notwendig machen.

#### 4.2.2. Infrarot aktive Schichten

Eine Anwendungsmöglichkeit der in dieser Arbeit vorgestellten Beschichtungsmethode wäre in der Fälschungssicherheit auszumachen. Hier gilt „laut dem Fälschungssicherheitsbüro der Internationalen Handelskammer, dass ein Echtheitsmerkmal nur mit größtmöglichem Aufwand und maximalen Kosten von Dritten nachgeahmt werden darf. Auch soll es nicht nachträglich anbringbar, sondern möglichst fester Bestandteil des Produktes sein“ (entnommen aus [124] Seite 42). Ein Originalitätskennzeichen kann neben den bekannten Markennamen, Hologrammen oder Kippfarben auch aus IR- oder UV-Farbpigmenten bestehen [124]. Durch geeignete Schichten auf Granulaten, welche entweder die Infrarotreflektivität steigern oder sogar lumineszieren, könnte durch den technologisch vergleichsweise hohen Aufwand ein entsprechendes Sicherheitsmerkmal kreiert werden. Ein beschichtetes Pulver könnte als Additiv in der Farbe für Geldscheine zum Einsatz kommen. Wie im Projektantrag vorgeschlagen, könnte man auch bei schlechten Sichtbedingungen, wie Nebel oder Dunkelheit, die Überprüfung der Autobahngebühr über die Vignette auch unter durchführen.

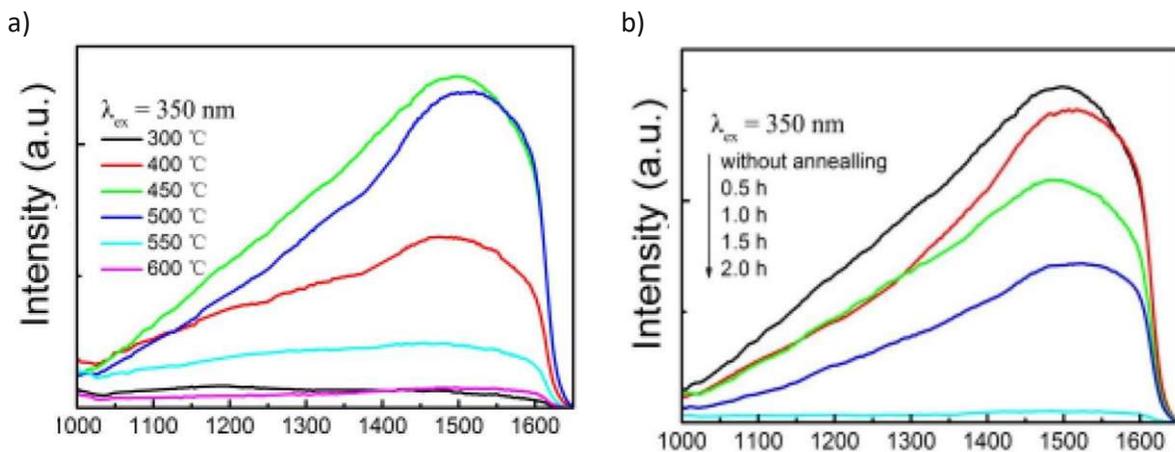
Ein möglicher Ansatz wäre es, sich der Photolumineszenz im infraroten Bereich zu bedienen. Im für das menschliche Auge sichtbaren Bereich des Lichts mit einer Wellenlänge von etwa 400 bis 700 nm findet man in der Literatur oft Silikate dotiert mit seltenen Erden, wie z. B. Y, Tb, Er, Yb [125, 126, 127, 128, 129]. Um Autofahrer bei der Überprüfung der Sicherheitsmerkmale bzw. Gültigkeit der Vignette bei Dunkelheit nicht zu blenden, wäre es notwendig, dass sowohl die Anregung als auch die Reaktion der Schichten im infraroten Bereich erfolgen.

Bei einer Literaturrecherche nach Materialien mit lumineszierenden Eigenschaften im Nahinfrarotbereich wird man bei Bismut dotiertem Glas fündig [130, 131, 132, 133]. Die Anregung des Silikatglases (2,13GeO<sub>2</sub>-2,63Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-95,2SiO<sub>2</sub>-0,04 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in wt%) hergestellt von Zhang [132] kann hierbei, wie in **Abbildung 55a** gezeigt, bei 808, 940 und 980 nm erfolgen, was wiederum eine Lumineszenz von einigen Hundert µs bei 1240 und 1130 nm bewirkt (**Abbildung 55b + c**). Als jeweiliger Ursprung für die Fluoreszenz wird Bi<sup>+</sup> und Bi<sup>0</sup> vorgeschlagen, mit zugehörigem Energieniveaudiagramm zu sehen in **Abbildung 55d**. Die einfachste Methode MHGs im NIR-Bereich lumineszieren zu lassen, ist vermutlich, Bismut direkt in den Herstellungsprozess dieser einzubinden.



**Abbildung 55** Abbildungen zur Infrarotaktivität von Bismut dotiertem Glas von Zhang [132]  
 a) Lumineszenzspektrum von Bi-dotiertem Glas bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen  
 b) Fluoreszenz Abklingzeit bei 1240 nm Emissionswellenlänge  
 c) Fluoreszenz Abklingzeit bei 1130 nm Emissionswellenlänge  
 d) Energieniveaudiagramm für  $\text{Bi}^+$  und  $\text{Bi}^0$

Da das elementare Bismut als Ursprung der Lumineszenz vorgeschlagen wird, liegt der Schluss nahe, Bi-dotierte Schichten abzuscheiden, wie zum Beispiel in der Arbeit von Xu [134]. Mithilfe von Pulsed-Laser-Deposition (PLD) wurde ein Glas-Target mit der chemischen Zusammensetzung (in mol%)  $20\text{MgO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-75\text{GeO}_2-1\text{Bi}_2\text{O}_3$  auf diverse Substrate abgeschieden. Die Substrattemperatur wurde wie in **Abbildung 56a** von  $300\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$  variiert, wobei bei einer Temperatur von  $450\text{ }^\circ\text{C}$  die maximale Intensität der Lumineszenz erreicht wird. Eine nachträgliche Temperaturbehandlung bei ebenfalls  $450\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt eine Abnahme der Intensität der Lumineszenz (**Abbildung 56b**). Da das die MHGs bereits ab einer Temperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  erweichen und somit eine Agglomeration verstärkt auftritt, ist das Substrat ungeeignet für eine infrarotaktive Bi-Schicht. Ein Substrat, welches den geforderten Temperaturen stand hält, würde ebenfalls einen Umbau der Beschichtungsanlage benötigen, um die Super-Bowl beheizbar zu machen.



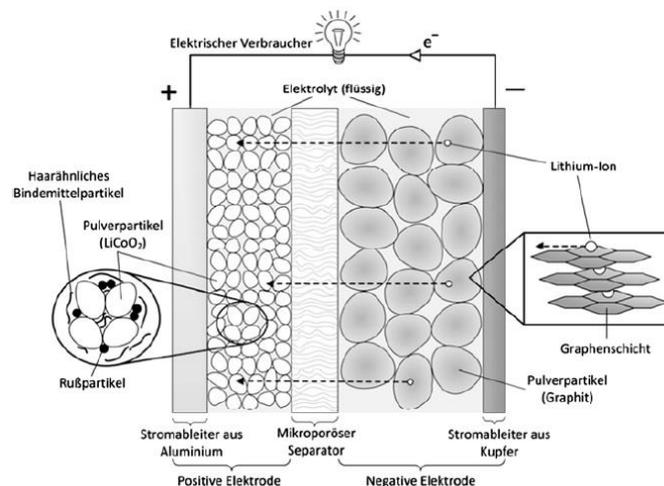
**Abbildung 56** a) Lumineszenz von Bi-dotierten Glasschichten bei einer Anregung mit  $350\text{ nm}$  [134]  
 b) Effekt der Temperaturbehandlung bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  nach der Beschichtung [134]

Neben der Lumineszenz besteht auch die Möglichkeit der Maximierung des IR-Reflexionsvermögens für die Realisierung der eingangs erwähnten Anwendungen. Reine Metalle, wie z. B. Silber oder Kupfer, haben ein Reflexionsvermögen  $R > 85\%$  im infraroten Bereich bei  $\lambda > 700\text{ nm}$  [135].

### 4.2.3. Pulverförmiges Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Akkus

Lithium-Ionen-Akkus stellen in der heutigen Zeit einen bedeutenden Anteil an mobilen Energiespeichern dar und sind im Alltag vor allem in Geräten, wie Klapprechnern und Mobiltelefonen, eingesetzt. Ihre Bedeutung nimmt zudem durch die steigende Nachfrage an Elektromobilität, also Elektroautos, Roller sowie Fahrrädern, zu.

Der prinzipielle Aufbau, dargestellt in **Abbildung 57**, besteht aus zwei Stromableitern (Aluminium für die Kathode und Kupfer für die Anode), einem pulverförmigem Aktivmaterial, in welches sich die Lithium-Ionen einlagern, einer porösen Membran, für die Isolierung der zwei Elektroden voneinander sowie einem ionenleitfähigen Elektrolyten. Die Aktivmaterialien bestehen auf der negativen Seite meist aus Graphiten oder amorphen Kohlenstoffverbindungen. Für die positive Seite werden Mischoxide verwendet, wie zum Beispiel  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  oder  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  [136]. Da das Aktivmaterial mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt, und dieser es zersetzen würde, muss das Pulver beschichtet werden [137]. Die hauptsächlich verwendeten Methoden sind hierbei Sol-Gel- und CVD-Verfahren, mit denen Oxide wie z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  sowie  $\text{SiO}_2$ , aufgebracht werden [138]. Die Schichtdicke, die Schichtstruktur sowie die Homogenität stellen hierbei ein wichtiges Kriterium dar, da einerseits die Li-Ionen durch das Oxid diffundieren müssen, andererseits das Elektrolyt nicht in Kontakt mit dem Aktivmaterial treten darf. Die in dieser Dissertation vorgestellte PVD-Methode würde diese Kriterien erfüllen und sich daher hervorragend als alternative Beschichtungsmethode eignen.



**Abbildung 57** Prinzipieller Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkus im Entladevorgang [137]

In der industriellen Fertigung von Lithium-Ionen-Akkus wird ein Gemisch aus Elektrodenmaterial, Bindemittel, Leitzusatz und Lösungsmittel auf die Stromableiter aufgebracht und so zu einer Verbundelektrode geformt.

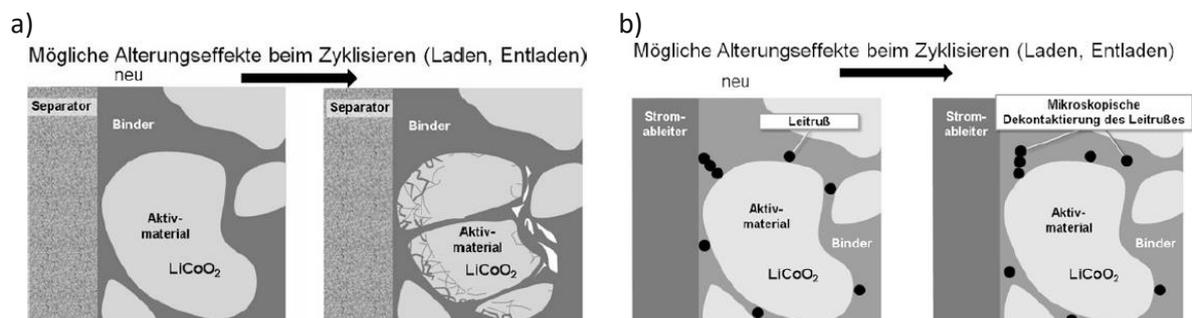
„Das Bindemittel wird zur Erzielung einer guten Kohäsion zwischen den Elektrodenpartikeln und einer hinreichenden Adhäsion am Stromableiter benötigt. Üblicherweise gelangt als Bindemittel Polyvinylidendifluorid (PVDF) zum Einsatz. PVDF bildet haarähnliche Strukturen, welche die Beschichtung wirksam zusammenhalten. Als die Leitfähigkeit steigernder Zusatz dient Ruß. Die Menge an Zusatzstoffen stellt gemeinhin ein Geschäftsgeheimnis dar. Die Größenordnungen betragen 1-5 % für Ruß und 2-8 % für PVDF. In energieoptimierten Zellen ist die Menge an Zusatzstoffen minimiert, da letztere keine Energie zu speichern vermögen. In leistungsoptimierten Zellen wird dagegen größerer Wert auf guten Kontakt und hohe Leitfähigkeit gelegt, sodass hier Zusatzstoffe in größerem Umfang Einsatz finden

können. In zu Forschungszwecken geschaffenen Zellen kann der Anteil an Additiven bis zu 10 % betragen, da hierbei zusätzliche Masse und Mehrvolumen keine Rolle spielen.“ [137]

Auch hier besteht das Potential zur Steigerung der Leistungsdichte, beispielsweise durch Abscheidung leitfähiger Schichten auf das Kathodenmaterial als Ersatz für Rußpartikel.

Zusätzlich zu der eingangs erwähnten Zersetzung des Kathodenmaterials finden noch Alterungsprozesse während des Betriebs des Akkus statt. Beim Einlagern von Lithium im Kathodenmaterial entstehen mechanische Spannungen, die wiederum zum Zerbrechen des Kathodenpulvers führen können (**Abbildung 58a**). Die Bruchkanten des nun im Kontakt mit dem Elektrolyten befindlichen Kathodenmaterials werden dadurch zersetzt und tragen zur Degradierung des Akkus bei. Weiters kann durch die Volumensänderung der Li-Einlagerung der elektrische Kontakt zwischen den Partikeln innerhalb der Verbundelektrode abreißen (**Abbildung 58b**) [137].

Eine Multilayerschicht mit einer zusätzlichen Schicht Silber wäre hier meiner Meinung nach ebenfalls anzudenken, da diese entsprechend leitfähig sowie weich und verformbar ist.



**Abbildung 58 a)** Alterung eines Akkus durch Beschädigung des Aktivmaterials [137]

**b)** Alterung eines Akkus durch Unterbrechung der elektrischen Leitpfade [137]

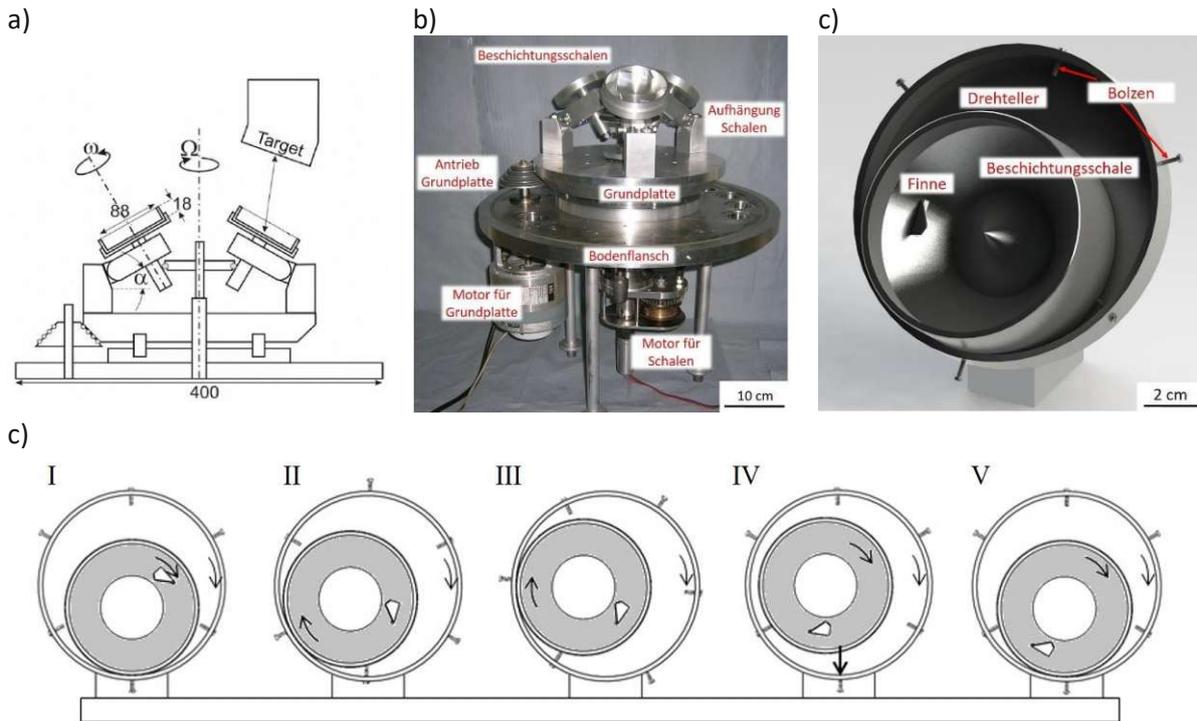
## 5. Experimenteller Aufbau

Die einzelnen Komponenten der Anlage, die im Zuge dieser Arbeit entwickelt wurden, werden in diesem Kapitel näher beschreiben. Es werden die Schritte in Richtung Industrialisierung erläutert, welche einen wesentlichen Bestandteil der Dissertation bilden.

### 5.1. Ist-Status der Beschichtungsgeometrie

Zunächst erfolgt ein kurzer Überblick über den grundlegenden Aufbau der Anlage von Hell [1] sowie den Verbesserungen bis hin zur Patentierung von Schmid [139, 140, 51, 141, 142].

Ausgehend von einer Top-Down-Geometrie, bei der zwei Sputterquellen mit 4-Zoll-Targets starr mit einem geringen Neigungswinkel in Richtung Kammer-Mittelpunkt (**Abbildung 59a**) und eine 2-Zoll-Quelle mit senkrechter Einbaulage im Deckelflansch der Anlage eingebaut sind, wurde von Hell eine Beschichtungsanlage für granulare Materialien entworfen. Die Konstruktion besteht aus einem Bodenflansch, auf dem über ein Axialkugellager eine rotierende Grundplatte gelagert wird, welche von einem Motor angetrieben wird. Der Kraftübertrag erfolgt mittels einer kegelförmigen Vorrichtung, auf der mehrere O-Ringe für den Reibschluss sorgen (**Abbildung 59b**). Die zentrale Drehdurchführung sorgt für einen regelbaren Antrieb der Schalen, wodurch eine Bewegung mit Ähnlichkeit zu einem Planetengetriebe entsteht. Da sich die von Hell verwendete Beschichtungsgeometrie mit einer reinen Rotation aufgrund der Verklumpung nicht für MHGs eignen, wurde von Schmid ein Schlagmechanismus sowie eine passende Schengeometrie entworfen (**Abbildung 59c**). Dabei hat die Substratschale einen Öffnungswinkel (Flanken von Schalenwand zu zentralem Kegel) von  $90^\circ$ . Dadurch steht bei einem fixen Neigungswinkel von  $\alpha = 45^\circ$  immer eine Schalenwand normal zum Bodenflansch und maximiert so die senkrecht auf die Teilchen wirkende Kraftkomponente. Damit kann die Adhäsion der Teilchen zur Schalenwand mit maximaler Scherbelastung meist überwunden werden. Die Schale selbst wird wiederum frei auf einem Drehteller platziert, in dessen Rand Bolzen eingearbeitet sind, die für den Hub und den darauffolgenden Schlag sorgen. Der Bewegungsablauf, skizziert in **Abbildung 59d** (Schale grau gefärbt), startet mit einer sich im Höhen-Minimum befindlichen Schale (Position I) und wird von den Bolzen im Rand angehoben (II). Überschreitet der Schwerpunkt der Schale die Bolzen (III) so gleitet diese auf dem Drehteller ab (IV) bis sie gegen den Rand des Drehtellers schlägt und sich erneut im Höhen-Minimum befindet (V).



**Abbildung 59** a) Querschnitts der Anlage mit Top-Down-Sputtergeometrie; Angaben in mm [1]  
 b) Aufbau der Anlage von Hell mit drei Mischschalen auf rotierender Grundplatte [1]  
 c) Verbesserung der Schengeometrie von Schmid [139]  
 d) Bewegung der Substratschale (grau gefärbt) auf dem Drehteller (weiß) beim Beschichten [139]  
 I: Schale ruht zwischen den Bolzen;  
 II: Schale wird angehoben;  
 III: Schwerpunkt der Schale überschreitet den Bolzen;  
 IV: Schale gleitet ab und trifft auf den Rand des Drehtellers;  
 V: Schalenbewegung startet vom Anfang

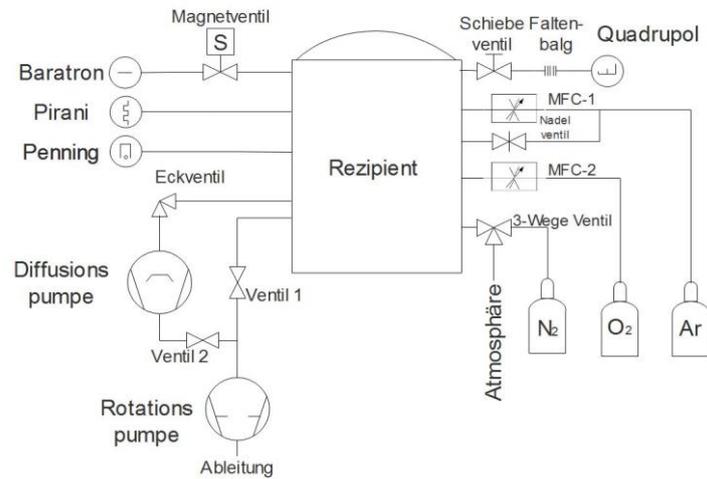
Der Aufbau ist in einem Edelstahlrezipienten untergebracht, an dem die in der Vakuumtechnik üblichen Komponenten angeschlossen sind, welche in **Abbildung 60** im Prozessdiagramm zu erkennen sind. Zur Herstellung des Vakuums wird eine Diffusions- sowie Rotationspumpe verwendet wobei die Diffusionspumpe über ein Eckventil mit drei verschiedenen Schaltpositionen (offen, geschlossen, halboffen zur Pumpleistungsreduktion während dem Sputtern) mit dem Rezipienten verbunden ist. Die Rotationspumpe ist je nach Ausgangszustand über Ventil 1 (bei geschlossenem Ventil 2) direkt mit dem Rezipienten verbunden oder bei geschlossenem Ventil 1 und offenem Ventil 2 für das Vorvakuum der Diffusionspumpe zuständig.

Für die Druckmessung kommt eine Penning- sowie Pirani-Messzelle zum Einsatz. Für die Prozessgasregelung wird das Baratron über ein Magnetventil an den Rezipienten angeschlossen. Zur Prozessgasüberwachung dient ein Quadrupol-Massenspektrometer, das über einen Faltenbalg zur Schwingungskopplung über ein Schiebventil mit der Kammer verbunden ist.

Beim Belüften kann über ein 3-Wege-Ventil entweder Atmosphäre oder Stickstoff in die Anlage geflutet werden, um Oxidationsvorgänge von heißen Substraten zu minimieren und die Auskühlzeit zu senken.

Die Prozessgase Argon und Sauerstoff werden jeweils über einen Massenflusscontroller (MFC) und Argon noch zusätzlich über ein händisch einstellbares Nadelventil in den Rezipienten eingelassen.

Die einzelnen Komponenten, deren Ansteuerung sowie Signalverarbeitung werden in den nachfolgenden Abschnitten 5.2. bis 5.6. näher erklärt.



**Abbildung 60** Prozessdiagramm der Anlage

## 5.2. Maximierung des Füllvolumens

Eine der Hauptaufgaben dieser Arbeit war es, das maximale Füllvolumen von 20 ml auf einen Liter zu steigern. Hierbei ist das Füllvolumen als die Menge an Substrat definiert, welche in die Schalen im statischen Zustand bei einem Neigungswinkel von 45 ° eingefüllt werden kann, ohne dass das Granulat dabei herausfällt.

Die notwendigen Umbauten sowie Änderungen der Komponenten sollen im Folgenden detailliert beschrieben werden. Sämtliche Konzeptstudien und CAD-Modelle wurden mit SolidWorks 2014 durchgeführt.

### 5.2.1. Deckelflansch

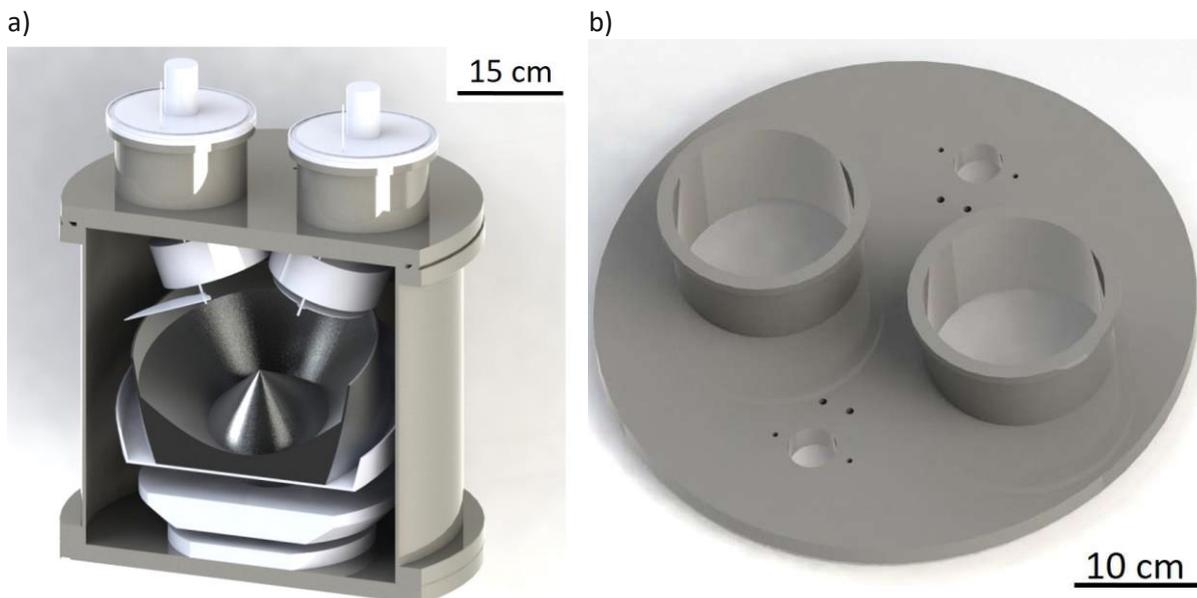
Um den Anforderungen der geforderten Effizienzmaximierung und Kapazitätssteigerung gerecht zu werden, wurden beim Konstruktionsvorgang des neuen Deckelflansches des Rezipienten folgende Kriterien vorab definiert:

- Der neue Deckel muss auf den vorhandenen Rezipienten passen und der Ausgangsdruck (ca.  $10^{-7}$  mbar) darf nicht erhöht werden. Es soll dabei der vorhandene pneumatisch betriebene Stempel verwendet werden, um das Öffnen der Anlage zu ermöglichen.
- Mehrere Beschichtungsschalen sollen verwendbar sein. Neben einer großen und mittelgroßen Schale soll insbesondere auch weiterhin der Aufbau von Hell mit den kleinen Schalen von Schmid einsatzfähig bleiben.

- Die Sputterquellen sollen so wenig wie möglich in den Rezipienten ragen, jedoch so weit kippbar sein, dass bei Verwendung aller Schalen der Teilchenstrahl auf maximale Effizienz ausgerichtet werden kann.
- Die Sputterquellen dürfen die Beschichtungsschalen während dem Beschichten nicht berühren. Zudem sollen die Shutter der Sputterquellen möglichst platzsparend geöffnet werden können.

Die Positionierung der neuen Sputterquellen erweist sich hierbei als die größte Herausforderung, da mit ihr die meisten Kriterien der Praktikabilität verknüpft sind. Um die Dimensionierung zu ermöglichen wurde die Anlage, basierend auf den Konstruktionen von Johannes Hell [1], in SolidWorks gezeichnet. Die größtmögliche Schale, begrenzt durch den vorhandenen Rezipienten, wurde in diesem Konstruktionsschritt aus der Arbeit von Gerwin Schmid [42] übernommen. Die gerenderte Konstruktionszeichnung der kompletten Anlage ist in **Abbildung 61a** zu sehen, die Konstruktionszeichnung mit vollständiger Bemaßung befindet sich auf dem beigelegten Datenträger. Der Deckel mit den angebrachten Flanschen für die Sputterquellen ist in **Abbildung 61b** mit Blick auf die Atmosphärenseite zu sehen.

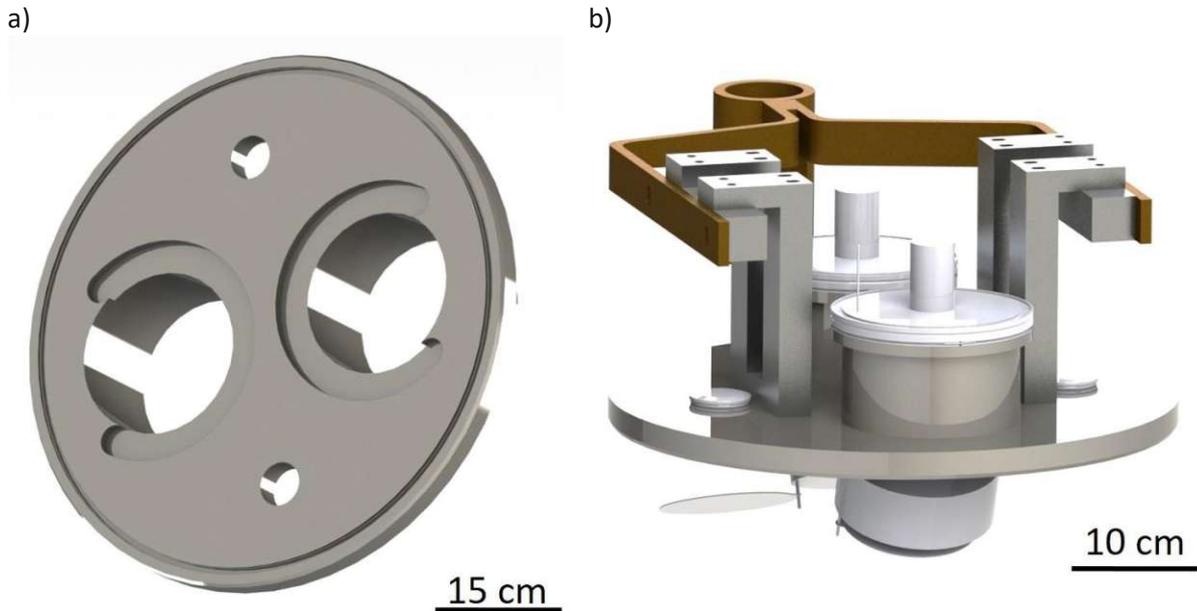
Die Sputterquellen, aufgebaut auf einem DN 160 ISO-K Flansch, werden auf dem Deckelflansch am passenden Gegenstück angebracht. Um die Sputterquellen noch neigen zu können, allerdings nicht komplett in den Vakuumrezipienten ragen zu lassen, wird ein Rohr zum Distanzieren verwendet.



**Abbildung 61** a) Gerendertes Modell der Vakuumanlage mit maximierter Beschichtungsschale  
 b) Gerendertes Modell des Deckelflansches mit Blick auf die Atmosphärenseite

Die Sputterquellen sollen jeweils noch um weitere 5° Richtung Mittelpunkt des Rezipienten geschwenkt werden können, wurde der Deckel um die zwei Flansche 10 mm tief ausgefräst (**Abbildung 62a**). Es ist somit möglich auch mithilfe kleinerer Schalen beschichten zu können. Damit die Stabilität dennoch nicht zu gefährdet wird, wird die Dicke des Deckels von 20 mm auf 25 mm erhöht. Die erheblich aufwändigere Alternative bestünde darin, zwischen den angebrachten Rohren, auf die die Sputterquellen montiert werden, eine Querstrebe zu verschweißen sowie direkt auf der Deckelaußenseite zusätzliches Material zur Versteifung anzubringen.

Ein O-Ring mit 7 mm Schnurdurchmesser, der in die doppelseitige Trapeznut eingesetzt wird, sorgt für die Dichtheit bei geschlossenem Deckel. Der Vorteil besteht darin, dass die Verwendung eines Zentrierringes überflüssig ist und der Deckel, welcher von einem Hydraulikstempel gehoben wird, problemlos gehandhabt werden kann. Die O-Ringe sind aus Fluorkautschuk (FKM oder Viton) und erfüllen mit einer Härte von 80° Shore die in der Vakuumtechnik herrschenden Anforderungen. Die Betriebseinsatzgrenzen liegen bei diesem Werkstoff im Bereich von -15 °C und +200 °C, wodurch das Ausheizen der Anlage bei moderaten Temperaturen weiterhin möglich ist, ohne ein Versagen der O-Ringe zu erwarten.



**Abbildung 62** a) Gerendertes Modell des Deckelflansches mit Blick auf die Vakuumseite  
b) Aufhängung des Deckelflansches mit eingesetzten 4"-Sputterquellen

Der Deckel hat ein Gewicht von ca. 31,6 kg. Der in der Anlage verwendete Hydraulikzylinder der Firma Bosch mit einem Durchmesser von  $2 \cdot r = 80$  mm und einem maximalen Versorgungsdruck von  $p = 10$  bar kann etwa 500 kg heben. Die Druckluftversorgung der TU Wien mit  $p = 5$  bar führt zu einem mit Gleichung (53) berechneten maximalen Gewicht von  $m = 250$  kg.

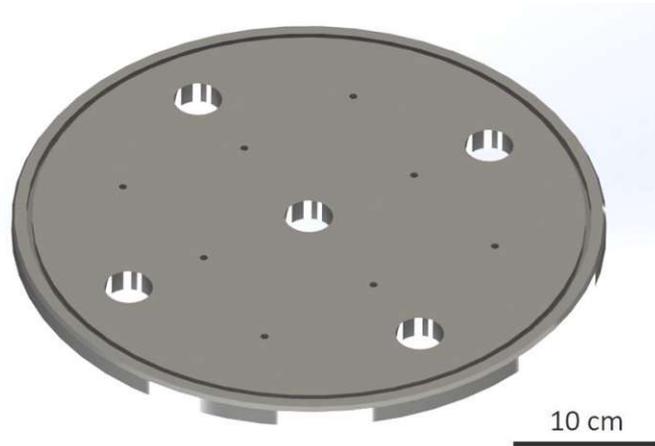
$$m = \frac{p \cdot A}{g} = \frac{p \cdot r^2 \cdot \pi}{g} \quad (53)$$

Für die Aufhängung des Deckels auf dem Hydraulikstempel wurden vier Gewindebohrungen der Größe M8 vorgesehen, auf denen der Aluminiumaufbau befestigt ist (**Abbildung 62b**). Hierbei wurde darauf geachtet, dass die DN40 ISO-KF Flansche jeweils seitlich der Aufhängung genug Platz für diverse Durchführungen und zusätzliche Aufbauten bieten.

### 5.2.2. Bodenflansch

Um die bestehende Konstruktion mit den drei kleinen Schalen von Hell [1] nicht grundlegend zu verändern sowie einen möglichst raschen Umbau zwischen den Aufbauten zu ermöglichen, wurde ein neuer Bodenflansch gefertigt. Die Anforderungen sowie die konkrete Ausführung waren zum Zeitpunkt

der Bestellung noch nicht klar definiert, wodurch ein möglichst universell einsetzbarer Flansch zur Notwendigkeit wurde. Vier, im 90 °-Winkel zueinander angeordnete Löcher sowie eine zentrale DN 40 ISO-KF Bohrung mit jeweils vier Sacklochbohrungen für die Pratzen bieten genug Möglichkeiten, Durchführungen sowie zusätzliche Komponenten in die Vakuumkammer einzubringen (**Abbildung 63**).



**Abbildung 63** Bodenflansch

Die Anordnung der M8-Sacklochbohrungen auf der Rezipienten-Innenseite bietet ebenfalls eine variable Möglichkeit diverse Aufbauten mit dem Bodenflansch zu verschrauben.

Für die Dichtheit sorgt, ähnlich wie beim Deckflansch, ein Dichtring mit 7 mm Schnurdurchmesser, platziert in einer doppelseitigen Trapeznut.

### 5.2.3. Sputterquellen

Die verwendeten Sputterquellen der Firma AJA liegen in einer 4-Zoll und einer 2-Zoll-Targetgeometrie vor. Die maximale Leistung hängt stark von den Materialeigenschaften des Targets ab, wie zum Beispiel von der Wärmeleitfähigkeit, dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Schmelztemperatur. Da nur für eine sehr begrenzte Auswahl an Materialien Daten zur maximal zulässigen Leistungen vorliegen (**Abbildung 64a**), wurde diese in **Abbildung 64b** über der Wärmeleitfähigkeit aufgetragen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang und lässt außerdem Rückschlüsse auf andere Targetmaterialien zu.

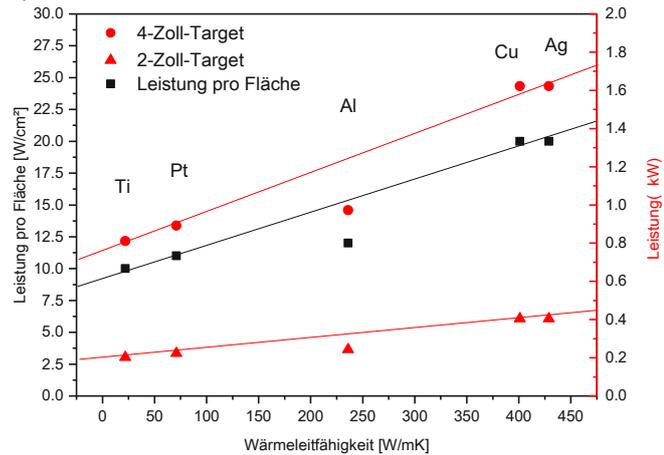
Um die Inbetriebnahme ohne hinreichende Kühlung zu unterbinden, wurde ein Strömungswächter im Kühlkreislauf integriert, der den Interlock-Port der Spannungsversorgung für die Sputterquellen schaltet. Der Strömungswächter DUM-14 der Firma „Industrieregler Vertriebs GmbH“ ist für einen Durchfluss von 1-14 l/min ausgelegt. Der Kühlkreislauf hat einen durchschnittlichen Durchfluss von etwa 6 l/min. Durch Einstellen des Schaltpunktes auf etwa 5 l/min im Rücklauf kann ein Beschädigen der Magnetrons der Quellen durch Überhitzung verhindert werden.

Aufgrund der großen Distanz zwischen Target und Substrat wurden während der Experimente keine Aufladungen der Partikel beobachtet, wie sie zum Beispiel in einem komplexen Plasma zu finden sind (Abschnitt 2.2.1).

a)

Material	Leistung [W/cm <sup>2</sup> ]
Cu	20
Al	12
Pt	11
Ti	10
Ag	20

b)



**Abbildung 64** a) Herstellerangaben zur maximalen Leistung pro Fläche  
 b) Maximale Leistung über Wärmeleitfähigkeit für unterschiedliche Materialien

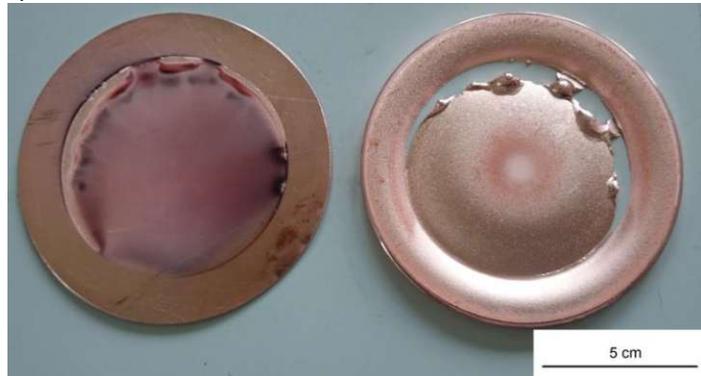
### 5.2.3.1. Winkelverstellbare 4-Zoll-Target-Sputterquelle

Die Sputterquellen von AJA (**Abbildung 65a**) können In-situ um maximal 40° verkippt werden, wobei der maximale Kippwinkel durch den Deckelflansch auf etwa 15° begrenzt wird. Es können Targets mit einem Durchmesser von 4 Zoll (10,16 cm) und einer Dicke von ¼ Zoll (6,35 mm) bestückt werden. Zwischen Target und Quelle wird für einen guten thermischen Kontakt zusätzlich ein Kupfernetz zwischengelegt. Bei der Verwendung dünnerer Targets sind zudem Unterlagen von Kupferscheiben mit entsprechender Dicke nötig. In dieser Arbeit werden aufgrund der Verfügbarkeit Kupfertargets mit einer Dicke von 5 mm verwendet und eine Kupferscheibe mit einer Dicke von 1 mm untergelegt. Die maximale Materialausbeute, gemessen an 5 mm dicken Kupfertargets, beträgt 31 % und ist nach 13,5 h Beschichtungszeit bei einer Leistung von 1000 W erreicht. Wird die Quelle länger betrieben, so wird der Erosionsgraben zu tief und die Targetmitte löst sich ab, was zum partiellen aufschmelzen und schlussendlich zum Herausfallen des mittleren Stücks des Targets führt (**Abbildung 65b**). Die Unterlegscheibe wird danach ebenfalls erodiert. Das Magnetron hingegen ist bis zum Versagen der Kupferscheibe geschützt.

a)



b)



**Abbildung 65** a) Winkelverstellbare 4“-Sputterquelle von AJA [143]  
 b) Unterlegscheibe (links) mit Kupfertarget (rechts) nach 14,5h Beschichtungszeit bei  $P = 1 \text{ kW}$

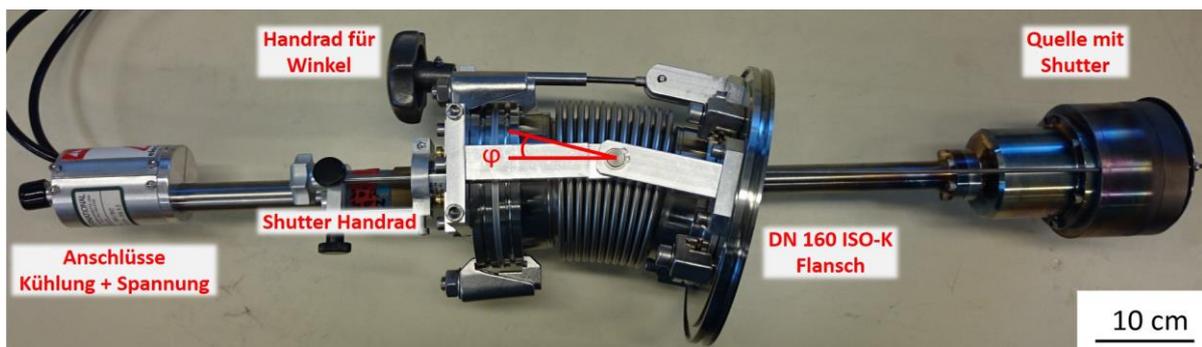
Zusätzlich zum Verkippen der Quelle kann man diese auch am Flansch im belüfteten Zustand rotieren. Durch Kippen und Drehen wird der Teilchenstrahl ideal auf das Substrat in die Schale gerichtet.

Ein gegenseitiger Einfluss der Quellen wurde nicht beobachtet. Sowohl beim Betreiben einer Quelle als auch bei simultaner Aktivität sind die gleichen Kenndaten (Strom und Spannung bei zugehöriger Leistung) zu Verzeichnen.

### 5.2.3.2. Winkelverstellbare 2-Zoll-Sputterquelle

In Anbetracht der nahezu unbegrenzten Materialwahl für Targets, deren Verarbeitbarkeit und der damit verbundenen Materialpreise, wird die Notwendigkeit einer Quelle mit 2-Zoll-Target als Alternative zu den vorhandenen 4-Zoll-Quellen klar. Die winkelverstellbaren 4-Zoll-Sputterquellen der Firma AJA lassen sich nur unter erhöhtem Aufwand (Wechsel des Magnetrons) von 4- auf 2-Zoll-Targets umrüsten, wodurch eine Eigenkonstruktion als die geeignetste Lösung erscheint. Zusätzlich kann dadurch eine modulare Bauweise realisiert werden, die sämtliche Quellen mit verschiedenen Targetdurchmessern der AJA ST-Serie verwendbar macht.

Als Befestigung am Deckelflansch werden die vorhandenen Stützen mit einem DN 160 ISO-K Flansch verwendet. Die Quelle wird zusätzlich mit einem Shutter ausgestattet, der die Konditionierung des Targets ermöglicht. Durch die Dimensionen der kleinsten Dreh-/Schiebedurchführung mit einem DN 16 ISO-KF Flansch sowie der Abmessung der Vakuumdurchführung für die Sputterquellen der Firma AJA die üblicherweise mit einer „UBQD Quick Disconnect“ [143] ausgestattet sind, ergibt sich ein DN 80 ISO-K Flansch als geeignete Größe für den Einbau mit einem Faltenbalg. Dieser sorgt sowohl für Dichtheit, als auch für die In-situ-Verkipparbeit. Durch die außen angebrachten Stützen aus Aluminium wird bei Evakuieren des Rezipienten die nötige Stabilität gewährleistet und der Winkel wird über ein Handrad eingestellt. Das Rohr, an welchem die Quelle befestigt ist, wurde verlängert um die Distanz zwischen Quelle und Substrat in einem Bereich von etwa 20 cm frei variieren zu können. Der maximale Kippwinkel  $\varphi$ , bedingt durch das Anstehen des Targetrohres am DN 160 ISO-K Flansch des Aufbaus, beträgt  $15^\circ$  (**Abbildung 66**).



**Abbildung 66** Photo des Aufbaus für die winkelverstellbare AJA 2-Zoll-Quelle

### 5.2.4. Aufhängung und Getriebe der Schale

Um die Aufhängung und das Getriebe der Schale vernünftig dimensionieren zu können, wurde die von Gerwin Schmid [141] entworfene Schale hochskaliert und mit einem Außendurchmesser von 300 mm angenommen. Der zugehörige Teller wurde mit einem Außendurchmesser von 360 mm erstellt und verwendet den maximal zur Verfügung stehenden Platz (**Abbildung 70a**). Das Gewicht der

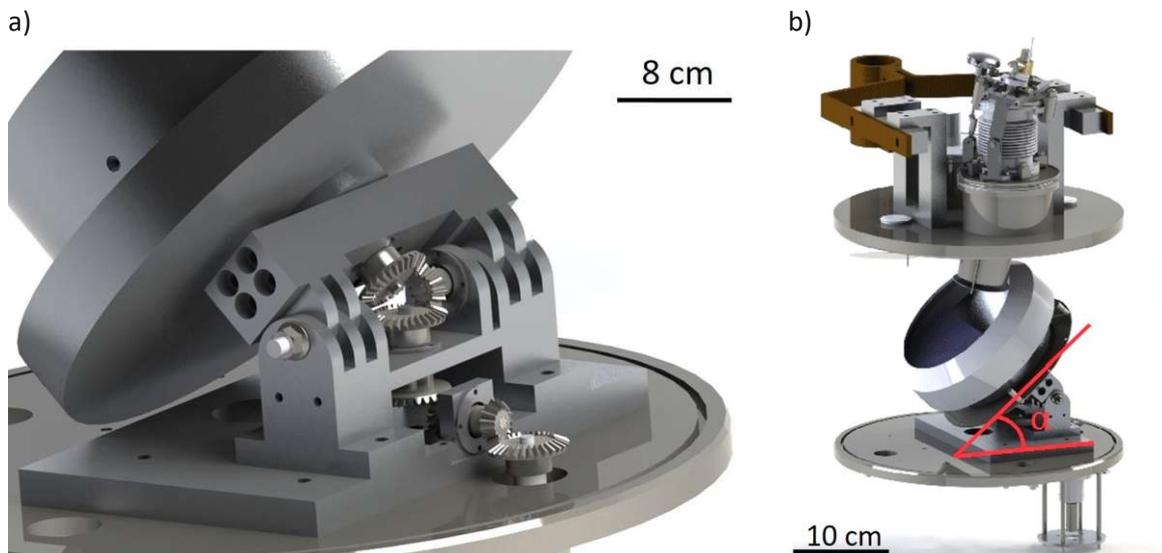
Schale und des Tellers ist bei der Konstruktion der Aufhängung ein wesentlicher Faktor und beträgt im Falle einer Aluminiumausführung etwa 8 kg für die Schale und 1,2 kg für den Teller. Für die Gewichtsberechnung wurden in erster Linie die bestehenden kleinen Schalen größer dimensioniert und haben je nach Konfiguration ein Füllvolumen von 0,4 bis 2 Liter in Abhängigkeit davon, ob ein Partikeldeflektoraufsatz (beschrieben in Abschnitt 5.2.6.2) verwendet wird oder nicht.

Das bis vor diesem Projekt bestehende System [1] hat sich bei Verändern des Neigungswinkels und dem damit verbundenen Nachstellen der Antriebsscheibe als nicht praktikabel erwiesen. Weiters stellt die Kraftübertragung mittels Haftreibung über einen Kunststoffring bei höheren Massen ein Problem dar, wodurch der Antrieb über Zahnräder zur Notwendigkeit wurde. Der Neigungswinkel soll weiterhin variabel sein, um verschiedene Konfigurationen bei der Beschichtung testen zu können.

Die für das Getriebe mit einer 1 zu 1 Übersetzung notwendigen Kegelräder sind herkömmliche Stahlkegelräder der Firma RS-Components.

Um die Achsen und Wellen aus Edelstahl zu lagern, wurden herkömmliche Kugellager der Firma SKF verwendet, welche gründlichst im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit vakuumtauglichem Öl (Monte Fluos Fomblin Y Vac 25/9) geschmiert wurden. Vorteil bei der Verwendung von handelsüblichen Kugellagern im Vergleich zu speziellen Vakuum-Keramiklagern sind einerseits die geringeren Kosten, andererseits die bessere Stoßverträglichkeit.

Der Neigungswinkel  $\alpha$  (**Abbildung 67b**) kann zwischen  $28^\circ$  und  $55^\circ$  stufenlos variiert werden und durch Festschrauben der Muttern auf der Kippachse fixiert werden. Des Weiteren wurde der Neigungswinkel durch geeignete Dimensionierung der Aufhängung baulich so begrenzt, dass die Zahnräder des Getriebes nicht ineinander greifen können, was wiederum zum Blockieren des Getriebes führen würde.



**Abbildung 67** a) Gerenderte Abbildung der Aufhängung und des Getriebes  
b) Neigungswinkel  $\alpha$  der Schale

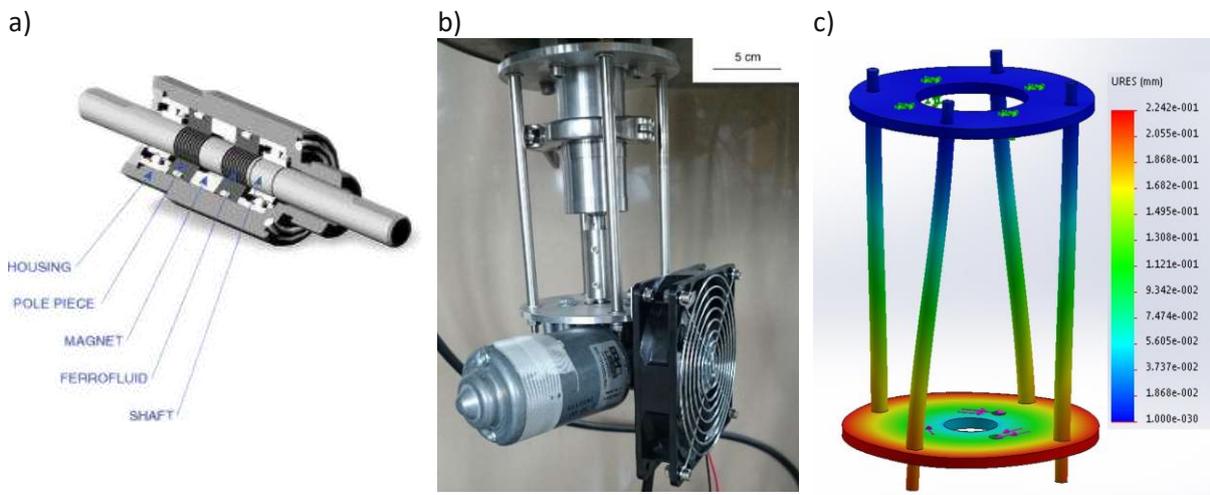
## 5.2.5. Vakuumdrehdurchführung und Motor

Die für den Schlagmechanismus notwendige Rotation des Drehtellers bedarf eines Motors und einer dynamisch dichten Drehdurchführung. Die Ferrofluiddurchführung der Firma Ferrotec (**Abbildung 68a**) verbindet den Antrieb von der Atmosphärenseite mit der Vakuumseite und ist mit montiertem Motor und Lüfter in **Abbildung 68b** dargestellt. Bei Ferrofluid handelt es sich um eine Flüssigkeit in die magnetische Partikel eingebettet werden, welche durch geeignete Platzierung von Magneten um die Welle der Durchführung wie ein flüssiger O-Ring wirkt. Durch den niedrigen Dampfdruck des Ferrofluids können Drücke von bis zu  $10^{-9}$  mbar realisiert werden. Die Durchführung hat bei Raumtemperatur und längerem Stillstand ein Anlaufgedrehmoment von 0,76 Nm (bei einer Beschleunigung auf 100 U/min in 0,5 sec). Das Verlustgedrehmoment beträgt maximal 0,24 Nm. Wird die Durchführung bei höheren Temperaturen betrieben, so verbessert sich die Viskosität des Fluids. Die genannten Gegendrehmomente sind entsprechend geringer.

Das benötigte Drehmoment  $M$  um den Prototypen der Konstruktion in Betrieb zu nehmen beträgt etwa 2 Nm und setzt sich aus dem Gegendrehmoment, der Drehdurchführung sowie der benötigten Kraft, um die Schale zu heben, zusammen. Die Schätzung wurde über einen Hebelarm von  $r = 20$  cm Länge unter Zuhilfenahme einer Federwaage über Gleichung (54) ermittelt. Dabei wird die Kraft  $\vec{F}$  mit der Masse  $m$ , dem auf der Federwaage angezeigten Gewicht, und der Erdbeschleunigung  $\vec{g} = \vec{a}$  ermittelt. Durch die tangentiale Krafteinleitung können die restlichen Variablen als Beträge betrachtet werden.

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F} = \vec{r} \times (m \cdot \vec{a}) \quad (54)$$

Der Antriebsmotor, welcher über ein DC-Netzteil betrieben wird und maximal 30 V und 2 A liefert, wurde mit einem Drehmoment von 6 Nm so überdimensioniert, dass auch schweres Granulat mit hoher Schüttdichte beschichtet werden kann. Der DC-Getriebemotor der Firma „DOGA“ mit einer Nennspannung von 24 V und einem Nennstrom von 2 A hat eine Nenndrehzahl von 25 U/min. Ist der Teller des Prototypen der Konstruktion (Abschnitt 5.2.6.1) mit 6 Schrauben ausgestattet, so entspricht die Nenndrehzahl 150 Stöße pro Minute.



**Abbildung 68** a) Ferrofluiddurchführung im Querschnitt [144]  
 b) Drehdurchführung und Motoraufhängung  
 c) Motoraufhängung belastet mit maximalem Drehmoment 6 Nm

Die Kraftübertragung von Motor auf die Durchführung wird über eine starre Edelstahlkupplung realisiert.

Die Deformierung der FKM-Dichtringe, die zwischen Drehdurchführung und Bodenflansch sowie der Drehdurchführung und dem Verlängerungsrohr sitzen, wurden bei der Wahl des Abstandes der Zahnräder berücksichtigt. Bei Vakuumanwendungen kann eine Verpressung von über 30% des Schnurdurchmessers des O-Ringes erfolgen was zu einer zusätzlichen mechanischen Belastung führt [145]. Die zwei, bei der Drehdurchführung und dem Verlängerungsstück verwendeten O-Ringe haben eine Schnurstärke von jeweils 6 mm, was theoretisch eine maximale Abstandsänderung von 3,6 mm ergibt. Durch Anziehen der ISO-KF-Pratzen sowie des Spannrings kann die restliche Verpressung des O-Ringes, hervorgerufen durch das Vakuum, auf ein Minimum reduziert werden, sodass ein Blockieren des Getriebes vermieden werden kann.

Die Aufhängung des Motors wurde so konstruiert, dass sie bei maximalem Drehmoment von 6 Nm ausreichend Verwindungssteifigkeit besitzt und mit der Finite-Elemente-Methode simuliert (**Abbildung 68c**). Der maximale Versatz beträgt bei diesem Drehmoment etwa 0,2 mm in Drehrichtung des Motors.

## 5.2.6. Mischschalen

Granulate zeigen im Vakuum aufgrund des fehlenden Wasserfilms auf der Oberfläche verringerte Rieselfreudigkeit und haben die Eigenschaft beim Beschichten zu verklumpen [89, 146]. Um eine gleichmäßige Beschichtung auf dem Granulat zu erzielen, ist es somit zwingend notwendig, dass die Oberflächen der einzelnen Bestandteile des Granulats regelmäßig und im Mittel alle gleich lang dem Teilchenstrom der Sputterquelle ausgesetzt sind. Die Kernpunkte während des Beschichtens bestehen also, im Verhindern des Verklumpens sowie der ausreichenden Durchmischung des Granulats ohne Beschädigung.

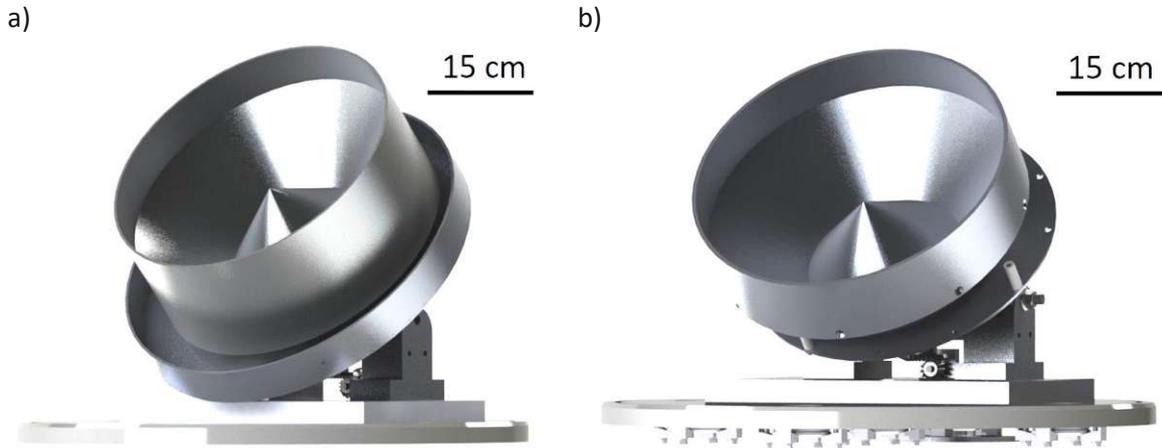
### 5.2.6.1. Version 1.0 der Schale und des Tellers

Wie bereits in Abschnitt 5.2.4 erwähnt, wurde der Entwurf der ersten Version der Mischschale aus der Diplomarbeit von Gerwin Schmid [141] auf die maximal mögliche Dimension, begrenzt durch die Abmessungen des Vakuumrezipienten, hochskaliert (**Abbildung 69a**). Der maximale Außendurchmesser beträgt 30 cm und die maximale Höhe bei dem vorgestellten Aufbau des Antriebs etwa 15 cm.

Werden die Schale und der Teller in dieser Version aus Aluminiumvollzylindern gedreht, würde sich die Gesamtmasse auf insgesamt 9,2 kg belaufen. Um sowohl das für den Antrieb nötige Drehmoment als auch die mechanische Beanspruchung der Aufhängung zu reduzieren, wurde versucht die Masse zu minimieren. Durch einsparen von Material an der Außenwand der Schale sowie eine Änderung des Drehtellers (**Abbildung 69b**) kann die Masse des Prototypen auf 3,5 kg reduziert werden. Durch diese Hinterschneidung der Schale entsteht ebenfalls die Möglichkeit, den Drehteller entsprechend platzsparender auszuführen ohne die Geometrie und damit das Füllvolumen der Schale weitgehend zu verändern.

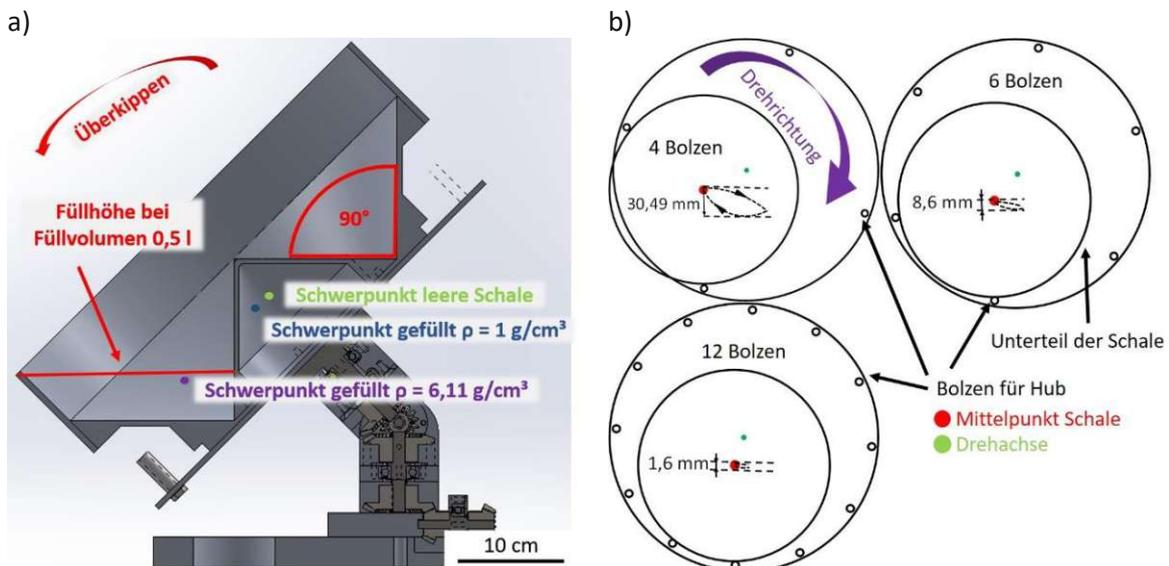
Im Querschnitt (**Abbildung 70a**) wird deutlich, dass zusätzlich ein wesentlicher Teil der Masse durch Ausfräsen des Mittelkegels eingespart werden kann.

Weitere Überlegungen galten einer Blechkonstruktion, welche zwar das Gewicht der Schale auf etwa 1,6 kg reduziert hätte, jedoch fertigungstechnisch nicht an der TU Wien machbar war.



**Abbildung 69** a) Theoretische maximierte Version der vorhandenen Schale nach Schmid [51]  
b) Prototyp der Schale und des Tellers

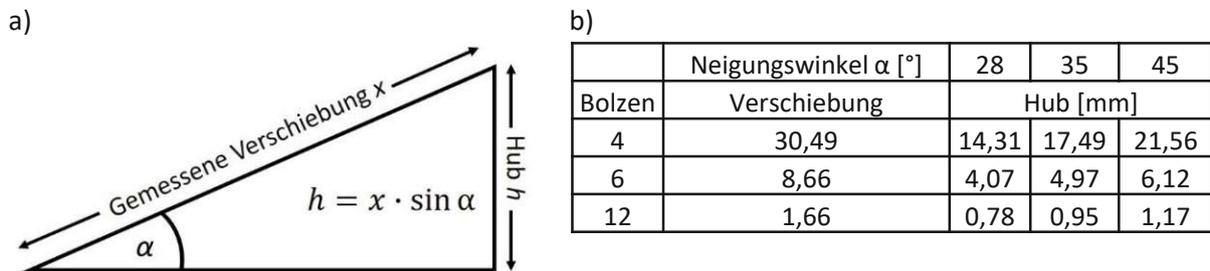
Die grundlegende Problematik des Zusammenklebens des Granulates während des Beschichtens wird weiterhin über die bewährte Methode, Schläge auf die Schale auszuüben, adressiert. Das Verkleben von Substrat mit der Schale soll weiterhin vermieden werden, indem bei einem Neigungswinkel von  $\alpha = 45^\circ$  immer eine Fläche der Schale normal zum Bodenflansch steht. Hierfür wird ein Öffnungswinkel der Schaleninnenwände von  $90^\circ$  gewählt (**Abbildung 70a**).



**Abbildung 70** a) Querschnitt der Prototypschale mit eingezeichneten Schwerpunkten bei 0,5 l Füllvolumen  
b) Bewegung und Verschiebung der Schale normal zum Teller bei unterschiedlicher Bolzenanzahl

Der Tellerdurchmesser wurde von 350 mm auf 292 mm verkleinert und der Hub der Schale wird über die am Rand senkrecht zur Oberfläche angebrachten Bolzen erzielt. Hierbei kann zwischen verschiedenen symmetrischen Konfigurationen gewählt werden: 12, 6 oder 4 Schrauben. Je nach Schraubenanzahl ist der Hub und somit auch die Schlagstärke unterschiedlich (**Abbildung 70b**). Die Schale, welche zwischen zwei Bolzen nach dem Abgleiten zum Ruhen kommt, wird nach erneutem Anheben

bei Überschreiten des Schalenschwerpunktes über den Bolzen erneut zum Fall gebracht. Durch unterschiedliche Schraubenanzahl lässt sich der Hub berechnen (**Abbildung 71a + b**) und die Stoßstärke in Abhängigkeit des Winkels regeln. Die Stoßfrequenz wird folglich bei gleichbleibender Motordrehzahl ebenfalls geändert.



**Abbildung 71** a) Geometrische Relation zwischen Verschiebung normal zur Oberfläche und Hub  
b) Tabelle mit Hub-Distanzen der großen Schale bei unterschiedlichen Neigungswinkeln

Durch die Hinterschneidung der Schale scheint intuitiv ein Überkippen der Schale über den Tellerrand möglich zu sein. Um die Stabilität des Systems abzuschätzen, wurde eine Schwerpunksanalyse durchgeführt, wobei die Schale im virtuellen Modell mit dem maximal möglichen Volumen von etwa 0,5 l idealem Fluid mit unterschiedlichen Dichten gefüllt wurde (eingezeichnet in **Abbildung 70a**). Der grüne Punkt zeigt hierbei den Schwerpunkt der unbefüllten Schale, der rote Strich den Füllstand und der blaue Punkt den Schwerpunkt der gefüllten Schale mit Substrat der Dichte  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ . Da das Dichteverhältnis etwa 1:3 beträgt (Dichte S38 Mikrohohlglaskugeln:  $\rho = 0,38 \text{ g/cm}^3$ ) und beide Schwerpunkte nicht über dem Tellerrand liegen ist das Überkippen einer mit Mikrohohlglaskugeln gefüllten Schale unmöglich. Auch wenn Substrate mit höheren Dichten, beispielsweise magnesiumdotiertes Zirkonoxid mit einer Dichte von  $\rho = 6,11 \text{ g/cm}^3$ , beschichtet werden, senkt sich der Schwerpunkt nicht über den Tellerrand. Der Grenzwert der Dichte für ein Pulver, bei dem die Schale noch nicht überkippt, beträgt etwa  $10,5 \text{ g/cm}^3$ , was bedeutet, dass Molybdän- und Silber-Pulver gerade noch beschichtet werden könnten, Wolframpulver jedoch die Grenze des Systems bei einem Kippwinkel von  $45^\circ$  überschreitet. Durch Reduzierung des Anstellwinkels lässt sich das Überkippen weitgehend vermeiden, so dass auch Pulver mit hohen Dichten beschichtet werden können.

Vorteil der neuen Konstruktion ist die solide Ausführung mit wenig mechanischen Komponenten und günstigen sowie leicht ersetzbaren Verschleißteilen, wie zum Beispiel die durch den Stoß beanspruchten Kugellager und Schrauben sowie die Kegelnzahnäder.

Als Nachteil stellt sich jedoch weiterhin die Bewegung der Schale auf dem Teller im Verhältnis zu den Sputterquellen heraus. Da sich die Fläche des Substrates, welche dem Teilchenstrom der Sputterquellen ausgesetzt ist, kontinuierlich ändert, wird die Beschichtungsrate herabgesetzt, da die Schale auch auf der Außenseite beschichtet wird.

Aus den Vorversuchen mit einer Füllmenge bis zu einem Liter Substrat zeigt sich, dass bei dieser Schalegeometrie selbst nach der Beschichtung noch maximal 0,5 Liter in der Schale vorhanden sind, was mit der theoretischen Füllkapazität einer idealen Flüssigkeit korreliert. Das Substrat wird während den Schlägen nicht durch den Schalenrand in der Schale gehalten, was durch weiteres Abschrägen in der nächsten Version verhindert werden soll. Zusätzlich soll die Kapazität des Substratvolumens auf einen Liter erhöht werden.

## 5.2.6.2. Version 1.1 der Schale - SuperBowl

Durch die dynamische Bewegung und die auf die Schale ausgeführten Schläge wurde bei einem Füllvolumen von einem Liter und gerader Schalenwand, wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, nur etwa die Hälfte der Ausgangsmenge behalten. Einerseits soll nun dieser Substratverlust verhindert, gleichzeitig aber die exponierte Oberfläche nicht verringert werden, da dies längere Beschichtungszeiten zur Folge hätte. Als intuitive Lösung, welche gewisse Ähnlichkeiten mit einer herkömmlichen Betonmischmaschine aufweist, hat sich ein Abschrägen des Schalenrandes angeboten, wie in **Abbildung 72a** zu sehen ist. Um die exponierte Oberfläche, bedingt durch die Änderung des Schalenrandes, abzuschätzen, wurde aus dem CAD-Modell das Verhältnis von Füllvolumen zu Oberfläche für beide Geometrien extrahiert. Mittels Fit in Gleichung (55) ergeben sich die in **Abbildung 72b** dargestellten Verläufe. Diese Funktion bietet außerdem bereits einen analytischen Ansatz zur Bestimmung der exponierten Oberfläche für die theoretische Schichtdickenberechnung mit Gleichung (37). Aus den Experimenten zeigt sich, dass die Funktion der exponierten Oberfläche nur eine Annäherung ist und aufgrund des substratspezifischen Rieserverhaltens um einen Korrekturfaktor bei der Berechnung der Schichtdicke erweitert werden muss.

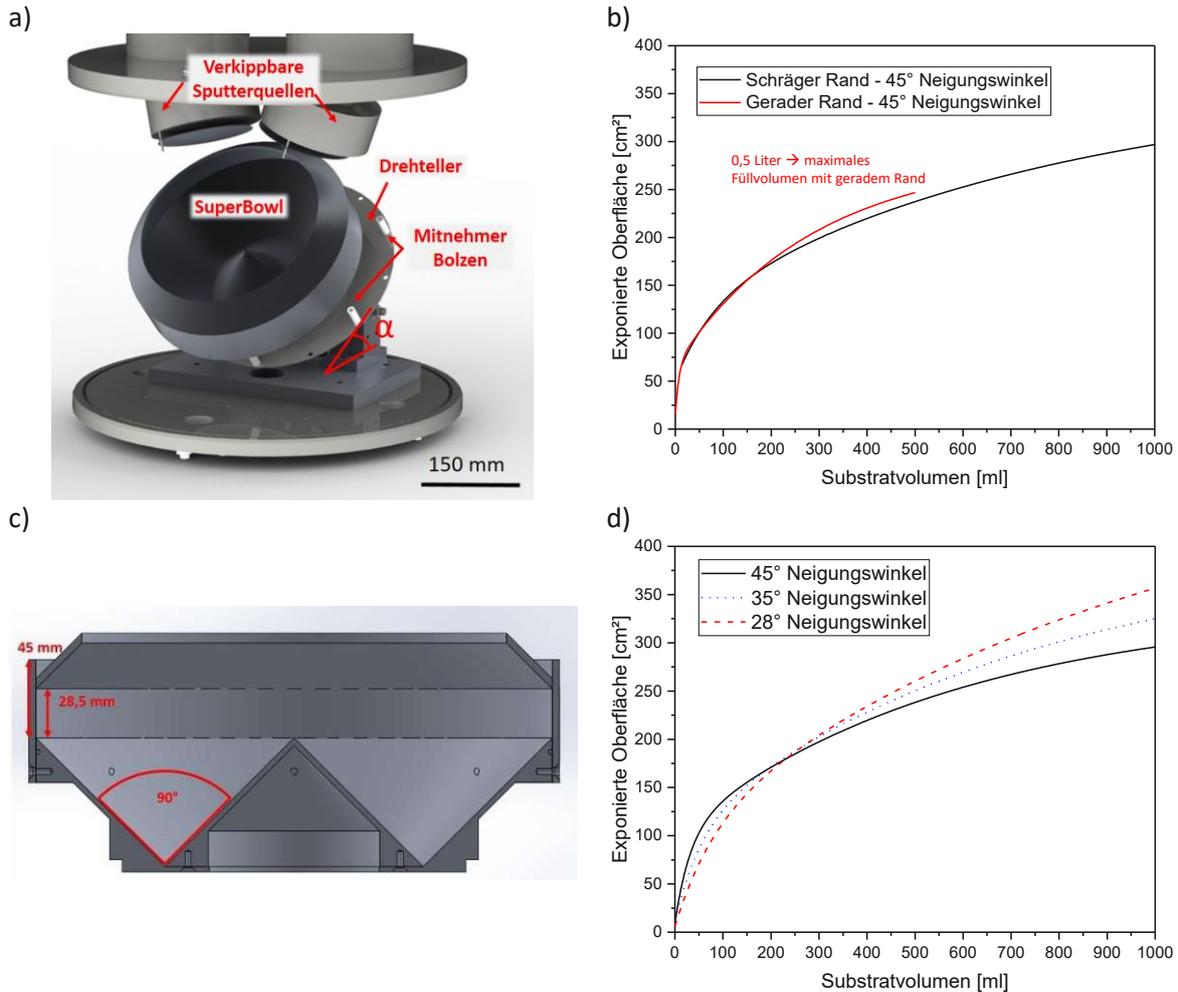
$$A_{expo} = y_0 + A_1 \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-V_{Substrat}}{t_1}\right)\right) + A_2 \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-V_{Substrat}}{t_2}\right)\right) \quad (55)$$

Anhand der ähnlichen Funktionsverläufe mit einer maximalen Abweichung zueinander von 5% (bei 0,5 Liter) kann gezeigt werden, dass die exponierte Oberfläche durch den abgeschrägten Rand nicht wesentlich beeinflusst wird. Die Verengung wird bei einer Höhe von 28,5 mm über den gleichbleibenden Innenflanken mit einem Öffnungswinkel von 90 ° angesetzt (**Abbildung 72c**).

Um die Durchmischung vor allem für feines Granulat mit mittleren Korndurchmessern von etwa 10 – 30 µm zu verbessern, wurden in der Schale zusätzlich Stäbe angebracht, die den „Finnen“ von Schmid [139] entsprechen. Die Stäbe haben im Vergleich zu den Finnen eine kleinere Oberfläche, damit weniger Granulat an Ihnen verklebt.

Die Abschattung durch die verengte Öffnung kann mithilfe der verkippten Sputterquellen durch optimales Ausrichten auf ein Minimum reduziert werden. Dies wird in Abschnitt 6.3 genauer behandelt. Die vergleichsweise geringe Abschattung spiegelt sich auch in der Effizienz des vom Target abgetragenen Materials wieder. So ergibt sich ein Verhältnis von dem am Substrat zu dem am Schalenrand deponierten Material von 37 % zu 15 % (siehe Abschnitt 3.4.2). Die restlichen 48 % des totalen Targetabtrags werden in der Anlage deponiert. Dieses Verhältnis könnte allerdings verbessert werden, indem die Quellen näher an das Substrat geführt werden, was wiederum eine andere Kammergeometrie, zum Beispiel halbkugelförmig gegenüber der Schale, zur Folge hätte.

Mithilfe der Schalengeometrie mit abgeschrägtem Rand kann die Partikelejektion komplett unterdrückt werden. Bei keinem der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden nennenswerte Mengen Granulat in der Kammer vorgefunden. Zusätzlich haben die gravimetrischen Messungen immer mehr Masse nach der Beschichtung gezeigt und somit physikalisch sinnvolle Resultate geliefert.



**Abbildung 72** a) Verbesserte Version der Schale mit abgeschrägtem Rand Spitzname: SuperBowl  
 b) Vergleich von exponierter Oberfläche zu Füllvolumen unterschiedlicher Schalengeometrien  
 c) Vergleich der Schalenränder (gerade & abgeschrägt)  
 d) Vergleich der exponierten Oberfläche zu Füllvolumen für unterschiedliche Neigungswinkel mit Partikeldeflektor

Mit dem in Gleichung (55) vorgestellten Fit der exponierten Oberfläche in Abhängigkeit des Füllvolumens lassen sich ebenfalls über das CAD-Modell die Funktionen für unterschiedliche Neigungswinkel extrahieren (**Abbildung 72d**). Es zeigt sich, dass bei flacheren Winkeln  $\alpha$  die exponierte Fläche anwächst und somit die effektive Beschichtungsrate erhöht wird. Gleichzeitig reduziert sich jedoch die Schlagstärke  $F_{Schlag}$  nach Gleichung (56).

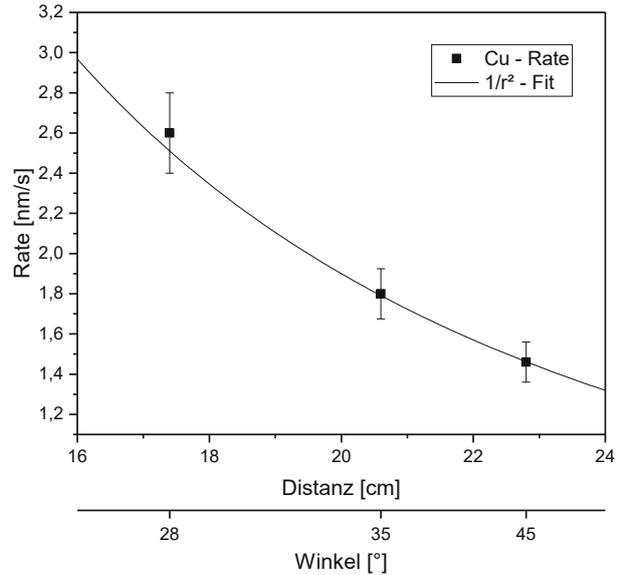
$$F_{Schlag} = (m \cdot g \cdot \sin \alpha) - F_R \quad (56)$$

Zum schwächeren Schlag trägt bei flachen Winkeln zusätzlich die erhöhte Reibungskraft  $F_R = \mu \cdot F_N$  mit dem Reibungskoeffizienten  $\mu$  und der Normalkomponente  $F_N = m \cdot g \cdot \cos \alpha$  bei. Durch die abnehmende Schlagstärke wird die Homogenität der Schicht reduziert, was besonders gut mit der optischen Auswertung (Abschnitt 3.2) aufgrund der breiten Statistik gezeigt werden kann. Das dort vorgestellte Beispiel aus **Abbildung 21** zeigt beide hier diskutierten Effekte. Die breitere Verteilung für flachere Winkel zeigt eine inhomogenere Beschichtung. Eine gleiche Schichtdicke trotz kürzerer Beschichtungszeit schließt auf eine insgesamt höhere effektive Beschichtungsrate.

a)

	Winkel		
Füllstand	45°	35°	28°
Leer	27.5	25.25	23
Voll (1Liter)	22.8	20.1	17.4

b)



**Abbildung 73** a) Abstände zwischen Substrat und Target bei verschiedenen Winkeln und Füllständen  
b) Abhängigkeit der Rate zum Winkel und dem damit verbundenen Abstand

Der Kippwinkel ändert den Abstand zwischen Quelle und Substrat und hat damit großen Einfluss auf die Beschichtungsrate aufgrund der Abhängigkeit der vom Abstandsquadrat. Misst man aus dem CAD-Modell die Distanzen zwischen den Targets und dem Substrat (**Abbildung 73a**) und trägt diese über die Rate, ermittelt auf der Höhe der Oberfläche des Füllvolumens auf, lässt sich die  $1/r^2$ -Abhängigkeit, wie in **Abbildung 73b** zu sehen, darstellen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Version 1.1 der Schale, auch SuperBowl genannt, alle Kriterien eines den Anforderungen dieses Projekts gewachsenen Systems erfüllt:

- Füllvolumen von 1 Liter
- Keine Partikelejektion während dem Beschichten
- Kaum Abschattung des Partikelstrahls durch Behältergeometrie
- Stabile Ausführung für schweres Granulat
- Getestete Temperaturen bis 190 °C (theoretisch bis zur Erweichung von Aluminium)

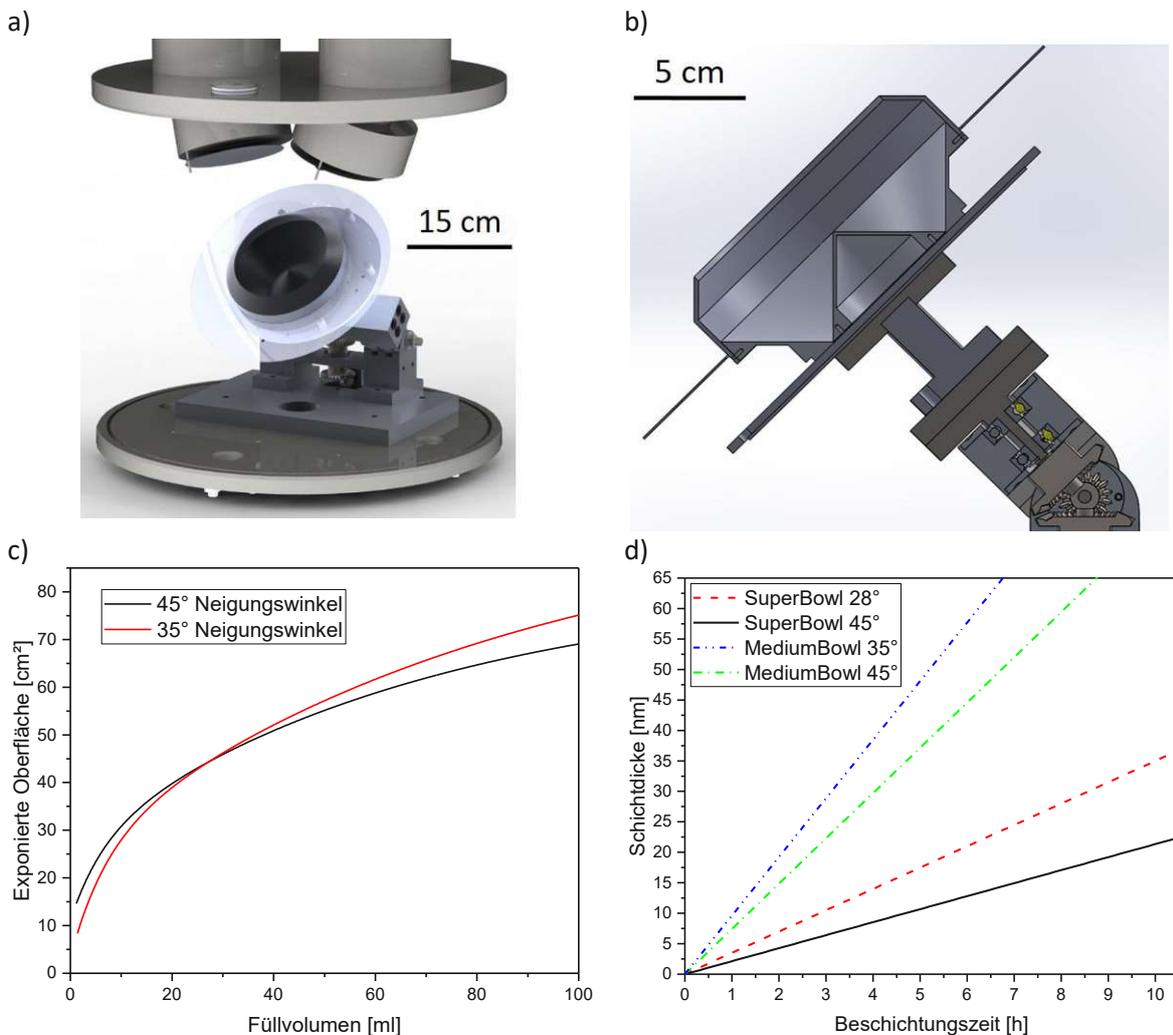
Als genereller Nachteil der SuperBowl sei noch die verringerte Rate bei wenig Füllvolumen aufgrund der erhöhten Distanz zwischen Substrat und Target genannt, was wiederum die Motivation für die Fertigung einer Schale mit 100 ml Fassungsvermögen ist.

### 5.2.6.3. Mittelgroße Schale

Für geringe Probenmengen bis zu 100 ml empfiehlt sich die Verwendung einer kleineren Schale, welche eine um 50% hinunter skalierte Version der SuperBowl. Im Folgenden wird diese aufgrund des Außendurchmessers von 15 cm als mittelgroße Schale oder MediumBowl bezeichnet. Für den Schlagmechanismus wird ein neuer Teller mit einem Durchmesser von 20 cm eingesetzt. Durch die kleinere Dimension der Schale wird während der Experimente unweigerlich auch der Teller mitbeschichtet, da dieser ebenfalls dem Partikelstrahl ausgesetzt wird, was unter Umständen zu einem Festkleben der Schale führt. Um das zu verhindern, wird eine Abdeckung, halbtransparent dargestellt in **Abbildung**

**74a**, mit einem Durchmesser von 260 mm an der Schale angebracht. Dadurch kann unabhängig von der Schalenposition am Teller dieser komplett abgedeckt werden.

Um die Beschichtungsrate zu erhöhen wurde die Rotationsachse für den Tellerantrieb verlängert um die Schalen näher an den Quellen zu positionieren (**Abbildung 74b**). Der Effekt der erhöhten exponierten Oberfläche bei flacheren Neigungswinkeln ist hier, auch wie bei der SuperBowl, zu beobachten. Die Funktionen wurden ebenfalls aus dem CAD-Programm extrahiert und sind in **Abbildung 74c** zu sehen. Generell lässt sich sagen, dass die Positionierung der Quellen in Bezug zur Schale nicht optimal ist, da sich nur etwa 6% des totalen Targetabtrags tatsächlich am Substrat niederschlagen. Dadurch, dass der Bodenflansch komplett rotiert werden kann, besteht jedoch die Möglichkeit eine einzelne Quelle gezielt auf die Schale zu richten und dadurch die gleiche Beschichtungsrate zu erzielen, als wenn beide Quellen verwendet werden. Die Targetoberfläche steht in diesem Fall fast parallel zur Schalenöffnung. Diese Anlagenkonfiguration wurde erst gegen Ende des Projektes, im Speziellen für Aluminiumoxid-Schichten, getestet und nicht vollständig charakterisiert. Nachteil dieser Konfiguration ist, dass nur ein Target verwendet wird und damit keine Multilayerschichten oder Legierungen nur mittels Kompositargets mit vorgegebener Zusammensetzung hergestellt werden können.



**Abbildung 74 a)** Mittlere Schale (SuperBowl 50% hinunter skaliert)

**b)** Querschnitt der 100 ml-Schale

**c)** Vergleich von exponierter Oberfläche zu Füllvolumen unterschiedlicher Neigungswinkel

**d)** Vergleich der maximalen Schichtdicken unterschiedlicher Schalengrößen bei 2 x 1000 W Cu

Durch das geringere Füllvolumen ergibt sich bei gleicher Korngröße des Substrates im Vergleich zur SuperBowl auch eine höhere effektive Rate, was wiederum zu dickeren Schichten in kürzerer Zeit führt, wie in **Abbildung 74d** dargestellt (berechnet mit dem Vorhersagemodell aus Abschnitt 3.5).

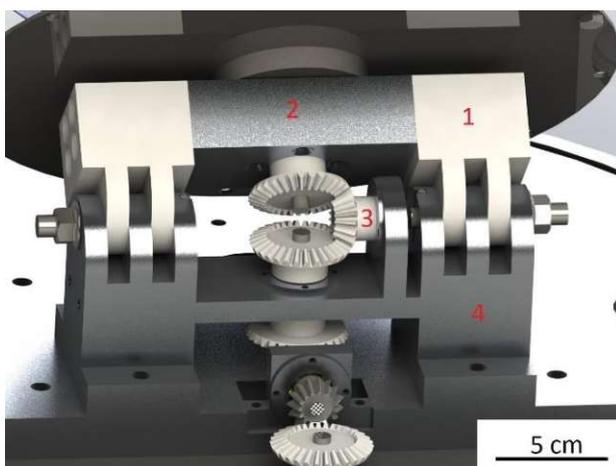
## 5.2.7. Substratvorbehandlung mittels Plasmaätzen

Um eine Vorbehandlung der Substratoberfläche zu ermöglichen, wurde die Anlage so umgebaut, dass das Substrat auch mittels Plasmaätzen gereinigt werden kann. Beim Plasmaätzen handelt es sich im Prinzip um den umgekehrten Sputterprozess. Das Substrat liegt auf negativem Potential wodurch positive Argonionen beschleunigt werden. Beim Auftreffen der Ionen auf dem Substrat werden Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt oder die Oberfläche gar verändert. Das hierfür notwendige Plasma kann auch, ähnlich wie beim Sputtern, durch ein Magnetron unterstützt werden.

Da es sich bei den verwendeten Substraten um Granulat handelt und dieses nicht eigenständig kontaktiert, liegt es nahe, den Substrathalter, also die Schale, auf ein Potential zu legen und somit eine dielektrisch behinderte Entladung zu erzeugen.

### 5.2.7.1. Modifizierung der Aufhängung

Da die Aufhängung sowie das Getriebe der Schale in der Erstversion aus Aluminium bzw. Stahl gefertigt ist, besteht eine elektrische Verbindung zwischen der Substratschale und dem geerdeten Rezipienten. Um auf der Schale ein negatives Potential anlegen zu können, muss diese von dem geerdeten Rezipienten elektrisch isoliert werden. In **Abbildung 75** sind die Komponenten dargestellt, welche durch Teflon-Bauteile und Delrin-Kegelräder ersetzt werden. Der Aluminium-Querträger, installiert an der zentralen Bohrung des Bodenflansches, wird mit einer Koaxial Durchführung DN 40 ISO-KF, und einem Kapton-isolierten Lackdraht auf negatives Potential gelegt.



- 1: Teflon-Aufhängung (el. isoliert)
- 2: Aluminium-Querträger (negatives Potential)
- 3: Delrin-Getriebe (el. isoliert)
- 4: Aluminium-Aufhängung (geerdet)

**Abbildung 75** Für Plasmaätzen modifizierte Aufhängung

Es konnte problemlos eine Entladung bei 500 VDC sowie einem Arbeitsgas Druck von 2 Pa Argon gezündet werden. Durch den eingeschränkten Blickwinkel durch die Sichtfenster der Anlage war die Entladung nur in der Schale bzw. am äußeren Schalenrand zu erkennen.

### 5.2.7.2. Kegelmagnetron

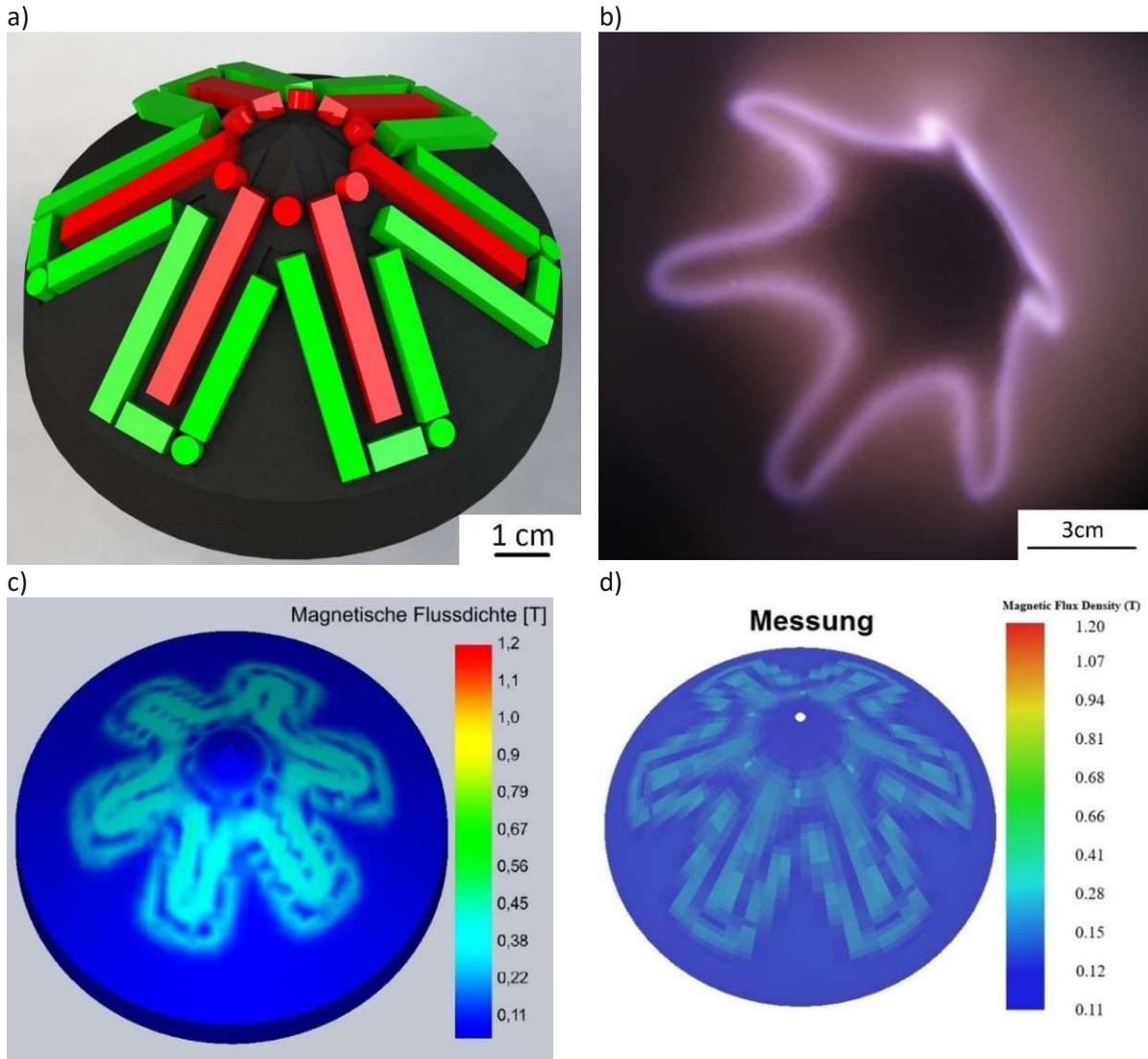
Um die Plasmadichte zu erhöhen und gleichzeitig die Vorbehandlung effizienter zu gestalten, wurde ein Magnetron in den Kegel der SuperBowl integriert. Da der Rezipient zwischen Vorbehandlung und Beschichtung nicht belüftet werden soll, besteht keine Möglichkeit das Magnetron vor dem Beschichtungsprozess zu entfernen. Problematisch hierbei sind die Temperaturen, die während dem Beschichtungsprozess entstehen. Mit einer maximalen Betriebstemperatur der Schale von etwa 220 °C (nach 13,5h sputtern mit zwei 4 Zoll Quellen, jeweils 1000 W mit einem Kupfertarget) können nur Samarium-Cobalt-Permanentmagnete ( $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ) verwendet werden, die eine maximale Betriebstemperatur von 350 °C besitzen [147].

Für den kommerziellen Gebrauch kommen Stabmagnetrons, bei denen Permanentmagnete auf einem Weicheisenkern fixiert sind, in Sputterquellen bereits zum Einsatz [148]. Da die Wahl der Magnete die Konstruktion des Magnetrons wesentlich beeinflusst, wurden zwei verschiedene Magnetgrößen in Betracht gezogen, die in hoher Stückzahl günstig verfügbar sind. Hier wurde von der Firma „Chen Yang“ ein Blockmagnet mit Abmessung  $10 \times 5 \times 4 \text{ mm}^3$  mit Magnetisierungsrichtung durch die Höhe von 4 mm und ein Scheibenmagnet mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von 5 mm, über die Höhe magnetisiert, verwendet. Besagte Magnete der Materialgüte S240 haben eine Remanenz von  $B_r = 980 - 1080 \text{ mT}$  [147].

Das Magnetron ist, bedingt durch den Kegel der Schale, ebenfalls als Kegel ausgeführt und in **Abbildung 76a** zu sehen. Die rot eingefärbten Magnete sind hierbei normal auf und die grün eingefärbten Magnete hingegen sind normal in den Kegel magnetisiert. Die Magnete befinden sich hierbei auf einem Eisenkern (Baustahl S235JR) in den Führungsnuten eingefräst wurden, um ein Verrutschen zu verhindern. Die Magnetfeldlinien schließen sich somit einerseits durch den Eisenkern, andererseits über das Aluminium und das Vakuum des Rezipienten. Die Projektion der Magnetfeldlinien normal auf die Oberfläche des Aluminiumkegels sind in **Abbildung 76b** zu sehen. Die Bahnen der Elektronen, welche das Arbeitsgas ionisieren, sind somit auf die seesternförmige Form knapp über der Oberfläche des Aluminiumkegels beschränkt.

Da das Magnetron keine Form besitzt, die auf ein 2D-Problem reduziert werden kann, wurde die Simulation des Magnetfeldes mit einem Finite-Elemente-Programm mit einem 3D-Modell durchgeführt (**Abbildung 76c**).

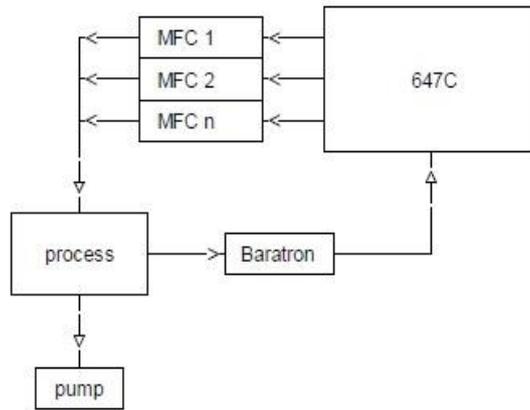
Um die Funktionstüchtigkeit des Magnetrons abschätzen zu können, wurde die leere Schale auf Potential gelegt. Bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 1,6 Pa und einer Gleichspannung von 500 V zündet das Plasma und bildet wie erwartet eine seestern-ähnliche Form auf dem Kegel (**Abbildung 76d**). Verglichen mit der Gleichspannungsentladung ohne Magnetron lässt sich somit feststellen, dass die magnetunterstützte Entladung sich bereits bei einem um 0,4 Pa niedrigerem Druck und ausschließlich im Bereich des mittleren Kegels zünden lässt.



**Abbildung 76** a) Magnetron 3D-Konstruktion  
b) Photo des Magnetrons in Betrieb mit  $p_{Ar} = 1,6$  Pa und  $U = 500$  VDC  
c) FEM-simulierte Projektion des Magnetfeldes auf der Kegeloberfläche  
d) Messung der Radialkomponente des B-Feldes des Magnetrons [149]

### 5.3. Prozessgasmanagement

Für Laboranlagen im universitären Bereich wird das Prozessgas, zumindest für nicht reaktive Prozesse, oft mit einem manuellen Gasdosierventil und einem Absolutdrucknehmer (Baratron) geregelt. Diese eher ungeeignete Lösung für Industrieanlagen oder Langzeitbeschichtungen kann mithilfe eines Regelkreises, wie in **Abbildung 77** gezeigt, ersetzt werden. Bei dem in diesem Projekt verwendeten System steuert ein Mehrkanal-Fluss-/Druck-Regler von MKS (Type 647C) zwei Massenflussregler „MKS-1179B“. Der Druck in der Prozesskammer wird mit einer Baratron-„MKS- 690A01TRB“-Zelle gemessen und in den Regler rückgespeist.



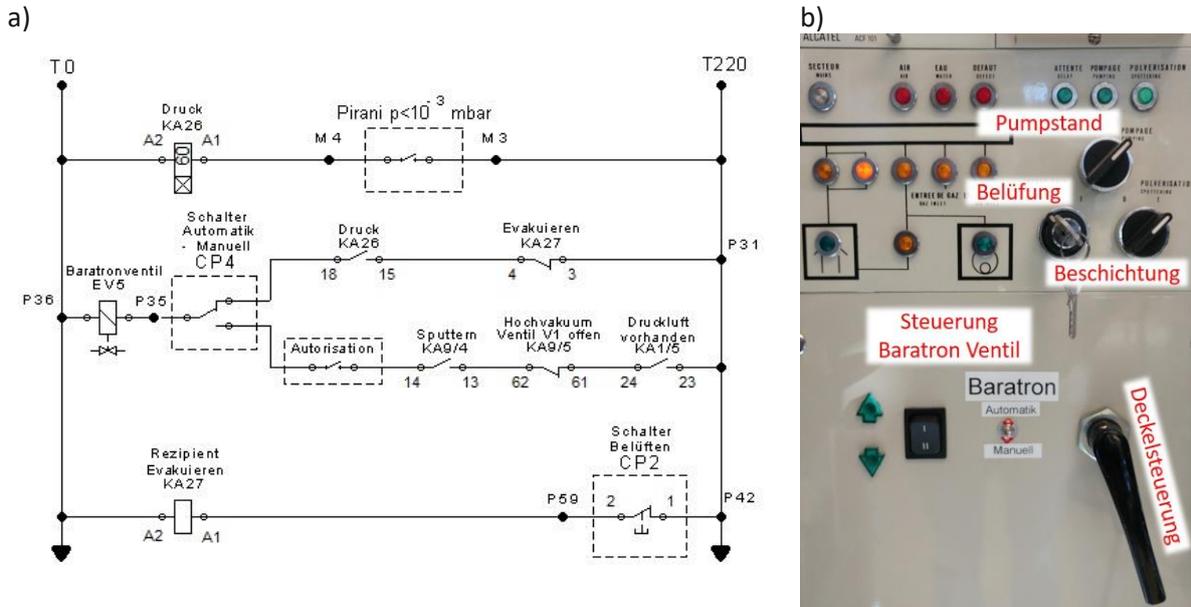
**Abbildung 77** Typische Regelkreis eines Flussreglers [150]

### 5.3.1. Prozessgas – Absolutdruckmessung

Zur Messung des Prozessdrucks während des Sputterprozesses wird eine kapazitive Druckmesszelle (Baratron) verwendet, welche über ein Magnetventil am Rezipienten angebracht ist. Über einen zusätzlich installierten Schalter am Frontpanel kann zwischen dem neu hinzugefügten Automatik-Modus und dem bisherigen manuellen Modus gewählt werden. Wird auf dem Frontpanel im manuellen Modus auf „Pulverisation“ geschaltet, so öffnet sich das Ventil und der Verbindungsschlauch zwischen Baratron und Rezipient wird im Anschluss langsam evakuiert. Um diesen Vorgang zu vermeiden bzw. zu beschleunigen, wurde ein Automatik-Modus hinzugefügt. Im Automatik-Modus wird das Ventil mit einer vorher eingestellten Einschaltverzögerung von etwa einer Minute geschaltet, sobald der Druck unter  $10^{-1}$  mbar fällt (Schwellwert eingestellt über die Pirani- Druckmesszelle). Im Automatik-Modus schließt das Ventil entweder, wenn der Druck-Schwellwert überschritten wird oder auf „Belüften“ geschaltet wird. Im manuellen Modus schließt das Ventil wie gehabt beim Ausschalten des „Pulverisation“ Moduses.

Zur Auswahl des Modus wurde ein Schalter (CP4, Schaltplan **Abbildung 78a**) am Frontpanel angebracht (**Abbildung 78b**). Die Steuerung des Ventils EV5 im Automatik-Modus wird über zwei zusätzliche Relais, KA26 und KA27, realisiert. Sowohl Last- als auch Steuerkreis sind bei der Anlage mit 220 V gespeist. KA26 reagiert hierbei einschaltverzögert, um jedenfalls einen geringeren Druck als den Schwellwert im Rezipienten zu garantieren. Im Leckfall schließt das Ventil spätestens bei Überschreiten des Druck-Schwellwertes und im Regelfall über die Betätigung des Belüftungs-Drehknopfes, welcher das Relais KA27 schaltet. Der alte, existierende Strang, aktiviert über den manuellen Modus, öffnet das Baratronventil wie bisher beim Aktivieren des „Pulverisation - Modus“.

Je nach Intensität der Nutzung sollte der Nullpunkt des Baratrons regelmäßig neu gesetzt werden, da Gasmoleküle oder Atome, die sich auf der Membran ablagern, den Messwert verfälschen. Die Anlage ist prinzipiell so konzipiert, dass sich während dem Beschichtungsvorgang kaum Ablagerungen auf der Membran niederschlagen. Wird der Rezipient jedoch belüftet, so liegt auch das Baratron nach hinreichend langer Zeit trotz geschlossenem Ventil aufgrund der Leckrate annähernd auf Atmosphärendruck. Bei dem in der Anlage verwendeten Baratron MKS- 690A01TRB muss der Druck auf der Messseite unter  $10^{-6}$  Torr gebracht werden ( $1,33 \cdot 10^{-6}$  mbar), um den Nullpunkt am Steuergerät mithilfe der zwei Potentiometer „coarse“ und „fine“ zu setzen.



**Abbildung 78** a) Schaltbild zur Steuerung des Ventils vom Baratron  
b) Frontpanel der Sputteranlage mit neu hinzugefügter Baratron-Ventilsteuerung

### 5.3.2. Prozessgasanalyse

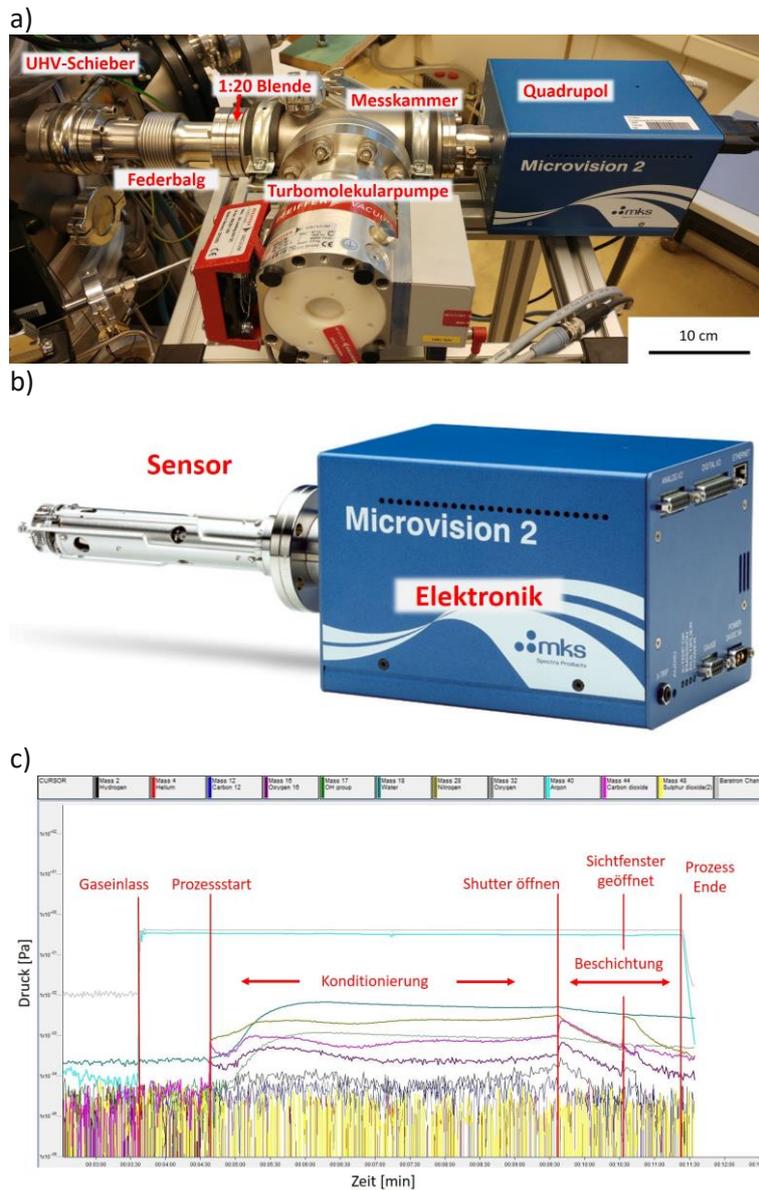
Zu einer industrienahen Prozessregelung zählt auch die Überwachung des Arbeitsgases und des Restgases in der Anlage. Besonders den Reaktivgasanteil im Prozess muss besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden, da dieser die Schichteigenschaften wesentlich beeinflusst.

Die Prozessgasanalyse wird mit einem MKS - Microvision2 Quadrupol Massenspektrometer in einer seitlich am Rezipienten angebrachten Messkammer (**Abbildung 79a**) durchgeführt. Der notwendige geringe Druck in der Messkammer wird durch eine Turbomolekularpumpe mit einer Membranpumpe als Vorpumpe erzeugt. Der UHV-Schieber (DN40 CF-F [151]) kann die Beschichtungskammer bei Bedarf, beispielsweise bei Belüften der Anlage, von der Messkammer trennen. Der maximal zulässige Arbeitsdruck des MicroVision2 beträgt  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar. Durch die Verwendung einer speziell für PVD-Verfahren ausgelegten Ionenquelle (Vision 2000-P) kann bei einem Druck von bis zu  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar gearbeitet werden. Durch eine zusätzlich angebrachte 20-fache Druckreduzierung kann bei einem maximalen Druck in der Beschichtungskammer von  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar beschichtet werden, ohne den Quadrupolanalysator zu beschädigen. Das Prozessgas strömt durch die Druckreduzierung von der Beschichtungskammer in die Messkammer, wird dann ionisiert und trifft auf den Sensor des Quadrupols (**Abbildung 79b**). Die Druckreduzierung muss im Webinterface des Quadrupols, erreichbar über den RGA-Device-Manager, eingestellt werden, damit über die Software auf die tatsächlichen Partialdrücke ermittelt werden können. Der Quadrupol sendet das Messsignal über ein Cat5 Netzkabel an einen PC mit der Auswertungs-Software „Process Eye 5.7“.

In **Abbildung 79c** ist ein typisches Spektrum der Gasanalyse während einer kurzen Beschichtung von etwa 1 Minute bei einer Konditionierungszeit von 5 Minuten, aufgenommen mit dem Microvision 2, abgebildet. In einem nichtreaktiven Prozess bildet Argon (dargestellt in Türkis) die Hauptkomponente des Arbeitsgases und ist daher auch die bestimmende Größe des Totaldrucks von 0,4 Pa (Grau). Die Adsorbate ( $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , OH,  $O_2$ ), welche während der Konditionierungsphase bei

geschlossenem Shutter, aufgrund der Erhöhung der Temperatur desorbieren, haben meist einen um 2 Größenordnungen geringeren Partialdruck-Anteil im Vergleich zu Argon.

Bei Verwendung der großen Schale und des zugehörigen Stoßmechanismus (Abschnitt 5.2.6) werden mechanische Schwingungen auf die Prozessgasanalyseeinheit übertragen. Um die Turbomolekularpumpe ihren Spezifikationen entsprechend richtig in Betrieb zu nehmen, muss die ganze Einheit schwingungsentkoppelt gelagert werden. Ein Federkörper verbindet den Vakuumrezipienten mit dem auf einem Gestell befestigten Quadrupol und sorgt für die nötige Schwingungsdämpfung.

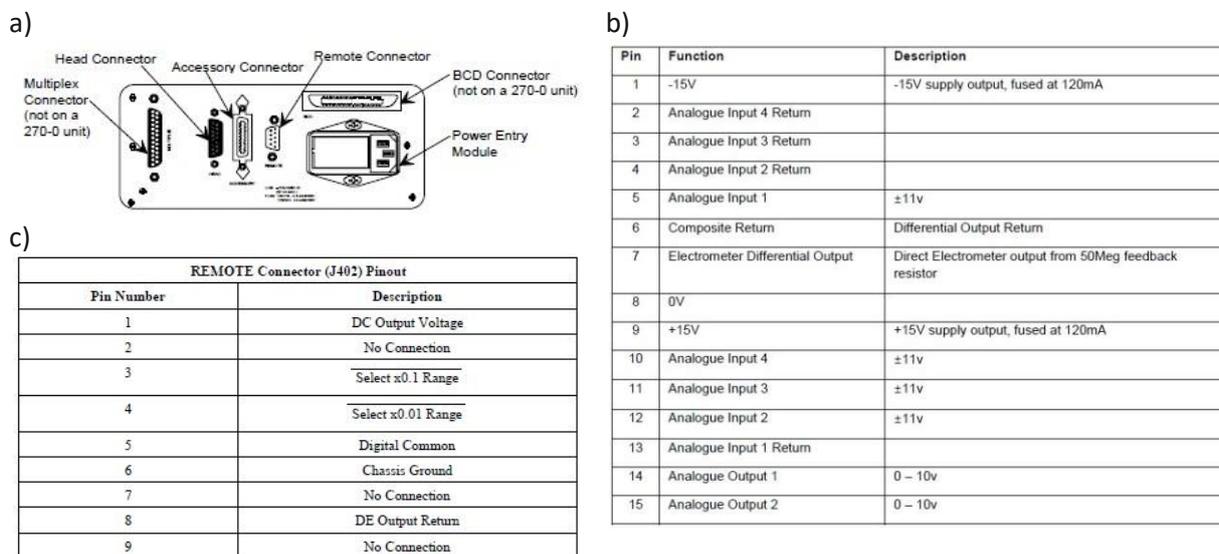


**Abbildung 79** a) Prozessgasanalysator schwingungsfrei angebracht am Vakuumrezipienten  
 b) Quadrupol Microvision 2 mit Messkopf [152]  
 c) Mit dem Quadrupol gemessene typische Gaszusammensetzung

### 5.3.3. Automatisierte totale Druckmessung

Die Totaldruckmessung während der Beschichtung war vor dieser Arbeit nicht automatisiert möglich. Auf dem Steuergerät MKS 270D wurde der Druckwert der Baratronmesszelle angezeigt und musste manuell mitgeschrieben werden, was sich bei längeren Beschichtungsvorgängen als nicht praktikabel erwies. Die neu installierte Prozessgasanalyseeinheit bietet mit den zusätzlichen analogen Eingängen auf dem Microvision 2 die Möglichkeit, weitere Signale zu verarbeiten und im Programm „Process Eye“ aufzubereiten.

Das Baratron wird weiterhin über den Signal-Conditioner versorgt. Zusätzlich wird das Messsignal vom 9-poligen Remote-Connector-Ausgang (**Abbildung 80a**) auf den analogen Eingang des Microvision 2 (**Abbildung 80b**) geführt. Konkret wird vom 15-poligen Stecker Pin 5 auf Pin 1 des 9-poligen Steckers geführt und Pin 13 auf Pin 8.



**Abbildung 80** a) Rückseite des Signal Conditioners 270D  
 b) Pinbelegung des analogen Einganges am Microvision 2  
 c) Pinbelegung des 9-poligen Ausganges am Signal Conditioner

Der maximale Druckwert des MKS 690A01TRB Baratrons beträgt 1 Torr (133,32 Pa) und wird in einem Spannungsbereich von 0 bis 10 Volt ausgegeben. Bei einer Anzeigeskalierung am Signalconditioner von X1, entspricht 1 Volt am Ausgang umgerechnet 13,3 Pascal. Wird die Skalierung auf X0.1 gestellt, so entspricht 1 Volt 1,33 Pascal. In der Quadrupolsoftware „Process Eye“ wird eben diese Spannung eingepflegt, die zusätzlich zu den Partialdrücken der einzelnen Gaskomponenten als Totaldruck dargestellt wird.

Bei einem Druck im Rezipienten von unter  $10^{-5}$  mbar zeigt das Baratron am Signalconditioner Null an. Es liegt aber trotzdem eine Spannung von 6 mV am analogen Ausgang an, was einem Druck von 7 mPa entspricht. Dieser Offset wird in Process Eye entsprechend berücksichtigt wie in **Abbildung 81** zu sehen ist.

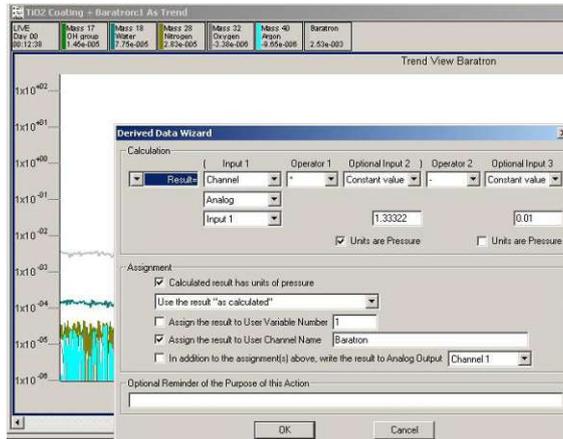


Abbildung 81 Prozess Eye - Baratron Einbettung im Trend-View

## 5.4. LabVIEW-Steuerung der Anlage

Weitere wichtige Schritte in Richtung Industrialisierung und Teilautomatisierung sind die Regelung und Überwachung der Spannungsversorgung, welche in LabView 2012 realisiert wird.

Da zwei Quellen in der Anlage eingebaut sind, ist es notwendig die Prozessparameter beider Quellen zu überwachen sowie zu protokollieren. Das bisher verwendete Programm von Martin Quirchmair [153] hat lediglich Strom, Spannung und Leistung einer Quelle über ein NI9215 Modul ausgelesen. Besagtes Modul hat 4 Kanäle, die je ein Signal zwischen -10 und +10 V mit einer Rate von 100 kS/s ( $10^3$  Samples pro Sekunde) abtastet. Die Spannungsversorgung, Pinnacle Plus 5 kW x 5 kW, gibt die Messsignale auf der rückseitig angebrachten 24 V – User-Interface-Karte über einen 37-poligen Stecker zwischen 0 und 10 V aus. Die Verbindung zwischen 37-Pin-User-Port und NI - cDAQ (National Instruments – compact Data Acquisition) Steckkarte wird mit einem Cat-7-Kabel (2x 4 Leiteradern) hergestellt das eine ausreichende Schirmung gegen Störfelder aufweist. Dieses ist, wie in **Tabelle 3** aufgezeigt, verdrahtet.

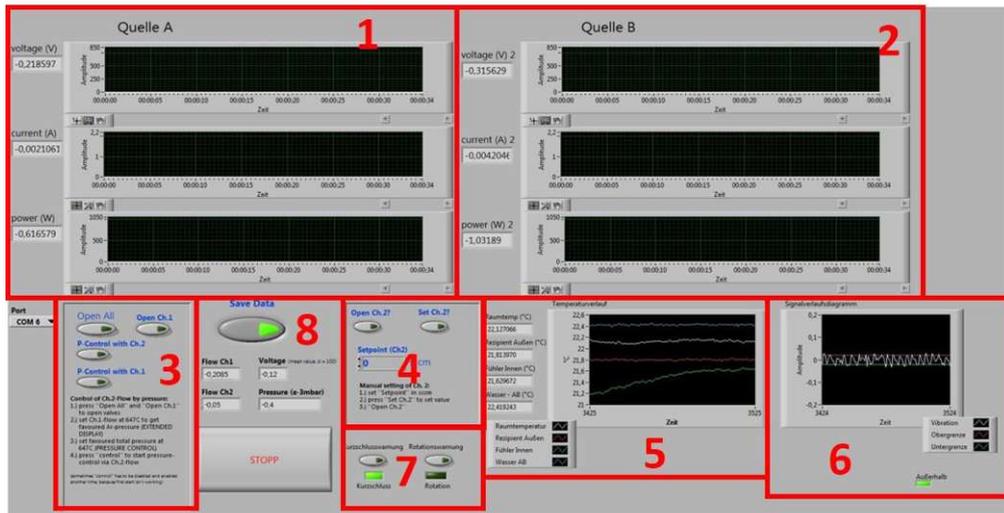
Quelle A					
Steckplatz: 1		LabVIEW Modul Name:		cDAQ1 Mod1	
Litzenfarbe	cDac-Kanal	Klemmen-Nr.	D-Sub Pin	Pin Name	Beschreibung
Blau	AI0+	0	22	A_VOUT.A	Spannung Quelle A
Grün - Weiß	AI1+	2	4	A_IOUT.A	Strom Quelle A
Grün	AI2+	4	3	A_POUT.A	Leistung Quelle A
Weiß - Blau	COM	9	23	A_OUTCOM.A	Masse Quelle A
Quelle B					
Steckplatz: 2		LabVIEW Modul Name:		cDAQ1 Mod2	
Litzenfarbe	cDac-Kanal	Klemmen-Nr.	D-Sub Pin	Pin Name	Beschreibung
Orange	AI0+	0	35	B_VOUT.A	Spannung Quelle B
Braun	AI1+	2	16	B_IOUT.A	Strom Quelle B
Braun-Weiß	AI2+	4	17	B_POUT.A	Leistung Quelle B
Weiß-Orange	COM	9	34	B_OUTCOM.A	Masse Quelle B

Tabelle 3 Verdrahtungsschema NI9215 - Advanced Energy Pinnacle Plus

Das LabVIEW Programm wurde um die zusätzlichen Kanäle der zweiten Quelle (Output B) erweitert und zusätzlich eine Temperaturmessung (Abschnitt 5.5) sowie ein Erschütterungssensor (Abschnitt 5.6) integriert. Durch die Möglichkeit, den Druck über Steuerung des Arbeitsgasflusses zu regeln, kann bei Langzeit Beschichtungen der Kammerdruck bequem konstant gehalten werden. Dies fällt besonders ins Gewicht, wenn die Quellen bei hohen Leistungen betrieben werden, da hier die Temperatur der Kammerwand auf bis zu 50 °C ansteigt und die flüchtigen Adsorbate an der Rezipientenwand den Totaldruck in der Kammer erhöhen.

Die neue Benutzeroberfläche ist in **Abbildung 82** zu sehen und unterteilt sich in die folgenden Bereiche:

1. **Strom, Spannung und Leistung von Quelle A** werden hier als Signalverlaufsdiagramm und als Zahlenwert dargestellt und die entsprechenden Werte im Logfile gespeichert.
2. Siehe Punkt 1 jedoch für **Quelle B**.
3. **Drucksteuerung** über Flussregelung mittels Kanal 1 oder 2 durch MKS 647C: Während dieser Arbeit wurde das Arbeitsgas (Argon) über Kanal 1 geregelt. Bei reaktiven Prozessen wird zusätzlich zum konstanten Basisdruck noch ein reaktiver Gasanteil eingeleitet und dieser geregelt. Mittels Schalter „Open All“ wird das Hauptventil geöffnet (in unserem Aufbau nicht vorhanden, muss aber softwaretechnisch am PID-Regler trotzdem geöffnet werden). Durch Aktivieren von „P-Control with Ch. 1“ bzw. „P-Control with Ch. 2“ wird der Druck über Kanal 1 oder 2 auf den am Regler eingestellten Druckwert über das im Regelkreis integrierte Baratron gesteuert.
4. **Manueller Setpoint** für Kanal 2: Der PID-Regelkreis wird mit einem manuell gesetzten Sollwert gespeist. Bei Aufnahme der Hysterese kann hier schrittweise der Setpoint des Reaktivgases erhöht oder reduziert werden.
5. **Temperaturverlauf**: Die Temperatur wird an 4 Punkten (Raumtemperatur, Kühlwasser-Abfluss, Rezipient-Außentemperatur, Rezipient-Innensensor) gemessen und in einem Signalverlaufsdiagramm dargestellt.
6. **Erschütterungssensor**: Während des Betriebes werden die Schwingungen der Anlage über einen Beschleunigungssensor gemessen. Die Amplitude muss hierbei in einer vorgegebenen Zeit zumindest einmal die gesetzten Grenzwerte überschreiten, damit kein Alarm ausgelöst wird.
7. **Alarm bei Störung**: Fällt die Leistung an einer der Quellen unter einen kritischen Wert oder der Beschleunigungssensor registriert keine Schwingung mehr, ertönt ein akustisches Warnsignal
8. Daten im **Logfile** mitschreiben: Die aufgezeichneten Daten können optional noch in ein Logfile gespeichert werden. Standardmäßig ist diese Option aktiviert. Mittels „Stopp“ wird das Programm beendet.



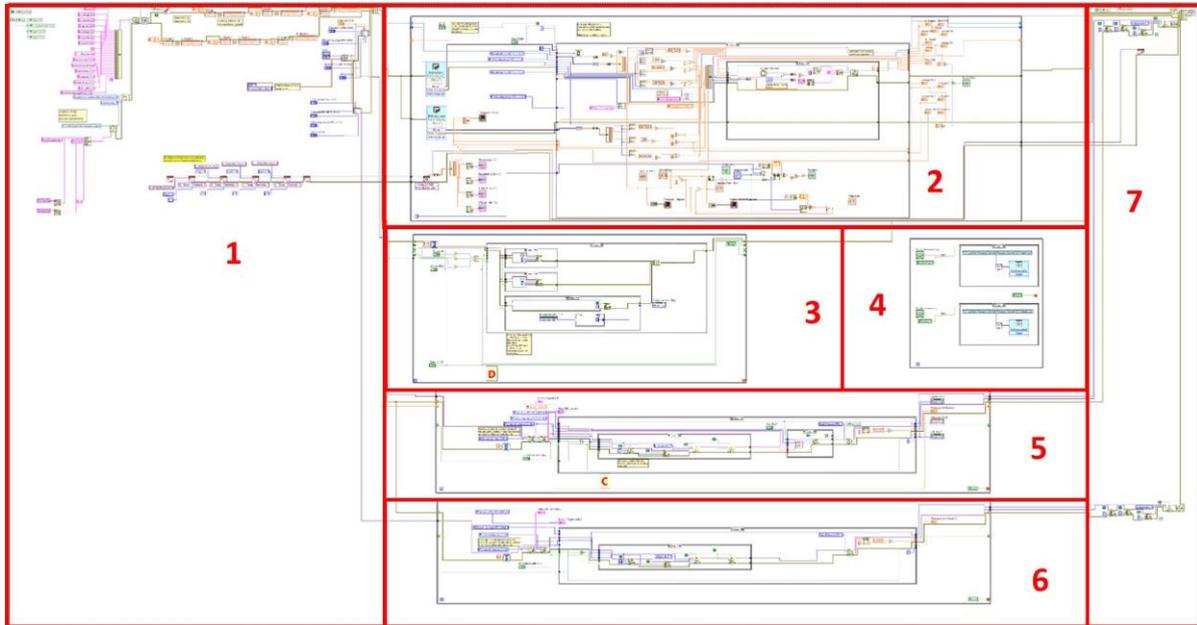
**Abbildung 82** Benutzeroberfläche der LabView-Steuerung der Anlage unterteilt in

- |                                                         |                                                |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1) U, I, P von Quelle A                                 | 2) U, I, P von Quelle B                        |
| 3) Drucksteuerung Kanal 1 & 2                           | 4) Manueller Setpoint von Kanal 2 – Reaktivgas |
| 5) Temperatur Messungen an unterschiedlichen Positionen |                                                |
| 6) Aufzeichnung Erschütterungssensor                    | 7) Akustische Warnungen bei Störung            |
| 8) Speichern der Daten und Beenden der Software         |                                                |

Das zugehörige Blockschaltbild, der Source-Code, von LabView ist im Überblick in **Abbildung 83** zu sehen und ebenfalls in unterschiedliche Bereiche unterteilt. Die flache Sequenzstruktur, welche seriell abgearbeitet wird, lässt sich grob in drei Bereiche gliedern: Initialisieren der Hardware (1), Akquirieren und Verarbeiten von Messsignalen und Daten (2-6) und Schließen der verwendeten Ports (7).

- 1. Initialisieren** der Hardware und erstellen des Logfiles: Die für die Kommunikation mit den NI-Spannungs- sowie Temperaturmesskarten und dem Massenflussregler notwendigen Ports werden geöffnet. Das Logfile im „.txt“-Format wird automatisch erstellt und als Name wird das aktuelle Datum und die Uhrzeit verwendet.
- 2. Abfrage der NI-Messkarten:** Die Temperaturmessung mit vier Typ-K-Thermoelementen werden über die Messkarte NI-cDAQ 9174 eingelesen und dargestellt. Strom, Spannung sowie Leistung der Spannungsversorgung für Quelle A und B werden am Userinterface als Spannungssignale von 0-10 V abgegriffen und mit zwei Messkarten (NI-cDAQ 9215) eingelesen. Die Verarbeitung der Spannungssignale sowie Umrechnung in die tatsächlichen Kenngrößen erfolgt in dieser Schleife.
- 3. Schalten der Ventile:** Hier werden die Ventile der Gasflussregler manuell geöffnet und geschlossen.
- Auslösen der **akustischen Warnsignale:** Sollte die Leistung einer Quelle unter einen kritischen Wert von 5W fallen, so wird in dieser Schleife das Abspielen einer Warnsirene veranlasst. Selbiges passiert für den Erschütterungssensor.
- Regelung des **Gasflusses** von **Kanal 1:** Die Kommunikation mit MKS 647C für Kanal 1 (Argon) wird in dieser Schleife abgearbeitet. Der maximale Sollwert (40 sccm) sowie die Regelmethode (PID) werden gesetzt. Geregelt wird der Fluss solange, bis der auf dem Gasflussregler eingestellte Druckwert erreicht wird.

6. Regelung von **Gasfluss** für **Kanal 2**: Siehe Punkt 5 jedoch für Kanal 2, welcher das Reaktivgas steuert.
7. **Schließen** der **geöffneten Ports**: Nach beenden des Programms wird in die letzte flache Sequenz gewechselt und alle geöffneten Ports sowie das Logfile geschlossen.



**Abbildung 83** Blockschaltbild der LabView-Steuerung der Anlage

- |                                                |                           |
|------------------------------------------------|---------------------------|
| 1) Öffnen der Ports und Erstellen des Logfiles | 2) Signalprozessierung    |
| 3) Manuelles Regeln der Ventile                | 4) Alarm bei Fehlfunktion |
| 5) Steuerung Quelle A                          | 6) Steuerung Quelle B     |

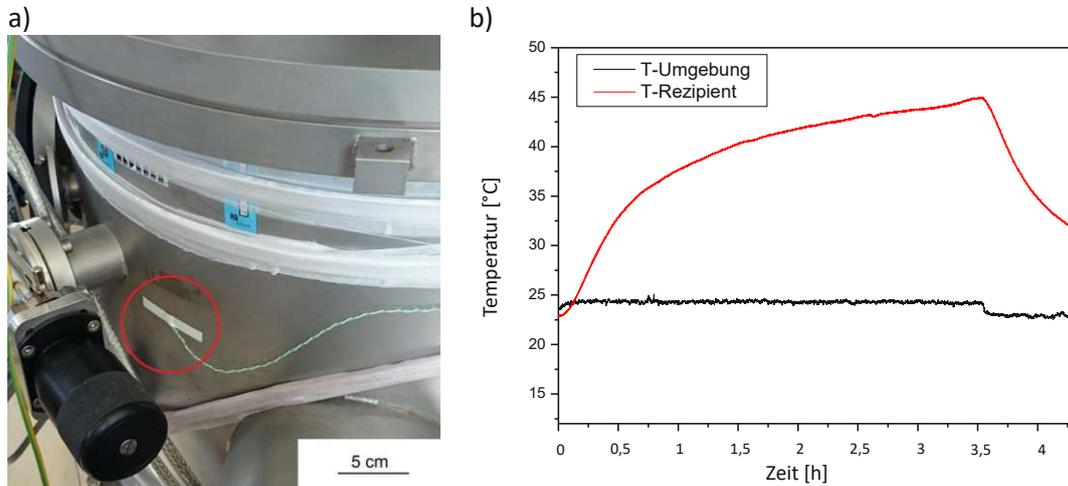
## 5.5. Temperaturmessung

Die Temperaturmessung während des Beschichtungsprozesses wird atmosphärenseitig mit mehreren Thermoelementen des Typ-K mit einem möglichen Temperaturmessbereich von -40 bis 1200 °C realisiert. Die Thermospannungen werden mit einem NI-cDAQ-9174 gemessen und im LabVIEW-Programm implementiert. Die Rezipienten-Innentemperatur, besonders die der Schale, ist zwar trickreich zu messen, aber dennoch möglich und wird ebenfalls vorgestellt (Abschnitt 5.5.3.1).

### 5.5.1. Rezipienten-Außentemperatur

Um die Erwärmung des Rezipienten während des Beschichtens zu beobachten, wurde an der den Sputterquellen gegenüberliegenden Seite (theoretisch wärmster Punkt) des Rezipienten ein Thermoelement angebracht (**Abbildung 84a**). Während der Beschichtung von Mikroglasskugeln mit 2x 1000 W für 3,5 h wurde die Rezipienten-Temperatur sowie die Raumtemperatur, wie in **Abbildung 84b** zu sehen, mitgeschrieben.

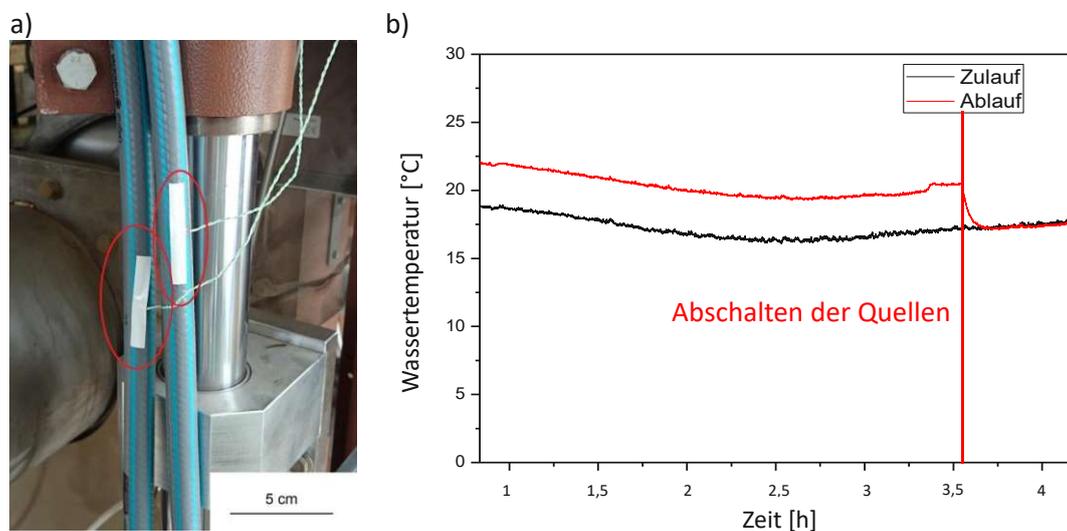
Bei dem durchgeführten Experiment zeigt sich eine Temperaturdifferenz von etwa 20 °C. Für längere Beschichtungszeiten würde sich, berechnet mit einem Fit, eine maximale Temperatur der Kammer von etwa 50 °C einstellen. Diese ist weder für die verwendeten Dichtungsringe noch für sonstige andere Bauteile problematisch.



**Abbildung 84** a) Position Thermoelement Typ-K am Rezipienten  
 b) Temperaturverlauf während Beschichtung 2x 1000 W (Probe: SB-Cu-11)

## 5.5.2. Kühlwassertemperatur

Besonders bei langen Beschichtungszeiten mit hohen Leistungen, muss ein überhitzen der Quellen verhindert bzw. detektiert werden, weshalb auch die Kühlwassertemperatur überwacht wird. Die Thermoelemente werden, wie in **Abbildung 85a** zu sehen, an den Kühlwasserleitungen angebracht. In **Abbildung 85b** ist beispielsweise zu erkennen, dass der Temperaturunterschied zwischen Kühlwasser-Zu- und Ablauf während der gesamten Beschichtungszeit von 3,5 h (Probe SB-Cu-11) mit einer Leistung von 2x 1000 W konstant ist. Sobald die Spannungsversorgung der Sputterquellen abgeschaltet wird, wird die gespeicherte Restwärme diverser Quellkomponenten abtransportiert. Es ist ein Abfall der Temperatur des Kühlwasserablaufs zu verzeichnen.



**Abbildung 85** a) Position Thermoelement Typ-K an den Kühlleitungen  
 b) Temperaturverlauf während Beschichtung 2x 1000 W (Probe: SB-Cu-11)

Da die Temperaturmessung über ein NI-Modul 9174 mit vier Thermoelementeingängen beschränkt ist und die Temperaturdifferenz selbst bei maximaler Leistung konstant bleibt, wird in weiterer Folge auf das Messen des Zulaufes verzichtet. Das frei gewordene Thermoelement wird für eine Abschätzung der Substrattemperatur verwendet.

### 5.5.3. Rezipient-Innentemperatur

Im Folgenden werden mehrere Möglichkeiten präsentiert, die Temperatur im Rezipienten sowie die Substrattemperatur zu messen.

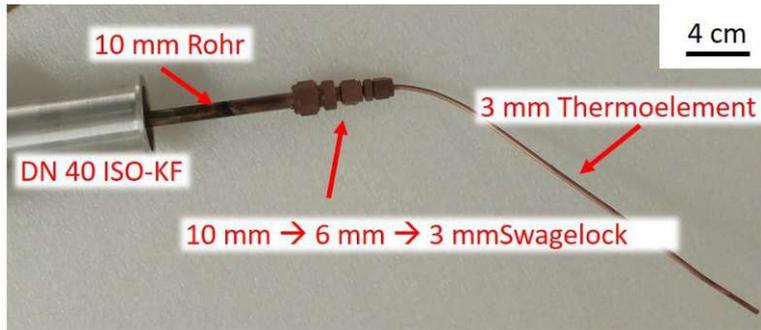
Zusätzlich zu den aufgezählten Methoden wurde noch die Verwendung eines Pyrometers angedacht. Die Änderung des Materials der zu messenden Oberfläche während der Beschichtungen und somit die Änderung des Emissionsgrades ist jedoch hinderlich für eine zuverlässige Messung. Nur unter erhöhtem Aufwand (in Bezug auf die Positionierung) könnte diese Lösung realisiert werden und wurde deshalb verworfen.

#### 5.5.3.1. Thermoelement-Messung

Der erste intuitive Ansatz einer Temperaturmessung war ein Thermo- oder PT-100-Element. Beide kabelgebundenen Messmethoden können jedoch aufgrund der taumelnden Bewegung der Beschichtungsschale sowie der Vakuumtechnik nicht mit direktem Kontakt zur Schale realisiert werden. Ein schleifender Kontakt eines Thermoelements mit der Schale würde eine zentrale Rotationsachse voraussetzen und kommt somit auch nicht in Frage. Bei der Alternative, welche schlussendlich auch realisiert wurde, wird ein Thermoelement mit ausreichender Länge in den Teil der Schale eingebracht, der trotz Taumelbewegung eine konstante Öffnung zeigt. Im stationären Fall, also der ruhenden Schale beim Auskühlen, kann das Thermoelement in das Substrat eingetaucht werden.

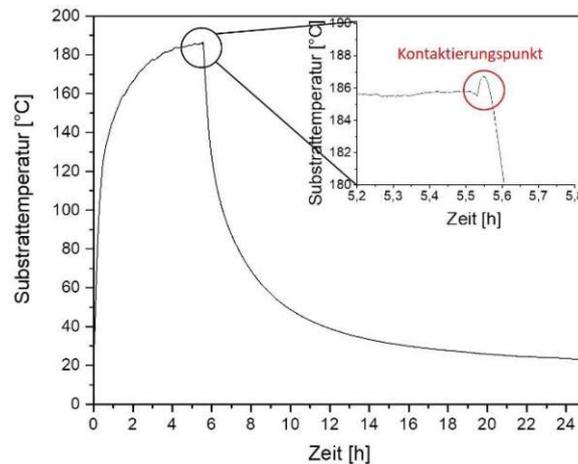
Da für geringe Messfehler ein guter thermischer Kontakt zu gewährleisten ist und dieser nicht zwischen losem Granulat und einem Thermoelement in einem Edelstahlrohr hergestellt werden kann, muss das Thermoelement auf den Schalenboden gepresst werden. Mit einer Drehschiebedurchführung DN 40 ISO-KF wird ein Rohr mit 10 mm Durchmesser auf eine Swagelock-Kupplung geführt, die den Rohrdurchmesser auf 6 mm reduziert. Auf diesem Rohrstutzen sitzt wiederum eine Swagelock-Kupplung mit einer Reduzierung von 6 auf 3mm, auf die das Thermoelement mit einem Außendurchmesser von ebenfalls 3 mm gepresst wird (**Abbildung 86**). Das Thermoelement befindet sich in einem 0,5 m langen Edelstahl Gehäuse und hat eine ausreichende Länge, um mit einer Biegung von etwa 45 ° vom Deckelflansch in die Schale geführt zu werden.

Da bei dieser Lösung für die Temperaturmessung das Rohr bei der Durchführung unweigerlich mitbeschichtet wird und sich bei der Ausrichtung des Temperaturfühlers dadurch auch Rückstände an den Dichtringen der Durchführung sammeln, leidet die Integrität des Systems bei fortschreitender Experimentanzahl. Die Temperatur kann mit diesem Verfahren nur bei einigen wenigen Experimenten überwacht werden. Eine dauerhafte Lösung ist hiermit also nicht gefunden.



**Abbildung 86** Thermoelement für Temperaturmessung des Substrates beim Abkühlvorgang

Der Fühler kann während der Beschichtung in das Substrat getaucht werden und wird dem Sputterstrahl dabei direkt ausgesetzt. Da der thermische Kontakt hier eher schlecht ist, kann davon ausgegangen werden, dass die gemessene Temperatur direkt von der Beschichtung des Thermoelements stammt. Die Temperaturmessung während der Beschichtung (schlechter thermischer Kontakt) im Übergang zur Abkühlung des Substrates (besserer thermischer Kontakt durch Anpressen an der Schale) zeigt jedoch in der folgend abgebildeten Grafik kaum einen Sprung (**Abbildung 87**). Dies lässt auf eine zuverlässige Messung schließen.



**Abbildung 87** Temperaturmessung mit Thermoelement während dem Beschichten und der Abkühlung;  
Inset: Kontaktierung nach Beschichtung in der Schale

In der Theorie (Abschnitt 2.3) wurde der Temperatureinfluss von Partikeln in einem komplexen Plasma behandelt. Aufgrund des großen Abstandes zwischen Target und Substrat stehen die Pulverkörner jedoch nicht im direkten Kontakt mit dem Plasma. Im Folgenden wird der Energie- bzw. Temperatureintrag über die ankommenden Teilchen aus dem Dampfstrahl abgeschätzt. Die verwendeten Zahlenwerte sind aus den im Abschnitt 6.4 vorgestellten Experimenten entnommen.

Ausgehend von einer Schichtdicke  $d = 20$  nm bei einer Beschichtungsrate  $R = 2,6$  nm/s ergibt sich bei einer Expositionszeit von einer Sekunde, dass jedes Partikel im Durchschnitt 7,7-mal dem Dampfstrahl ausgesetzt ist. Folglich lagert sich auf der Oberfläche eines Kornes  $O_{Korn}$  jeweils ein Kupfervolumen  $V_{Cu} = 2,96 \mu\text{m}^3$  mit einer Masse von  $m_{Cu} = 26,4$  pg ab. Diese Masse enthält unter Berücksichtigung der atomaren Masse von Kupfer  $m_{ACu} = 63,5$  u etwa  $n = 2,5 \cdot 10^{11}$  Teilchen. Bei einer durchschnittlichen Energie von  $E_{Teilchen} = 3$  eV pro Teilchen aus dem Dampfstrahl ergibt sich ein totaler Energieeintrag von  $E_{tot} = 1,2 \cdot 10^{-7}$  J. Aus dieser Energie kann über Gleichung (57) ein Temperatureintrag von  $\Delta T = 104$  K mithilfe der Masse eines Substratkorns  $m$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c$  errechnet werden.

$$\Delta T = \frac{E_{tot}}{c \cdot m} \quad (57)$$

Nach der Exposition des Kornes im Dampfstrahl taucht dieses wieder in das Pulverbett ab und kühlt dort in erster Näherung nur durch Abstrahlen der Leistung ab. Hierbei kann die Temperaturabnahme mithilfe von Gleichung (58) beschrieben werden.

$$W \cdot dt = -m \cdot c \cdot dT \quad (58)$$

Es gilt  $W = \sigma \cdot O_{Korn} \cdot T^4$ , wobei  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  die Stefan-Boltzmann-Konstante und  $O_{Korn}$  die Oberfläche des Kornes bezeichnet. Durch Integration von Gleichung (58) und Ausdrücken der Abkühlzeit  $t$  folgt Gleichung (59).

$$t = \frac{m \cdot c}{3 \cdot \sigma \cdot O_{Korn}} \cdot \left( \frac{1}{T_2^3} - \frac{1}{T_1^3} \right) \quad (59)$$

Die Abkühlzeit der aufgeheizten Kugel  $T_1 = 377,15$  K auf Raumtemperatur  $T_2 = 293,15$  K beträgt  $t = 0,12$  s. Diese kurze Abkühlzeit lässt darauf schließen, dass die in **Abbildung 87** aufgezeichnete Erwärmung des Substrates ausschließlich von der SuperBowl stammt. Daraus folgt weiters, dass in einem idealisierten System, in dem das Substrat bei gleicher Durchmischung im Raum schwebt, kaum eine Erwärmung stattfinden würde. Vor allem unter der Berücksichtigung, dass bei einer Menge von einem Liter jedes Partikel nur 7,7-mal im Dampfstrahl exponiert ist.

### 5.5.3.2. Temperatur-Datalogger

Um den Temperaturverlauf zumindest nach dem Beschichtungsvorgang zeitabhängig zugänglich zu machen, kann auch ein Datalogger verwendet werden. Hierbei werden Temperaturwerte über einen Temperaturfühler in vorher festgelegten Intervallen ausgelesen und auf einem internen Speicher gespeichert.

Bei dem angedachten Datalogger (**Abbildung 88**) „EL-USB-TC“ der Firma „LASCAR“ wird die Temperatur über ein Typ-K-Thermoelement gemessen (Messbereich: -40 bis 1100 °C). Die maximale Messdauer bei festem internen Speicher hängt folglich von der Messfrequenz ab. Maximal können 32.510 Werte mit einer Genauigkeit von  $\pm 2,5$  °C gespeichert werden. Der Datalogger selbst kann bedingt durch das Kunststoffgehäuse bei Umgebungstemperaturen von -10 °C bis 40 °C betrieben werden.

Durch die eingesetzte Batterie ist der Datalogger eigentlich nicht vakuumtauglich und wird dementsprechend zweckentfremdet.



**Abbildung 88** Temperatur-Datalogger EL-USB-TC [154]

Durch die komplizierte Bewegung der Beschichtungsschale müsste der Datenlogger in dieser platziert werden. Aufgrund der Gesamtlänge von 18 cm kann dieser leider nicht direkt im Kegel der Schale angebracht werden. Auch fachgerechtes Zerlegen und Weglassen der Außenhülle bietet keine Möglichkeit, den Logger entsprechend kompakter zu gestalten. Für alle anderen stationären Bauteile kann ein normales Thermoelement verwendet werden, was den Temperatur-Logger überflüssig, jedoch Alternativen notwendig macht.

### 5.5.3.3. Temperaturmessstreifen

Eine weitere Methode der Temperaturmessung stellen Temperaturmessstreifen dar. Über diese kann im Nachhinein zwar lediglich eine Maximaltemperatur abgelesen werden, allerdings sind sie jedoch aufgrund der kompakten Größe von nur 51 mm x 18 mm x 0,5 mm an verschiedensten Positionen im Rezipienten einsetzbar. Dabei muss beachtet werden, dass der Bereich für die Ablesung nicht beschichtet wird. Verwendet wurden die speziell für Vakuumanwendungen ausgelegten selbstklebenden Messstreifen Typ „Thermax“ der Firma „Kager“. Diese sind in unterschiedlichen Messbereichen mit unterschiedlicher Messpunkteanzahl erhältlich. **Tabelle 4** zeigt die Messbereiche und die Auflösung der verwendeten 10-Punkte-Messstreifen. Die Temperatur wird durch Färbung des jeweiligen Messpunktes abgelesen.

Typ	Minimal Temperatur (°C)	Maximal Temperatur (°C)	Temp. /Messpunkt (°C)
A	40	71	3,1
B	77	127	5
C	132	182	5
D	188	249	6,1

**Tabelle 4** Temperaturmessstreifen mit unterschiedlichen Messbereichen; Typ Thermax; Firma: Kager

Bei Beschichtungsversuchen mit Kupfer (2x 1000 W) wurde nach einer Beschichtungsdauer von 7,5 h die Temperatur mit den Temperaturmessstreifen gemessen, welche auf der Unterseite des Kegels klebten. Durch die Positionierung auf der Schalenunterseite kann eine Beschichtung verhindert werden. Die volle Färbung der Messstreifen B und C sowie die Färbung des ersten von 10 Messpunkten bei Streifen D lassen auf eine Temperatur von 188 bis 194 °C schließen. Die maximal gemessene Temperatur am Ende der Beschichtung korreliert gut mit den Messungen des Thermoelements.

## 5.6. Erschütterungssensor

Für die Aufzeichnung der regelmäßigen Schläge während des Beschichtens und für eine schnelle Reaktion im Schadensfall soll ein Erschütterungssensor sich die Schwingungen des Rezipienten zunutze machen. Der Sensor wurde an der Anlage angebracht und in das LabVIEW Nutzerinterface integriert. Da der Erschütterungssensor auf einem Beschleunigungssensor basiert und dieser prinzipiell eine Bewegung misst, wird der Schlagmechanismus indirekt über die Schwingung des gesamten Rezipienten detektiert.

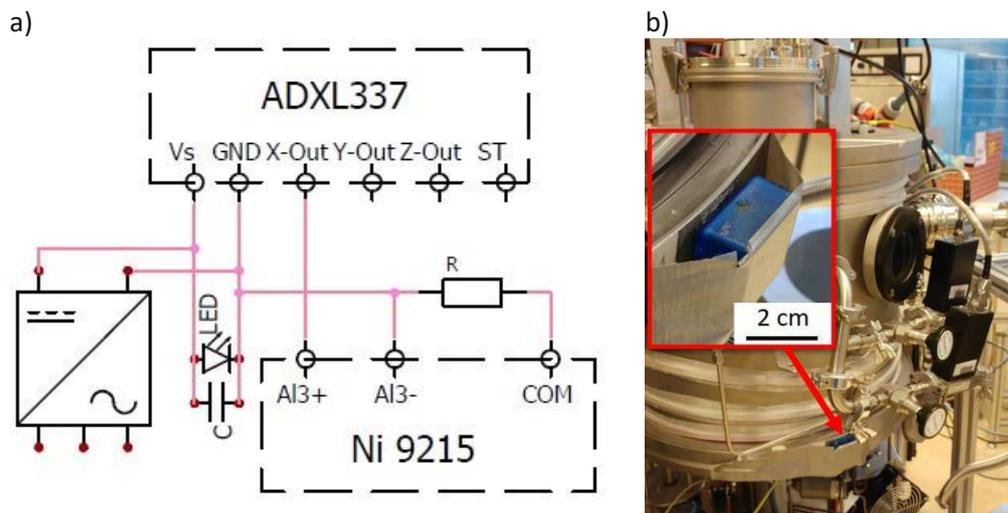
Verwendet wurde hierbei ein ADXL337 Beschleunigungssensor mit einem Messbereich von  $\pm 3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2$  ( $\pm 3 \text{ g}$ ) mit einer Auflösung von 300 mV/g. Die Beschleunigung kann mit diesem Sensor

in drei Raumrichtungen gemessen werden und hat im ruhenden Zustand eine Ausgangsspannung von 1,5 V zwischen den jeweiligen  $X_{Out}$ ,  $Y_{Out}$ ,  $Z_{Out}$  -Pins und GND. Der Beschleunigungssensor wird mit 3,3 VDC versorgt, diese beinhaltet jedoch noch ein 50 Hz Netzrauschen, welches wiederum mit einem Glättkondensator  $C = 1\mu\text{F}$  reduziert wird (**Abbildung 89a**).

Die Ausgangsspannung des Sensors bei einer 16-Bit Auflösung wird mit einem NI 9215-Spannungsmessgerät mit einem Messbereich von  $\pm 10\text{ V}$  abgegriffen. Somit können 0,3 mV aufgelöst werden, was wiederum einer Beschleunigung von  $1 \cdot 10^{-3}\text{ g}$  entspricht. Da im „floating differential mode“ gemessen wird, wird am NI 9215 laut Bedienungsanleitung noch ein Widerstand mit  $R = 1\text{ M}\Omega$  zwischen dem jeweiligen Minuspol und COM-Anschluss benötigt.

Der Sensor, Kondensator und Stecker sowie eine LED wurden in einem Gehäuse verbaut und an der Anlage befestigt. Die LED zeigt hierbei an, ob der Sensor betriebsbereit ist.

Über LabVIEW werden die Spannungswerte des Erschütterungssensors, verursacht durch die Vibrationen, ausgelesen und im Benutzerinterface wiedergegeben. Es müssen regelmäßig Peaks die eingestellten Grenzwerte überschreiten, da sonst der Alarm ausgelöst wird. Durch diesen einfachen Aufbau ist es zwar möglich, die Schwingungen der Anlage und somit die Funktion des Schlagmechanismus zu überwachen, aufgrund der Ungenauigkeit der Messung und Position an der Anlage kann jedoch keine Aussage über die Kraft des Schlagmechanismus getroffen werden.



**Abbildung 89** a) Verdrahtungsplan von Beschleunigungssensor ADXL337 und NI-Messkarte  
b) Photo der Sensorbox mit Positionierung am Rezipienten

## 5.7. Resümee Aufbau

Die auf Basis von Hell [1] und Schmid [142] entwickelten Beschichtungsgeometrien mit 100 und 1000 ml Fassungsvermögen können je nach benötigter Substratmenge eingesetzt werden. Die Partikelejektion aus den Schalen konnte vollständig beseitigt werden bei gleichzeitig guter Durchmischung und ausreichender Schlagstärke zur Unterdrückung der Agglomeration der Teilchen. Durch einen soliden mechanischen Aufbau sind Langzeitbeschichtungen problemlos möglich. Die teilautomatisierte Prozesssteuerung erlaubt weitestgehend die Abwesenheit eines Operators. Kurzschlüsse der Sputterquellen, Unterbrechung des Kühlwasserflusses sowie Defekte des Schlagmechanismus werden hierbei jeweils mit geeigneten Sensoren überwacht. Durch die Optimierung der Ausrichtung des Sputterstrahls und die Verwendung von zwei 4-Zoll-Targets können abhängig von der Korngröße des Substrates äußerst homogene Schichtdicken zwischen 1 und 100 nm erzielt werden. Es bietet sich weiters die Möglichkeit, Multilayer-Schichten bei abwechselndem Aktivieren der Quellen abzuscheiden. Compositeschichten können in unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden, indem die Leistung der einzelnen Quellen gesteuert wird. Verkippbare Eigenbau-2-Zoll-Quellen wurden entworfen um auch die Möglichkeit der Verwendung kleinerer, teurer Targets zu bieten. Der Druck des Arbeitsgases wird über Massenflussregler gesteuert und bietet neben reinem Argon auch die Möglichkeit reaktives Gas (Sauerstoff oder Stickstoff) zu verwenden.

## 6. Experimente und Auswertung

Im folgenden Kapitel werden die durchgeführten Experimente sowie deren Auswertung näher beschrieben. Anfänglich werden die verwendeten Substrate in ihrem Ausgangszustand und die Vorversuche sowie die Charakterisierung zu den Beschichtungsgeometrien diskutiert. Die Abschnitte sind je nach Anzahl der beschichteten Proben oder, bei gleichem Schichtmaterial in Unterpunkten nach den verschiedenen Substraten gegliedert. Im Anschluss werden die Ergebnisse der jeweiligen Experimente ausgewertet.

Für einen besseren Überblick ist die Kombination aus Substrat und abgeschiedener Schicht grafisch in Matrixform in **Abbildung 90** dargestellt.

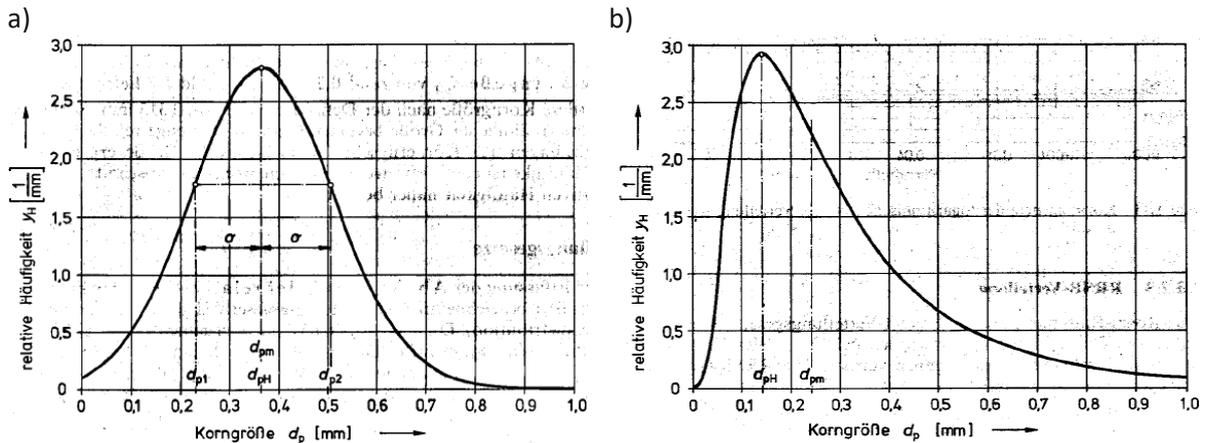
Substrat	Material									
	Cu	Al	Ag	Ti	Cr	W	Mo	Bi	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlB <sub>12</sub>
S38										
S38HS										
iM16K-ZF										
Typ-S										
Mg-PSZ										
Diamanten										
NCM-523										
Al-Pulver										

**Abbildung 90** Kombinationen aus Target und Substrat; grünes Markierungen wurde experimentell durchgeführt

### 6.1. Gewichtung des mittleren Durchmessers

Der mittlere Durchmesser  $d_{pm}$  stellt für die Beschichtung der Oberfläche den wichtigsten Parameter dar. Sowohl die vorab berechnete Schichtdicke als auch die gravimetrische Schichtdickenbestimmung verlangen einen mittleren Durchmesser, der möglichst die komplette Partikelverteilung repräsentiert. Beinhaltet das Substrat sowohl Splitter als auch verhältnismäßig große Körner, so ergibt sich eine sehr breite Verteilung. Laut Zogg [50] gibt es allgemein vier mögliche Partikelgrößenverteilungen, wobei ausschließlich die ersten zwei der folgend genannten in dieser Arbeit auftreten.

- Normalverteilung nach Gauß **Abbildung 91a**  
Der Mittlere Durchmesser  $d_{pm}$  entspricht dem häufigsten Durchmesser  $d_{pH}$
- Logarithmischen Normalverteilung **Abbildung 91b**  
Der Mittlere Durchmesser  $d_{pm}$  ist größer als der häufigste Durchmesser  $d_{pH}$
- RRSB - Verteilung (Rosin-Rammler-Sperling-Bennet-Verteilungsgesetz)  
Der Mittlere Durchmesser  $d_{pm}$  ist größer als der häufigste Durchmesser  $d_{pH}$
- GGS - Verteilung (Gates-Gaudin-Schuhmann-Gleichung)  
Der Mittlere Durchmesser  $d_{pm}$  ist kleiner als der häufigste Durchmesser  $d_{pH}$



**Abbildung 91** Partikelverteilungen nach Zogg [50]; häufigster Durchmesser  $d_{pH}$  & mittlerer Durchmesser  $d_{pm}$   
a) Normalverteilung nach Gauß mit  $d_{pH} = d_{pm}$   
b) Logarithmische Normalverteilung mit  $d_{pH} < d_{pm}$

Für eine von der Korngrößenverteilung unabhängige und somit allgemein gültige Methode zur Ermittlung des mittleren Durchmessers  $d_{mean}$ , werden die gemessenen Einzeldurchmesser  $d_i$  nach Gleichung (60) oberflächengewichtet. Der daraus resultierende mittlere Durchmesser  $d_{mean}(A)$  ist physikalisch damit begründbar, dass nur die Oberfläche beschichtet wird, und diese somit die entscheidende Rolle spielt.

$$A_{mean} = \frac{1}{n} \sum_i^n A_i \rightarrow d_{mean}(A) = \sqrt{\frac{\sum_i^n d_i^2 \cdot \pi}{\pi \cdot n}} = \sqrt{\frac{\sum_i^n d_i^2}{n}} \quad (60)$$

Bei einer Normalverteilung ist der oberflächengewichtete gleich dem mittleren Durchmesser  $d_{pm}$  und deshalb auch gleich dem häufigsten  $d_{pH}$ . Die Gewichtung wäre darum eigentlich nicht notwendig. Bei einer logarithmischen Normalverteilung ändert sich die Ausgangslage dahingehend, dass folgende Beziehung gilt:  $d_{pH} < d_{pm} < d_{mean}(A)$ . Es zeigt sich, dass die allgemeine Gewichtung des mittleren Durchmessers über die Oberfläche verglichen mit den Messungen die besten Resultate für die Berechnung der Schichtdicke liefert.

Die Auswertung der mit dem Lichtmikroskop aufgenommenen Bilder erfolgt mit einer geeigneten Bildverarbeitungssoftware, um die erwähnten Durchmesser einzelner Körner in statistisch vernünftigen Mengen zu erhalten. Mit „ImageJ“ können Objekte vom Hintergrund freigestellt werden, solange genug Kontrast vorhanden ist. Mit der Objektanalyse kann dann die Größe gemessen werden. Um Agglomerationen bei der Auswertung zu vernachlässigen, kann über die „circularity“ Einstellungen festgelegt werden wie rund ein Objekt sein muss um erkannt zu werden. Andernfalls müssten die Bilder

manuell nachbearbeitet werden. Diese Methode ist aus diesem Grund hauptsächlich für sphärische Objekte geeignet.

Als Beispiel für die gravierende Auswirkung des mittleren Durchmessers auf die Beschichtungszeit sind in **Tabelle 5** einige Substrate, deren mittlere Korngröße sowie die notwendigen Beschichtungszeiten für gleiche Schichtdicken (50 nm Kupfer) aufgelistet. Der Neigungswinkel der Schale und der damit verbundene Ratenanstieg aufgrund des Abstandes zwischen Substrat und Quelle sind ebenfalls aus dieser Tabelle abzulesen.

Substrate jeweils 1 Liter	$d_s$ [ $\mu\text{m}$ ]	$t$ [h] bei Neigungswinkel	
		28°	45°
HGM	19.03	14.2	23.4
Diamanten	134	3	4.9
Mg-PSZ	20.59	19.7	32.4

**Tabelle 5** Beschichtungszeiten für unterschiedliche Substrate und Winkel für 50 nm Cu Schichtdicke

## 6.2. Substrate

Die unterschiedlichen, während der Ausarbeitung dieser Dissertation verwendeten Substrate sollen im Folgenden näher beschrieben werden. Vorweg ist zu erwähnen, dass das System durch die Beschichtung von Mikrohohlglaskugeln charakterisiert wurde und dadurch oft auf genau dieses Substrat Bezug genommen wird.

### 6.2.1. Mikroglaskugeln

Im Allgemeinen sind Mikroglaskugeln (MGK) Glaskugeln mit Durchmessern im Mikrometerbereich. Sie sind vielseitig einsetzbar und werden laut Hersteller (3M) aktuell in der Industrie in unterschiedlichen Bereichen eingesetzt [155]:

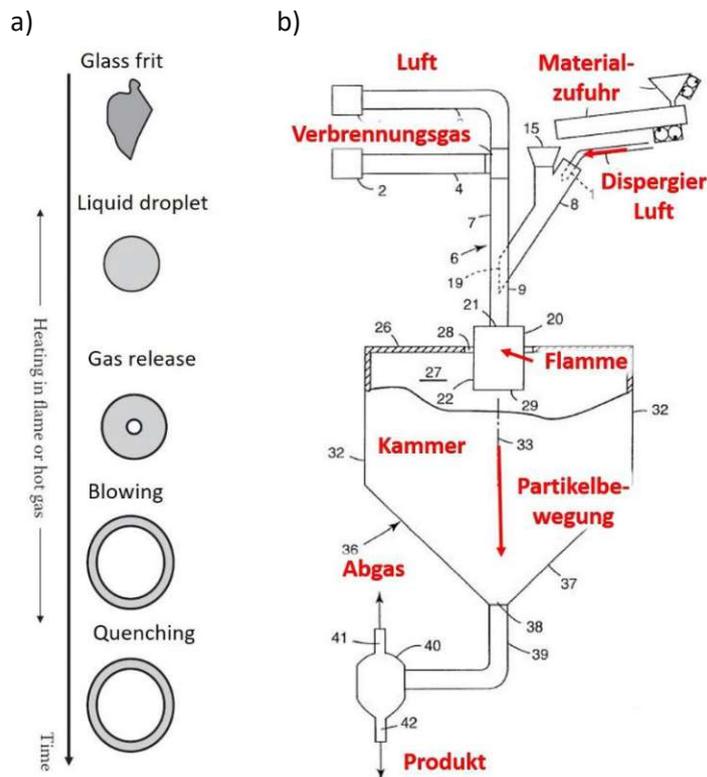
- Zusatz in Infrarotstrahlung reflektierender Außenwandfarbe
- Füllmaterial in der Kunststoffherstellung zur Gewichtsreduktion
- Schwimmkörper bei der Verlegung von Hochsee Erdölpipelines
- Isolierung von Pipelines
- Zusatzstoffe in Klebstoff und Silikon

#### 6.2.1.1. Herstellung von Mikrohohlglaskugeln

In dieser Arbeit kommen aufgrund Verfügbarkeit und Preis vor allem Mikrohohlglaskugeln (MHGs) in Granulatform zum Einsatz. Die Herstellung, industriell weitgehend etabliert, soll in diesem Abschnitt kurz erläutert werden. Neben den eher im Labormaßstab üblichen Sol-Gel-Methoden zur Herstellung von MHGs [156] und dem Nebenprodukt in Kohleverbrennungsanlagen (Cenosphären) [157] existieren noch eine Vielzahl anderer Verfahren, wie z. B. die Flammenpyrolyse [158, 159].

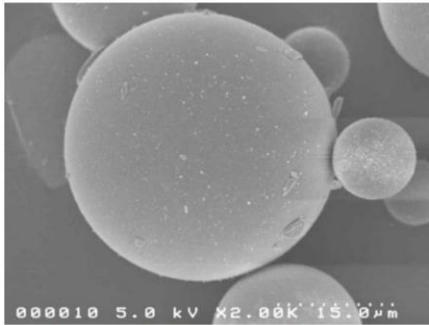
Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von MHGs dienen oft Glasbruchstücke, typischerweise Borsilikatglas oder Kalknatronglas (**Abbildung 92a**), welche zusammen mit einem Treibmittel in eine Flamme eingebracht werden. Das Treibmittel ist hierbei oft ein Material welches Gas bei hohen Temperaturen freigibt und zusammen mit dem Glas einen Tropfen formt. Dieses bläst die Glassphäre wie einen Ballon auf. Im Anschluss wird das Glas wieder abgekühlt und erstarrt. Durch die Zeit, in der das Glas gemeinsam mit dem Treibmittel in der Flamme bei Temperaturen von 1100 - 1400 °C verbringt, kann die Größe der Partikel gesteuert werden. In der Praxis wird das mit dem Gasstrom geregelt. Generell unterscheidet man zwischen zwei Bauweisen: Einerseits ist ein Partikelfluss gegen, andererseits in Richtung der Schwerkraft möglich, wie in [160] bzw. [161, 162, 163] gezeigt wird.

In **Abbildung 92b** ist ein Reaktor von Castle [159] gezeigt, bei dem die MHGs mit der Schwerkraft fallen. Hier wird das Ausgangsmaterial über einen Trichter kontinuierlich in die Anlage eingebracht und durch einen zusätzlichen Luftstrom dispergiert. Luft und das für die Verbrennung notwendige Gas wird ebenfalls über die Anlagenoberseite zugeführt und das Ausgangsmaterial in einer bestimmten Zone stark erhitzt. In einem Wirbelstrom werden die MHGs gekühlt und auf der Unterseite der Anlage wieder ausgeschieden.

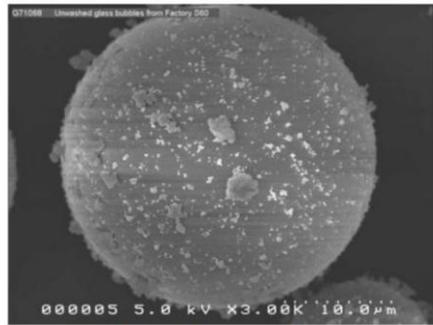


**Abbildung 92** a) Schematische Darstellung der Produktion von MHGs mittels Flampyolyse [158]  
b) Prozesskammer zur industriellen Herstellung von MHGs [159]

Die zwischen den Partikeln wirkenden Van-der-Waals-Kräfte mit kurzer Reichweite hängen stark von der Geometrie und Größe des Granulates ab [164]. Für kleine Partikel < 30 µm übersteigen diese die Gravitationskraft [165] und die Partikel agglomerieren. Ein einfacher Ansatz, um die Van-der-Waals-Kräfte zu minimieren, ist die Distanz zwischen den Partikeln zu erhöhen [166]. Im Fall von MHGs des Herstellers 3M wird ein Anti-Caking-Agent auf der Oberfläche angebracht, wie in **Abbildung 93** zu sehen ist [155].



Glass Bubble as manufactured



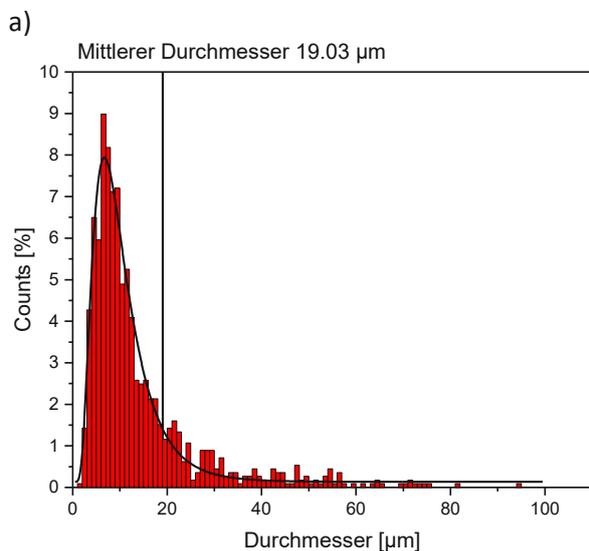
Glass Bubble with amorphous silica anti caking agent



Abbildung 93 Mikrohohlglaskugeln nach der Herstellung (links) und nach dem Anbringen des Anti-Caking-Agents (rechts) [155]

### 6.2.1.2. S38 und S38HS Mikrohohlglaskugeln

Bei den hauptsächlich in dieser Arbeit verwendeten Mikrohohlglaskugeln handelt es sich um „S38“ von 3M™ gefertigte Kugeln mit einem Durchmesser von 15 bis 85  $\mu\text{m}$  (Abbildung 94a) und einer mittleren Wandstärke von etwa 1  $\mu\text{m}$ . Der mittlere Durchmesser nach Gleichung (60) beträgt 19,03  $\mu\text{m}$ . Die chemische Zusammensetzung eines typischen Borsilikatglases ist in Abbildung 94b vermerkt. Um das Zusammenkleben an Atmosphäre zu verhindern, wird vom Hersteller auf der Kugeloberfläche ein Anti-Caking-Agent (Kieselsäure) angebracht, welcher auf den Rasterelektronen-mikroskop-Aufnahmen in Abbildung 95a und b zu sehen ist. Die Oberfläche zwischen den weißen Körnern (Anti-Caking-Agent) erscheint hier im unbeschichteten Zustand besonders glatt.



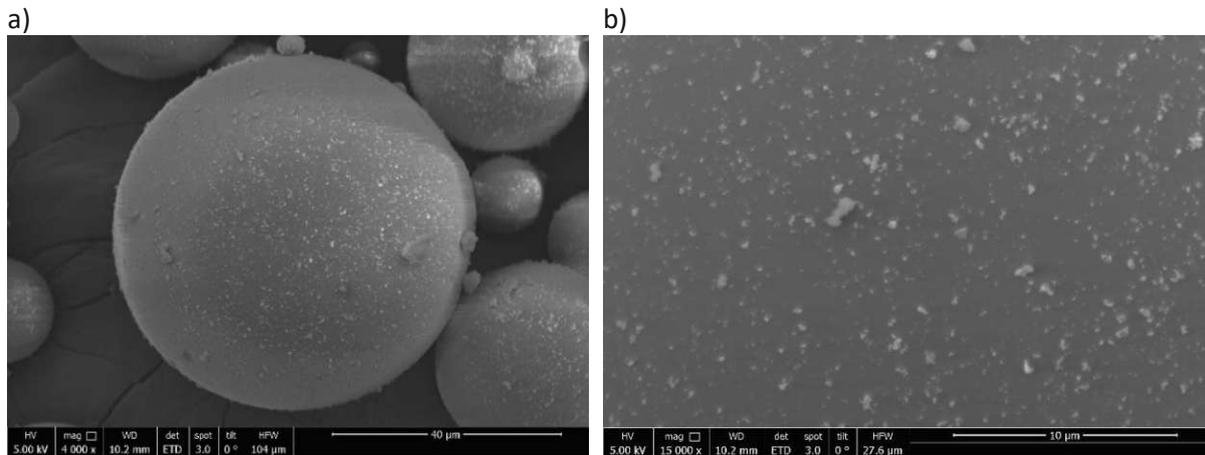
b)

Element	Wt%
SiO <sub>2</sub>	81
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3

Abbildung 94 a) Größenverteilung (Lognormalverteilung) der Mikrohohlglaskugeln S38 & S38HS ermittelt mit ImageJ an beschichteten MHGs  
b) Chemische Zusammensetzung eines typischen Borsilikatglases [47]

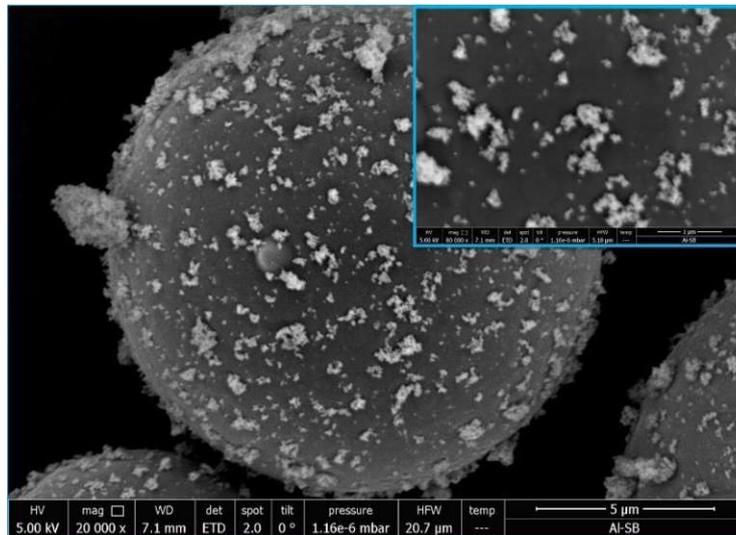
Der Anti-Caking-Agent kann, wie aus den Versuchen von Bauer [2] hervor geht, weder durch die Behandlung mit Lösungsmittel noch in einem Ultraschallbad oder durch Kochen komplett entfernt, sondern nur leicht reduziert werden. Weiters wurde kein Einfluss auf die Schichthaftung festgestellt, da die Schicht bei Experimenten mit verschiedenen Substraten, also mit und ohne Anti-Caking-Agent, sehr gute Haftung zeigt. Bei den SEM-Aufnahmen wurden die Substrate oft gebrochen. Auch hier kann

kein Abplatzen der Schicht beobachtet werden. Auch nach langer Lagerung und Schütteln der Substratbehälter wird kein gegenseitiger Abrieb verursacht.



**Abbildung 95** a) SEM-Aufnahme, unbeschichtete S38 Mikrohohlglaskugel, 4000 x Vergrößerung  
 b) SEM-Aufnahme, unbeschichtete S38 Mikrohohlglaskugel, 16000 x Vergrößerung

Bei der ebenfalls zum Einsatz kommenden MHGs S38HS, auch von der Firma 3M hergestellt, handelt es sich um eine „High Strength“-Variante der S38 Mikrohohlglaskugeln. Die Größenverteilung ist die gleiche, wie bei S38 MHGs. Der maximale isostatische Druck beträgt jedoch 5500 psi (379,2 bar) im Vergleich zu 4000 psi (275 bar) bei S38 MHGs. Laut Datenblatt [167] wird kein besonderer Unterschied in der Oberflächenbeschaffenheit erwähnt. Bei den SEM-Aufnahmen scheint jedoch geringfügig mehr Anti-Caking-Agent auf der Oberfläche angebracht zu sein (**Abbildung 96**). Ein verbessertes Rieserverhalten wird im experimentellen Umgang nicht beobachtet.

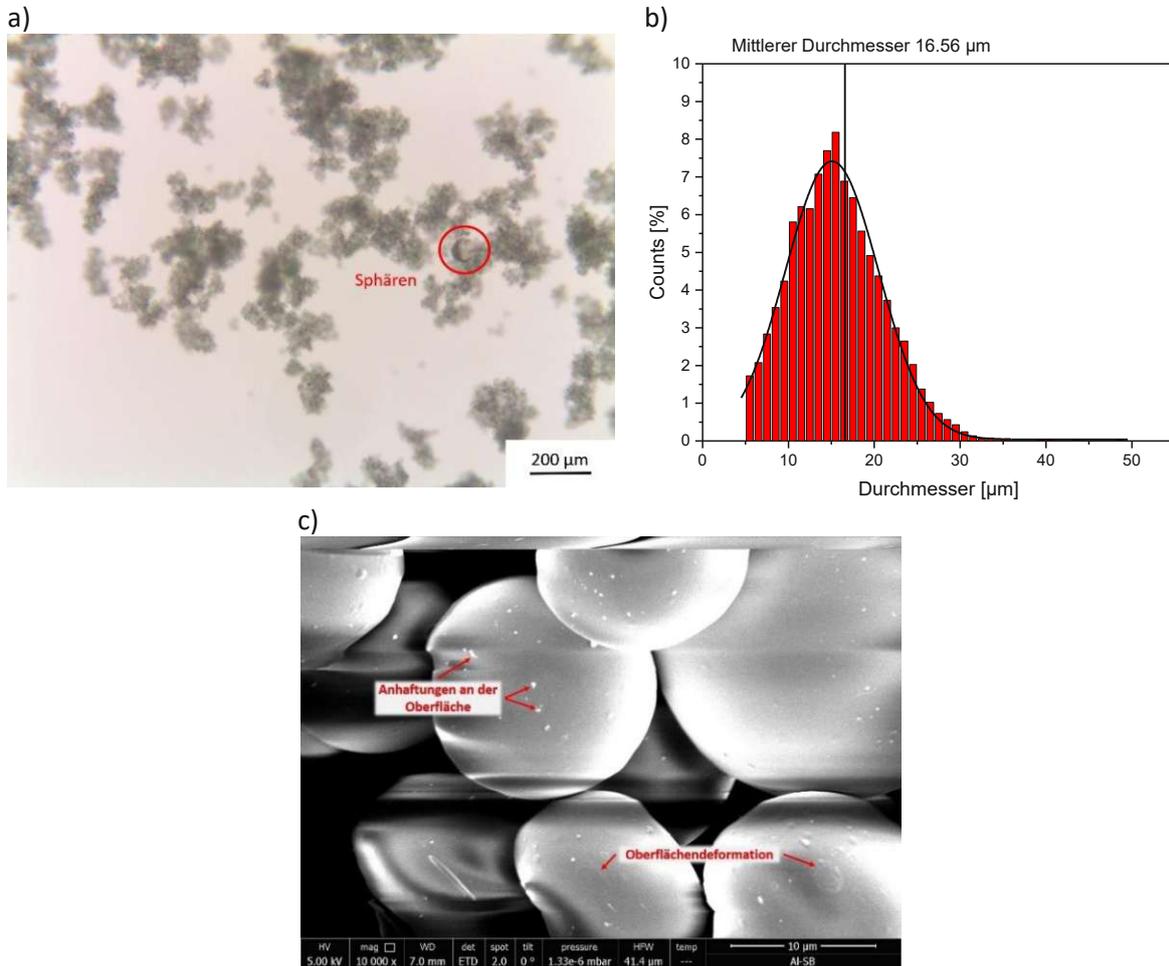


**Abbildung 96** Oberfläche von S38HS MHGs in 20k x Vergrößerung; Inset: 80k x Vergrößerung

### 6.2.1.3. iM16K-ZF Mikrohohlglaskugeln

Die zweite Spezies verwendeter MHGs wird ebenfalls von 3M aus Borsilikatglas hergestellt und hat keinen Anti-Caking-Agent auf der Oberfläche. Die Körner verklumpen daher sowohl im Vakuum als auch an der Atmosphäre, wie im optischen Mikroskop besonders deutlich zu erkennen ist (**Abbildung**

**97a).** Um die Agglomeration zu minimieren, wird das Substrat zur Auflockerung vor Verwendung gesiebt. Generell sollte die Lagerung im Heihschrank erfolgen, da die Luftfeuchtigkeit ebenfalls zum Verkleben beiträgt. Die Kugeln haben Durchmesser von etwa 5 bis 35  $\mu\text{m}$  (Gaußsche Normalverteilung **Abbildung 97b**) bei einem mittleren Durchmesser von etwa 16,5  $\mu\text{m}$ . Es können teilweise große Verunreinigungen, wie makroskopische Sphären mit einem wesentlich größeren Durchmesser, beobachtet werden.



**Abbildung 97** a) Starke Agglomeration von iM16K-ZF-Pulver im optischen Mikroskop; große Splitter im Pulver  
 b) Größenverteilung (Gaußsche Normalverteilung) ermittelt mit ImageJ an beschichteten MHGs  
 c) Oberfläche eines iM16K-ZF-Korns ohne Beschichtung, dadurch starke Aufladungen im SEM

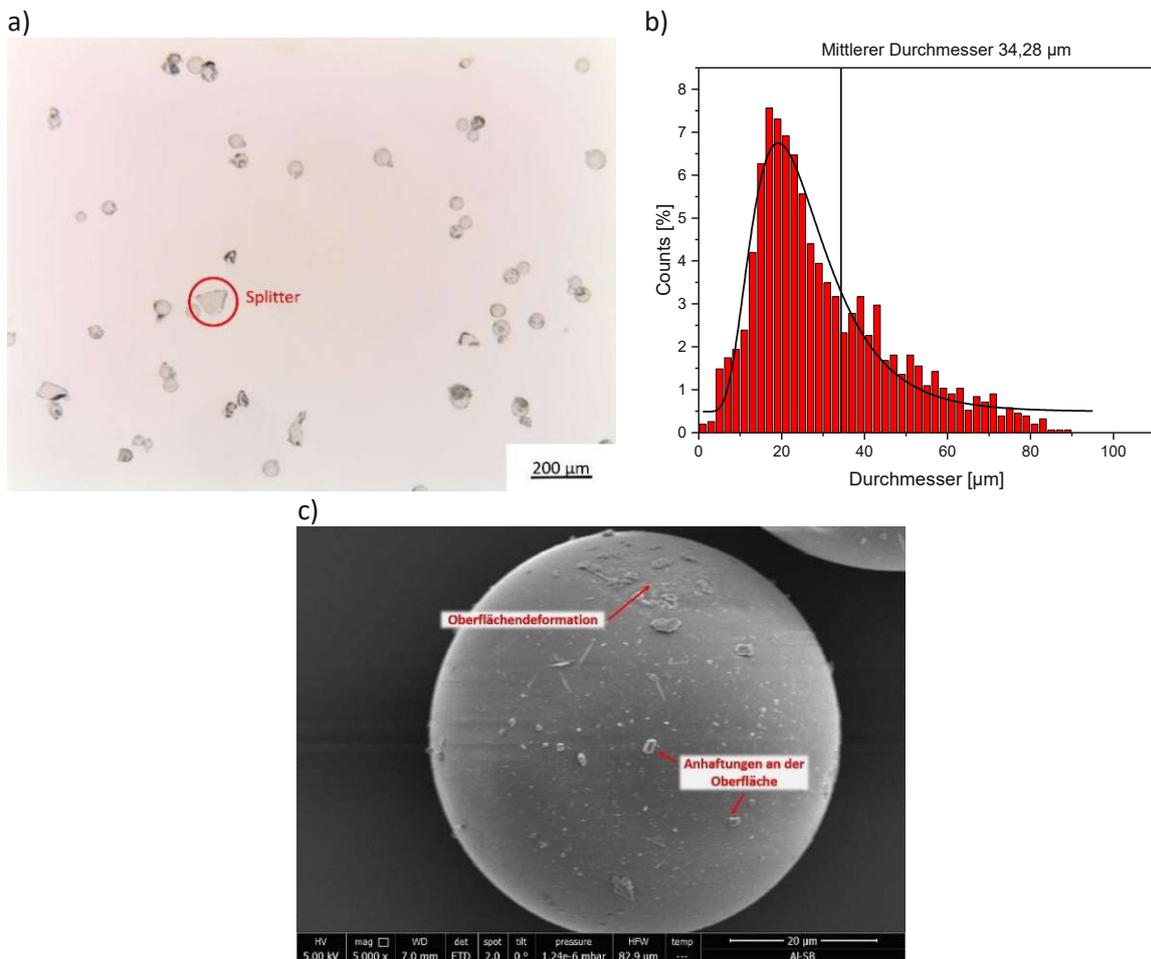
Die Oberfläche des Substrates im Rasterelektronenmikroskop ist im unbeschichteten, also nicht leitfähigen Zustand, nur unter massiven Aufladungen (**Abbildung 97c**) abbildbar. Vereinzelt können auf der Oberfläche trotzdem Anhaftungen beobachtet werden, die dem Anti-Caking-Agent der S38 MHGs sehr ähnlich sind. Laut einer 3M - Brochüre haben Glaskugeln vor dem Aufbringen des Anti-Caking-Agents (**Abbildung 93**) eine ähnliche Oberflächenbeschaffenheit, wie die hier gezeigten. Zusätzlich weisen die Körner auch Deformationen auf. Die Splitter und auch die raue Oberfläche sind vermutlich durch den Herstellungsprozess bedingt. Die Reindichte des iM16K-ZF-Pulvers beträgt laut Hersteller 0,46  $\text{g}/\text{cm}^3$ , kann jedoch im Experiment nicht bestätigt werden. Durch die besagte Agglomeration sowie das Auflockern mittels Sieb kann durch das Messen von Volumen und Masse bei einer angegebenen Packungsdichte von 0,58 [168] nur eine Reindichte von 0,34  $\text{g}/\text{cm}^3$  festgestellt werden.

## 6.2.1.4. Typ-S Vollglaskugeln

Im Unterschied zu den bis jetzt vorgestellten Glaskugeln handelt es sich bei den Typ-S, hergestellt von Sigmund Lindner (SiLi), um Vollglaskugeln (MVGs). Laut Datenblatt [169] sind sie aus Kalknatronglas hergestellt und haben eine Reindichte von  $2,5 \text{ g/cm}^3$  sowie eine Schüttdichte von  $1,47 \text{ g/cm}^3$ , was zu einer Packungsdichte von  $f = 0,55$  führt.

In dem Substrat finden sich im optischen Mikroskop (**Abbildung 98a**) neben den Glaskugeln auch deutlich größere Splitter. Die Größenverteilung zeigt eine logarithmische Normalverteilung mit einem nach Gleichung (60) oberflächengewichteten Durchmesser von  $d = 34,28 \text{ }\mu\text{m}$  (**Abbildung 98b**).

Die Oberfläche zeigt bei Aufnahmen mit dem SEM laut **Abbildung 98c** keinen Anti-Caking-Agent, sehr wohl aber diverse Anhaftungen, wie zum Beispiel kleine Splitter, wie auch raue Oberflächendeformationen. Verglichen zu Mikrohohlglaskugeln ist das Rieserverhalten trotz der hohen Dichte gut und verursacht sowohl unter atmosphärischen Bedingungen als auch im Vakuum wenig Agglomerationen.



**Abbildung 98 a)** Typ-S Granulat im Lichtmikroskop

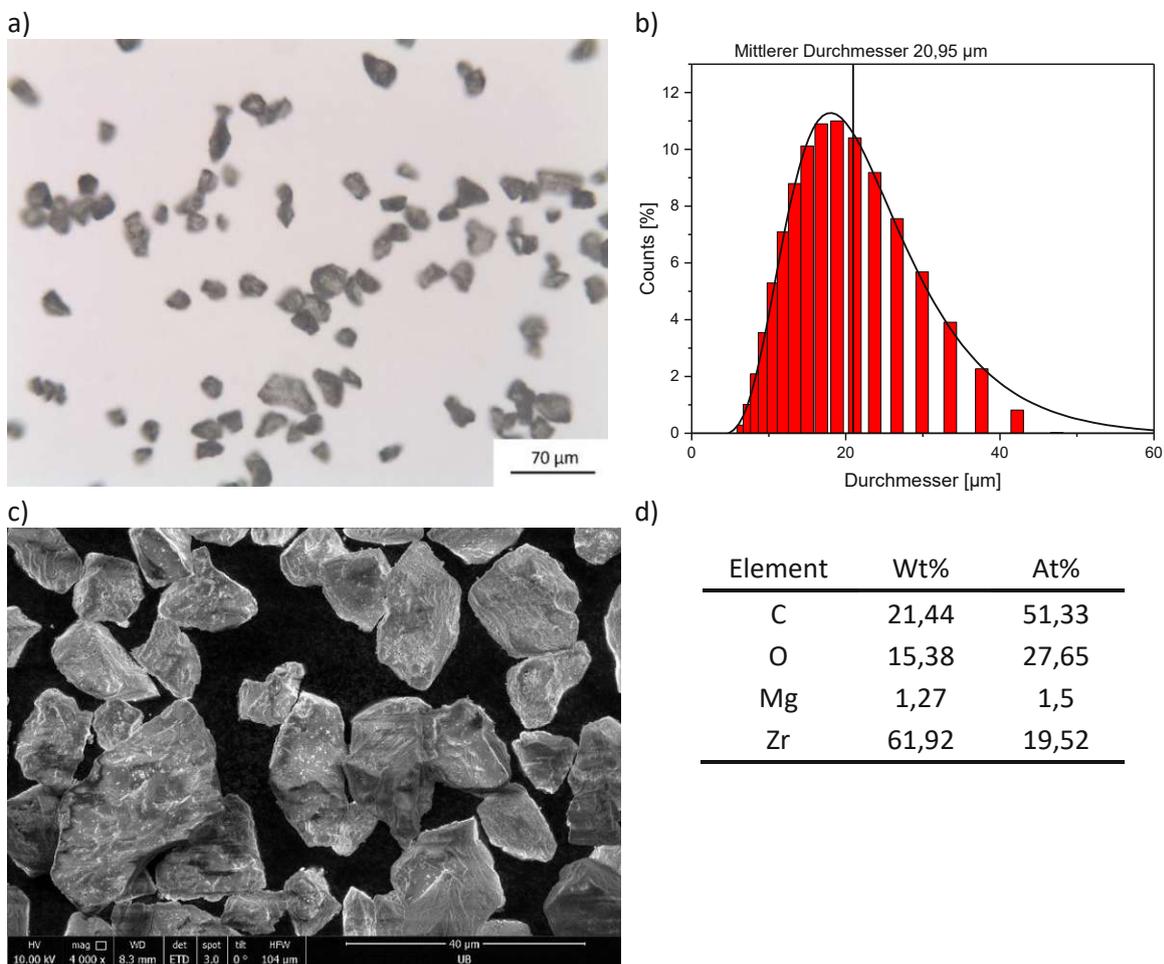
**b)** Größenverteilung von Typ-S Mikroglaskugeln bestimmt mit ImageJ an beschichteten MVGs

**c)** SEM-Aufnahme einer Typ-S Mikroglaskugel

## 6.2.2. Magnesium dotiertes, partiell stabilisiertes Zirkonoxid

Magnesium dotiertes, partiell stabilisiertes Zirkonoxid-Granulat, kurz Mg-PSZ, ist in seiner Ursprungsform ein weiß-graues Keramikpulver und wird am Institut für Materialwissenschaften an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg für diverse Stahlsinter-Versuche verwendet. Durch das Untermischen der Partikel soll ein sehr belastbarer Stahl entstehen. Hierzu trägt einerseits die Umwandlung von der austenitischen in die martensitische Phase bei, andererseits findet eine Phasenumwandlung des metastabilen ZrO von der kubischen in die monokline Phase statt [170]. Diese Stähle nennt man auch TRIP-Stähle (Transformation Induced Plasticity).

Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop (**Abbildung 99a**) zeigen ein sehr kantiges Pulver, das aufgrund von nicht vorhandenen planparallelen Flächen und zu geringem Transmissionsvermögen nicht für die optische Schichtdickenbestimmung geeignet ist.



**Abbildung 99** a) Lichtmikroskop-Aufnahmen von Mg-PSZ

b) Größenverteilung mit eingezeichnetem oberflächengewichtetem mittleren Durchmesser, ermittelt mit ImageJ

c) Elektronenmikroskop Aufnahmen von Mg-PSZ

d) Chemische Zusammensetzung gemessen mittels EDX

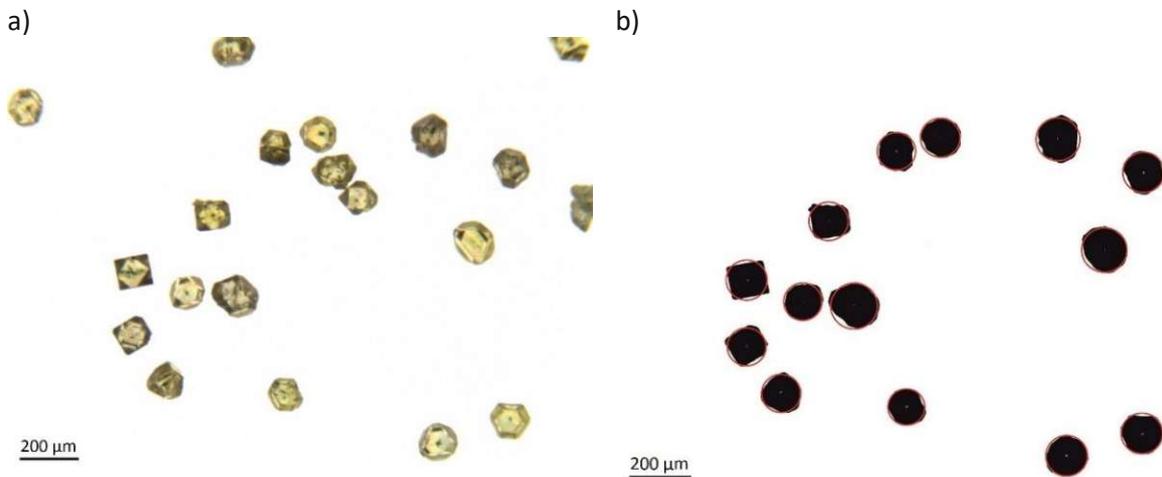
Die Größenverteilung aus **Abbildung 99b** wurde mittels Lasergranulometer MS 200 mit Trockendispersiereinrichtung bei einem Dispersierdruck von 3,5 bar an der TU Bergakademie Freiberg gemessen. Der oberflächengewichtete mittlere Partikeldurchmesser beträgt 20,59 µm. Die spezifische Ober-

fläche, gemessen mit dem BET-Verfahren (BET steht hierbei für die Nachnamen der Entwickler: Stephen Bunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller), beträgt laut Datenblatt  $0,288 \text{ m}^2/\text{g}$ . Da dieses Messverfahren auf der Gasadsorption basiert, spielt die Porosität der Oberfläche eine entscheidende Rolle, ist jedoch für die Beschichtung nicht repräsentativ. Der Oberflächenkorrekturfaktor von 1,5 wurde in der Dissertation von Schmid [42] an Diamanten und Wolframcarbid mit ähnlicher Form ermittelt. Dieser erweist sich auch auf dem Mg-PSZ Pulver als korrekt, da es sich auch hier um elongierte Körner handelt (**Abbildung 99c**). Die chemische Zusammensetzung wurde ebenfalls mittels EDX am Schliff gemessen und ist in **Abbildung 99d** vermerkt, wobei der relativ hohe Kohlenstoff-Gehalt vom Abrieb des Einbettmaterials von der Pobenpräparation stammt.

Das Pulver hat laut Datenblatt eine Reindichte von  $6,11 \text{ g}/\text{cm}^3$  und wurde vom Hersteller mittels He-Pyknometrie bestimmt.

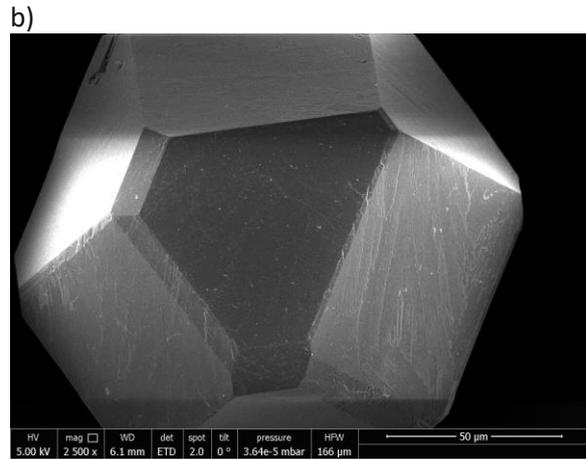
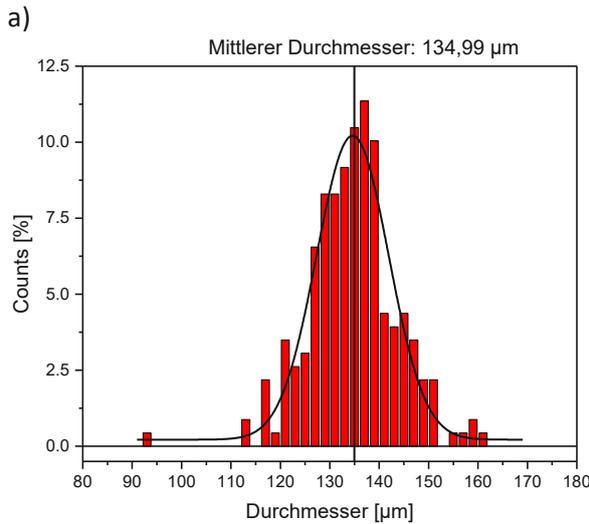
### 6.2.3. Kunstdiamanten D126

Die Kunstdiamanten mit der Bezeichnung D126 werden vom Hersteller „elementsix“ mit einem 120/140 Mesh gesiebt, also mit einer Maschenöffnung von  $105 - 125 \mu\text{m}$  [171]. Zur Überprüfung der Korngrößenverteilung wurden Bilder mit dem Lichtmikroskop (**Abbildung 100a**) aufgenommen und mithilfe der Partikelanalyse von ImageJ ausgewertet. Hierbei wird die Projektion der Querschnittsfläche berechnet und dann als Kreisfläche angenommen (**Abbildung 100b**), woraus wiederum der Durchmesser errechnet werden kann.



**Abbildung 100** a) Lichtmikroskop Aufnahme von D126 Diamanten von „elementsix“  
b) ImageJ Auswertung der Diamanten mit errechneten Kugeldurchmessern als Overlay

Durch diese Approximation der Querschnittsfläche mit einer Kreisfläche ergibt sich die Partikelgrößenverteilung der Durchmesser in **Abbildung 101a** mit einem mittleren Durchmesser von  $134,99 \mu\text{m}$ . Auffällig ist, dass der von uns errechnete mittlere Durchmesser etwa 10 % über der größten Maschenöffnung der Siebe von „elementsix“ liegt. Diese Abweichung der mittleren Korngröße liegt vermutlich an den Toleranzen der Siebe. Die Dichte wird von elementsix mit  $3,52 \text{ g}/\text{cm}^3$  angegeben. Durch Abwiegen von 45 ml Diamanten und unter Berücksichtigung der Packungsdichte von  $f = 0,6$  bei einem gemessenen Gewicht von 96 g ergibt sich eine Dichte von  $3,55 \text{ g}/\text{cm}^3$  und damit eine gute Übereinstimmung mit der Herstellerangabe.



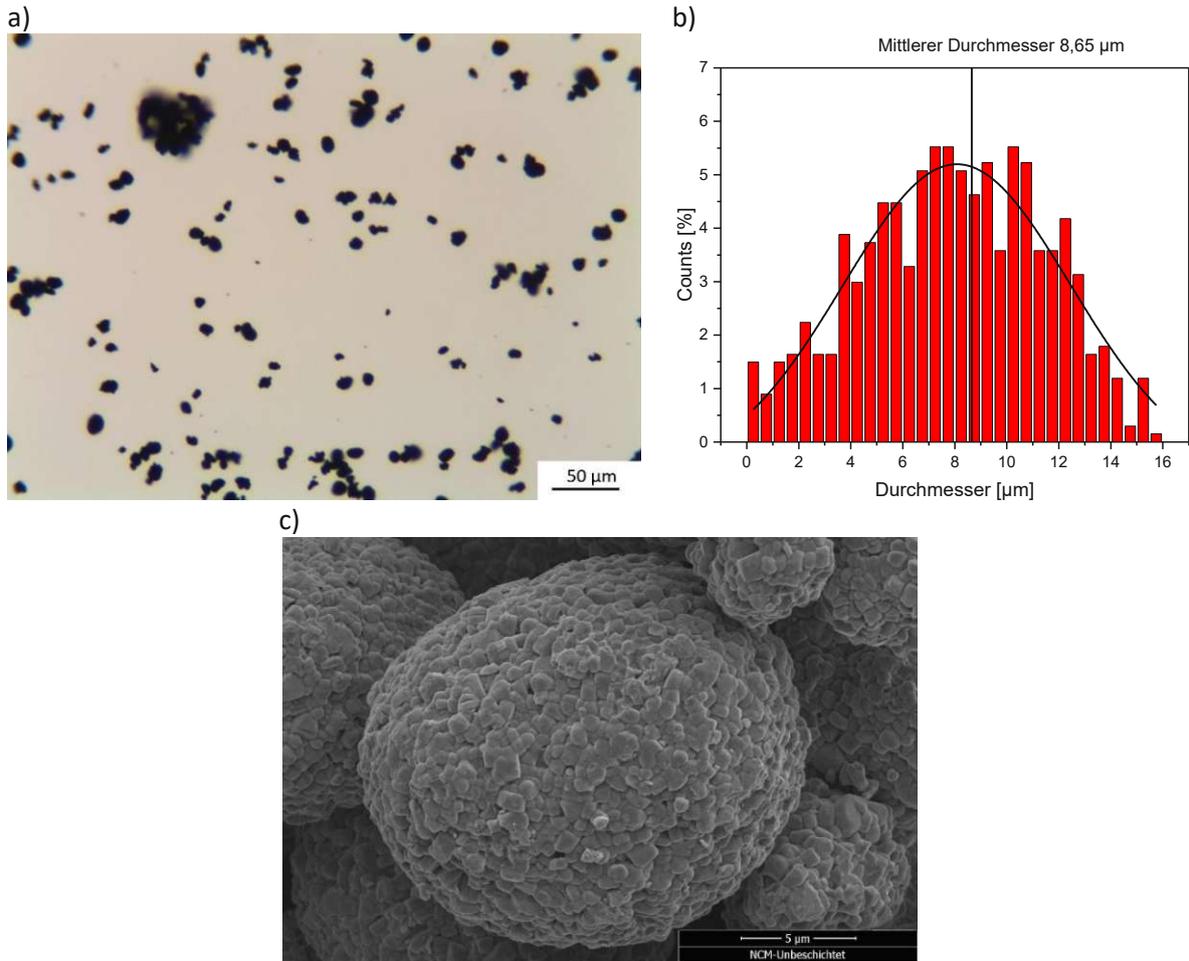
**Abbildung 101** a) Größenverteilung von D126 Diamanten mit eingezeichnetem mittleren Durchmesser, ermittelt mit ImageJ  
b) SEM-Aufnahme eines unbeschichteten Diamanten

Für die SEM-Aufnahmen wurden unbeschichtete Diamanten (**Abbildung 101b**) mit etwa 4 nm AuPd (Zusammensetzung in at% 60:40) beschichtet, um die notwendige elektrische Leitfähigkeit zu erzielen. Es zeigt sich eine sehr glatte Oberfläche und die für Diamanten typische Form eines Oktaederstumpfes. Einige wenige Oberflächendefekte, wie zum Beispiel angebrochene Kanten, schlierenartige Defekte an den Stirnseiten sowie teilweise ausgebrochene Flächen, können ebenfalls beobachtet werden.

## 6.2.4. Pulverförmiges Kathodenmaterial

Wie in Abschnitt 4.2.3 erwähnt, wird für Lithium-Ionen-Akkumulatoren pulverförmiges Kathodenmaterial eingesetzt. Das in dieser Dissertation verwendete Pulver von BASF mit Namen HED<sup>TM</sup> NCM-523 besteht laut Hersteller [172] aus  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3})_{1-x}\text{O}_2$  mit einer Reindichte von  $\rho = 2,4 \text{ g/cm}^3$ . Die relativ starke Agglomeration unter Atmosphäre kann selbst durch Ausheizen der Probe nicht unterdrückt werden. Im Lichtmikroskop ist es daher entsprechend schwer, die Probe auf einem Objektträger so aufzubringen, dass einzelne freigestellte Körner, wie in **Abbildung 102a**, zu sehen sind. Neben einem Cluster mit etwa 75 µm Durchmesser sind zahlreiche Agglomerationen mit zwei bis drei Einzelkörnern zu beobachten. Aufgrund des geringen Durchmessers wird die Größenverteilung auf Bildern mit 200-facher Vergrößerung aufgenommen. Es ergibt sich eine Gaußverteilung mit einem mittleren Durchmesser von 8,65 µm (**Abbildung 102b**).

Wie aus der Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop zu sehen ist (**Abbildung 102c**), besteht das Pulver aus Primärpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 400 – 800 nm, welche zu einem stabilen Sekundärpartikel geformt werden.



**Abbildung 102** a) Aufnahmen von NCM-523 Pulver im Lichtmikroskop  
b) Größenverteilung mit oberflächengewichtetem mittleren Durchmesser von 8,65 µm, ermittelt mit ImageJ  
c) SEM-Aufnahme eines unbeschichteten NCM-Korns [173]

## 6.2.5. Aluminiumpulver

Das im experimentellen Teil dieser Dissertation verwendete Aluminiumpulver, mit der Zusammensetzung laut Datenblatt:  $\text{AlCu}_{3,9}\text{Mn}_{0,6}\text{Mg}_{0,7}$  wurde von der Technischen Universität Chemnitz für einen Beschichtungsversuch zur Verfügung gestellt. Bei der chemischen Analyse mittels EDX kann diese Zusammensetzung im Wesentlichen bestätigt werden. Lediglich ein geringfügig höherer Magnesium-Anteil von 1,76 wt% wurde festgestellt. Da EDX bei solch geringen Zusammensetzungen bereits an die quantitative Auflösungsgrenze kommt, wird jedoch dem Datenblatt vertraut.

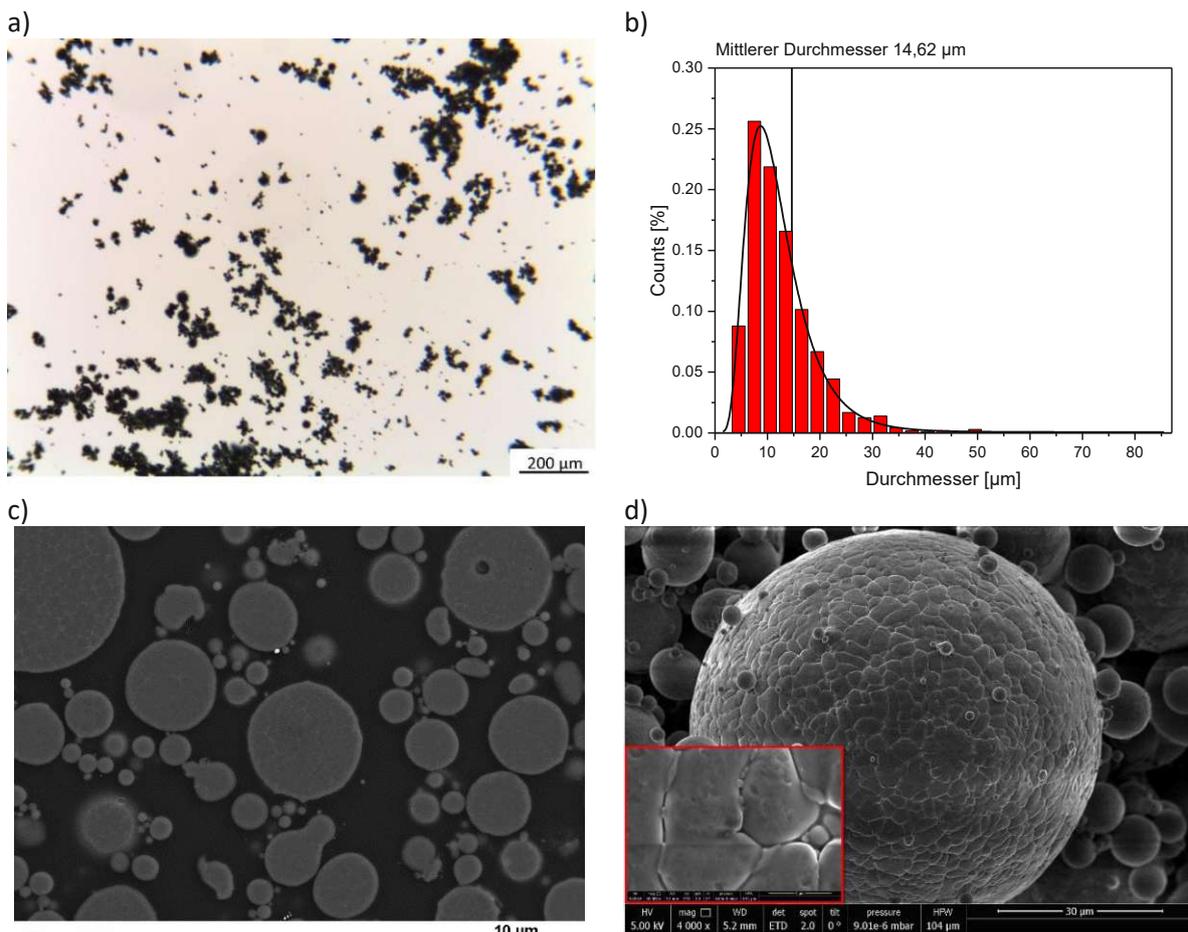
Ein Volumen von einem Liter hat hierbei ein Gewicht von etwa 1376,6 g. Die chemischen Zusammensetzungen werden in der Materialwissenschaft meist in Gewichtsprozent angegeben und würden zu einer mittleren Reindichte von  $2,96 \text{ g/cm}^3$  (berechnet mit Gleichung (61)) führen. Die Reindichte von Aluminiumpulver liegt dementsprechend etwas über der Bulk-Dichte von Aluminium, die mit  $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g/cm}^3$  zu verzeichnen ist.

$$\rho_{mean} = \frac{1}{n} \sum_{1}^n \rho_n \cdot wt\%_n \quad (61)$$

Die daraus resultierende Packungsdichte von etwa 0,46 erscheint jedoch allgemein etwas zu gering, verglichen mit den sonstigen Packungsdichten der verwendeten Pulver. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass das Aluminiumpulver beim Einwiegen nicht ausreichend verdichtet wurde.

Das Pulver neigt an Atmosphäre zu starker Agglomeration, wie auch unter dem Lichtmikroskop zu sehen ist (**Abbildung 103a**). Die Größenverteilung entspricht einer Log-Normalverteilung (**Abbildung 103b**) mit einem mittleren Durchmesser von 14,62  $\mu\text{m}$  über die oberflächengewichtete Methode bestimmt (Gleichung (60)). In den SEM-Aufnahmen eines Querschliffes (**Abbildung 103c**) sind sehr sphärische Körner zu sehen. Die Größenverteilung kann hier ebenfalls bestätigt werden. Neben einigen großen Körnern ist eine Vielzahl an kleinen Objekten zu erkennen.

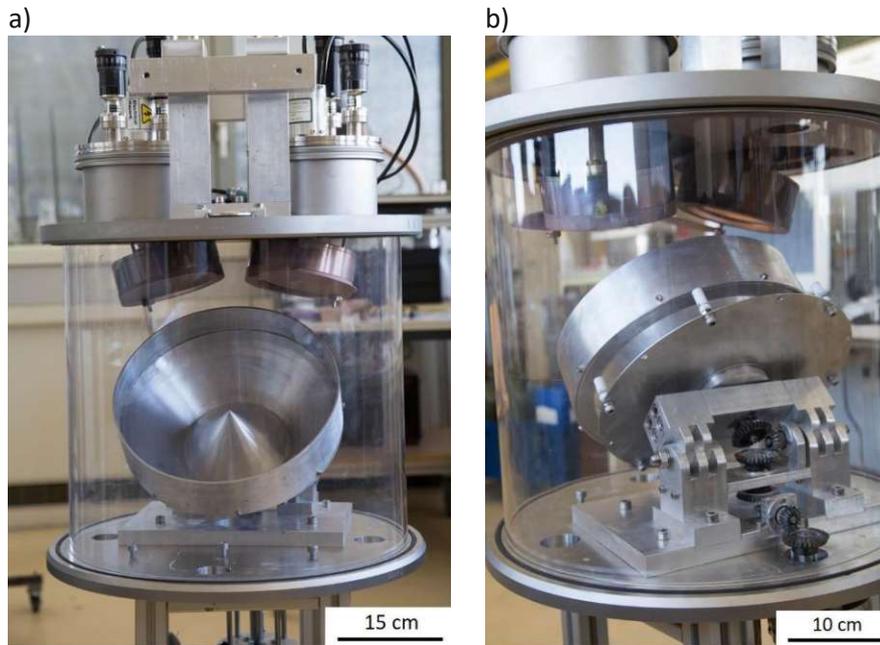
Die Oberfläche des Granulates in Aufnahmen mit dem SEM (**Abbildung 103d**) zeigt eine relativ glatte Oberfläche ohne Anti-Caking-Agent. Bevorzugt scheinen jedoch kleinere Sphären relativ leicht auf der Oberfläche zu haften, was wiederum mit der Größenverteilung und den bereits im Lichtmikroskop beobachteten Agglomerationen korreliert.



**Abbildung 103** a) Aufnahmen von Aluminium-Pulver im Lichtmikroskop; Agglomerationen deutlich sichtbar  
 b) Größenverteilung mit oberflächengewichtetem mittleren Durchmesser von 14,62  $\mu\text{m}$ , ermittelt mit ImageJ  
 c) SEM-Aufnahme eines unbeschichteten Aluminiumpulvers im Querschnitt; Zur Verfügung gestellt von der TU Chemnitz  
 d) Oberfläche des Aluminiumpulvers; Inset: Vergrößerung der Oberfläche

### 6.3. Vorversuche und Charakterisierung der Geometrie

Mit Hilfe der 3D-Modelle der Konstruktion wurden die maximalen Dimensionen für Schale und Schlagmechanismus bestimmt und der Platzbedarf der Schale in Bewegung abgeschätzt. Um die Auswirkungen der mechanischen Belastungen, die tatsächliche Bewegung sowie den Stoßmechanismus untersuchen zu können, wurde der Rezipient mit einem Plexiglasrohr selber Dimension ersetzt und der Mechanismus unter Atmosphäre in Betrieb genommen (**Abbildung 104a**).



**Abbildung 104** a) Vorderseite des unbefüllten Aufbaus in Plexiglasrohr an Atmosphäre  
b) Rückseite der Aufhängung mit Getriebe

Im unbefüllten Zustand wurde der Aufbau etwa 4 Stunden betrieben, um bei eventuellem Versagen von Bauteilen, im Speziellen des Getriebes (**Abbildung 104b**), durch schnelle Reaktion weitere Schäden zu vermeiden. Die ursprünglich nicht mit Teflonhülsen versehenen Schrauben zum Anheben der Schale verursachen einen geringfügigen Material-Abrieb an der Schale, zeigen aber keine Verformung. Die Schale schlägt wie erwartet nicht gegen die in die Kammer ragenden Sputterquellen und gleitet auf dem Teller aus Aluminium anfänglich gut. Mit zunehmender Abnutzung, bedingt durch die Reibung zwischen Schale und Teller, verschlechtert sich das Abgleiten der Schale. Nach etwa 24 h Betrieb wird der Haftreibungsanteil so groß, dass die Schale nicht mehr abrutschen kann. Der Teller musste für weitere Experimente aus Edelstahl neu gefertigt werden, um ein erneutes Verreiben zu verhindern.

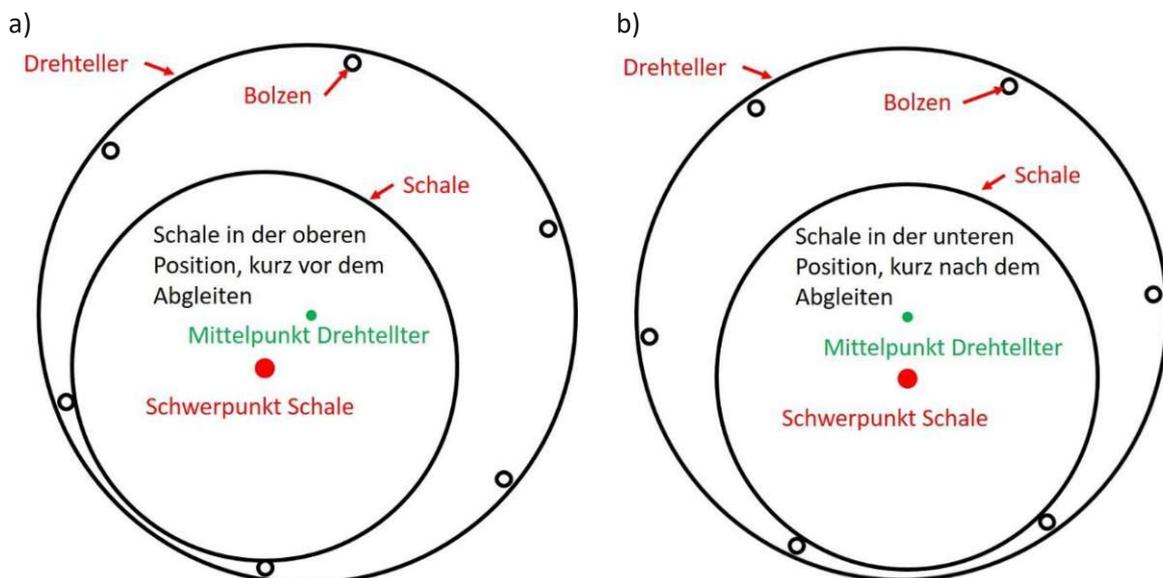
Wird die Schale mit Substrat (S38 MHGs) unter atmosphärischen Bedingungen befüllt und in Rotation versetzt, so ist nach wenigen Schlägen ein großer Teil des Pulvers aufgewirbelt und setzt sich überall in der Anlage ab. Bewegliche Teile, wie Kugellager und Zahnräder, werden dadurch zusätzlich belastet. Um weitere Schäden zu verhindern, werden die Vorversuche im Vakuum weitergeführt, da es hier zu keinem Aufwirbeln des Pulvers kommt. Jedoch kommt es bei dieser Version der Schale weiterhin zu einer Partikelejektion, wie bereits in Abschnitt 5.2.6.1 beschrieben, was wiederum zum Abschrägen des Schalenrandes geführt hat, vorgestellt in Abschnitt 5.2.6.2.

Abschließend lässt sich von den atmosphärischen Vorversuchen sagen, dass die mechanischen Komponenten durch ihre solide Dimensionierung bestens geeignet für einen Langzeiteinsatz scheinen.

### 6.3.1. Positionsabhängige Ratenverteilung der leeren SuperBowl

Zunächst sollen die winkelverstellbaren Sputterquellen mit den 4"-Targets AJA ST-40 (Abschnitt 5.2.3.1) charakterisiert werden. Hierfür wurde der Prototyp der Schale mit der geraden Schalenwand bei einem Neigungswinkel von 45° verwendet.

Die Schale wird während des Beschichtens im Sputterstrahl durch den Schlagmechanismus bewegt. Um eine Auswirkung dieser Bewegung auf die Rate abschätzen zu können, wurden die Beschichtungsraten ortsabhängig in der Schale bestimmt. Die Schale wurde mit transparenter Overheadfolie (Typ Q-Conect Black/White Laser Transparency Film) ausgekleidet und auf den zwei maximal ausgeleakten Positionen, die während einem Beschichtungsvorgang eingenommen werden, platziert, wie in **Abbildung 105a** und **b** gezeigt.



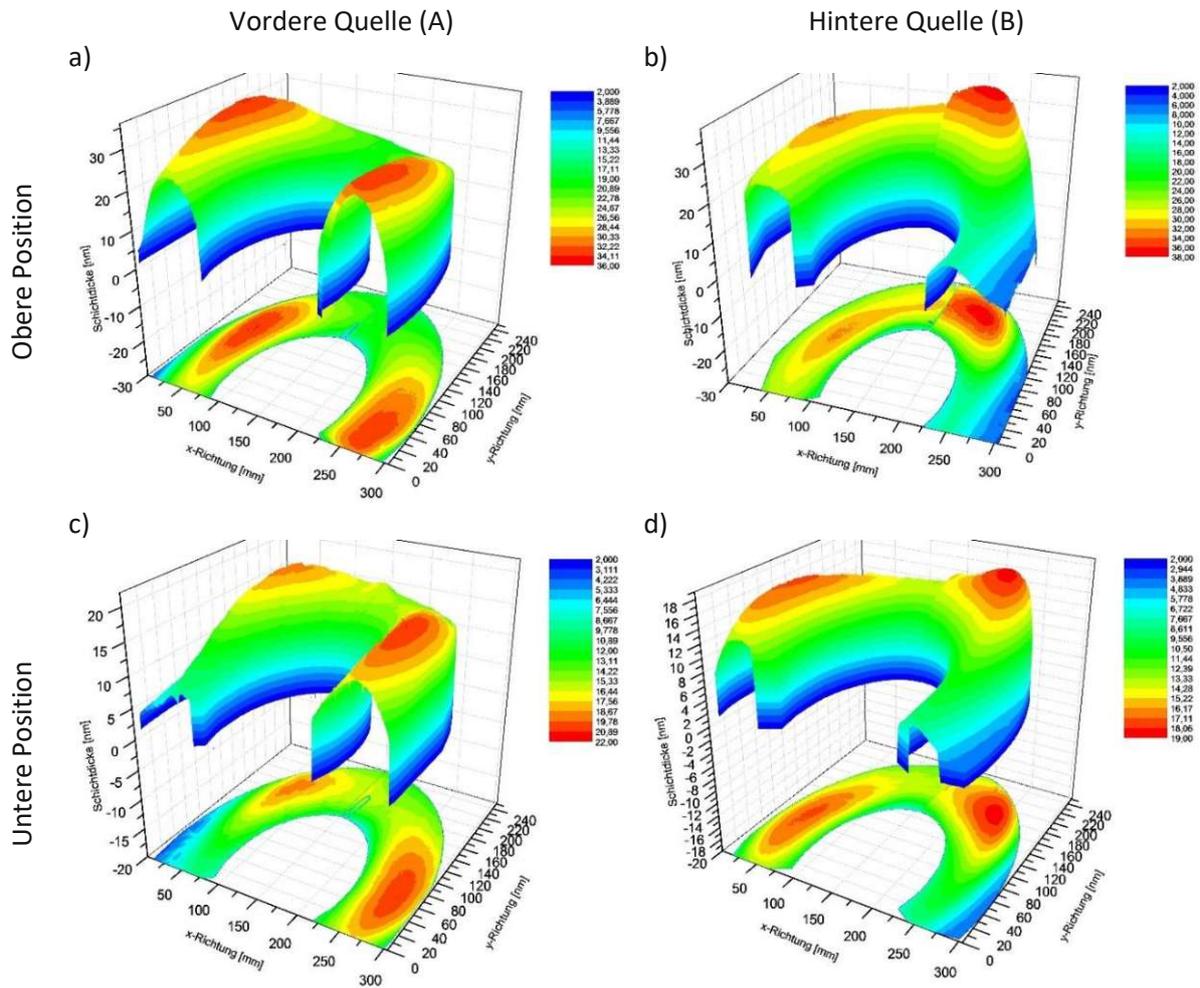
**Abbildung 105** a) Schale angehoben auf die oberste Position mit 6 Bolzen kurz vor dem Abgleiten am Drehteller  
b) Schale in der untersten stabilen Position zwischen zwei Bolzen kurz nach dem Abgleiten

Die beiden Quellen wurden mit einem Cu-Target jeweils separat voneinander in beiden Positionen für 3 Minuten bei einer Leistung von 400 W betrieben. Die Schichtdickenverteilung wurde optisch über die Transmission der dünnen Kupferschicht (Abschnitt 3.2.1.) ermittelt und entspricht einer Beschichtung der Schale ohne Substrat.

Quelle A wurde so ausgerichtet, dass diese in Richtung des Zentrums der Schale zielt. Wie die **Abbildung 106a** und **c** zeigen, werden diejenigen Stellen, die den Quellen am nächsten sind, am stärksten beschichtet. Befindet sich die Schale in der quellennahen oberen Position, ist bei gleicher Beschichtungszeit eine höhere Beschichtungsrate zu beobachten, als in der quellenerfernen unteren Position.

Um im zeitlichen Mittel der Rotation der Schale die maximalen Beschichtungsraten zu erzielen, wird die Quelle B auf den halben Weg des Hubes der Schale ausgerichtet. Die Maxima der Verteilung, in **Abbildung 106b** und **d** zu sehen, verlagern sich daher mehr Richtung Schalenmittelpunkt, jedoch

auch wieder an jene Stellen, die der Quelle am nächsten sind. Die positionsabhängige Schichtdickenabnahme, welche bei Quelle A zu beobachten war, tritt auch bei Quelle B auf.



**Abbildung 106** Schichtdickenverteilung bei 45° Neigungswinkel der SuperBowl ohne Substrat  
a) Obere Position, Vordere Quelle (A): Annähernd symmetrisches Verteilungsprofil  
b) Obere Position, Hintere Quelle (B): Shift des Beschichtungsmaximums Richtung Mitte  
c) Untere Position, Vordere Quelle(A): Annähernd symmetrisches Profil  
d) Untere Position, Hintere Quelle (B): Shift mit geringerer Intensität

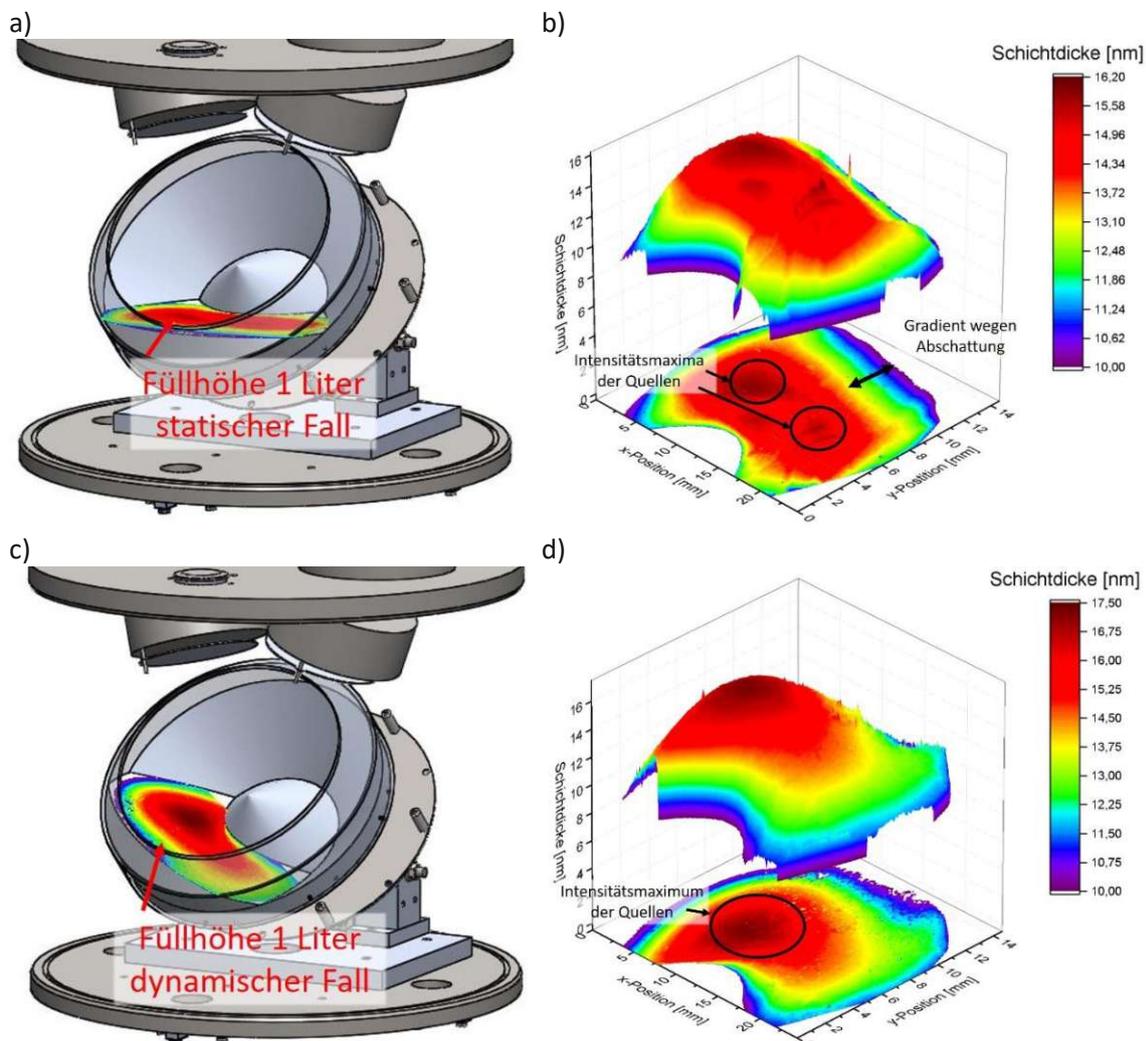
Werden geringe Substratmengen oder die Schale mit Substrat gefüllt, welches nicht gut durchmisch wird, sondern an der Schalenwand haftet, sind die Zonen der größten Beschichtungsrate immer am quellennächsten, nicht abgeschatteten Bereich. Aufgrund der symmetrie der Verteilung lässt sich zusätzlich bei allen Auswertungen erkennen, dass der Kegel im Zentrum der Schale keinen Bereich abschattet und deshalb nie die Beschichtungsrate reduziert.

Die Schichtdickenverteilungen der einzelnen Quellen und die Auswirkung von der Position der Schale bestätigen im Wesentlichen das Hertz-Knudsen-Gesetz (Abschnitt 2.2.1) welches die Beschichtungsrate in Abhängigkeit des Abstandsquadrats zwischen Quelle und Substrat setzt. Aufgrund der speziellen Schalengeometrie ist es also möglich, dass die Beschichtungsmaxima nicht zwingend mit der Quellenausrichtung korrelieren.

### 6.3.2. Ratenverteilung bei gefüllter SuperBowl

Im Regelfall werden Substratmengen zwischen 0,5 und 1 Liter mit der Superbowl beschichtet. Diese nennenswerten Mengen kleben nicht zwingend in der Schale fest. Die Annahme ist daher nahe-liegend, dass sich das Pulver wie ein ideales Fluid verhält und durch permanentes Abgleiten in der Schale ein Pulverbett ausbildet.

Aus dem CAD-Modell wurde die Oberflächenform bei einem Füllvolumen von einem Liter extra-ziert und so in der Schale positioniert, dass die Oberfläche als Folie parallel zum Deckelflansch liegt, wie in **Abbildung 107a** zu sehen. Diese Annahme basiert auf dem Verhalten einer idealen Flüssigkeit oder einem statischen Fall ohne Rotation. Die abgeschiedene Schichtdickenverteilung zeigt in **Abbil-dung 107b** aufgrund der symmetrisch angeordneten Quellen zwei Intensitätsmaxima, wobei eines stärker ausgeprägt ist. Der Grund dafür liegt in der Ausrichtung von Quelle B, wie bereits im vorherge-henden Abschnitt ausgeführt wurde.



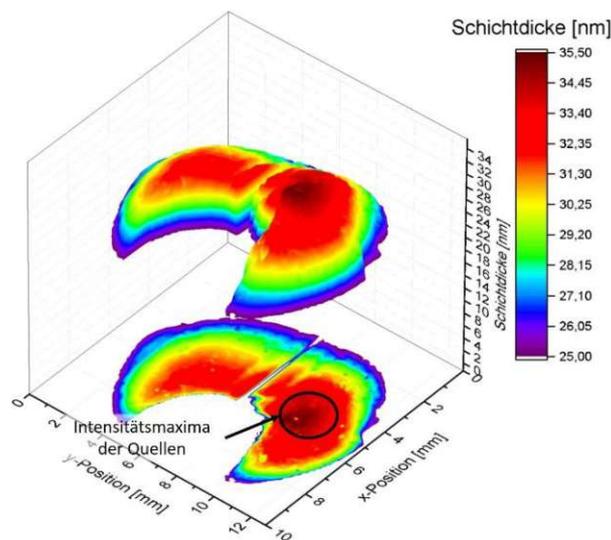
**Abbildung 107** a) Einbaulage der Folie: eben bei Neigungswinkel  $\alpha = 45^\circ$ ; statischer Fall  
 b) Verteilung der Beschichtung wenn Folie wie in a) gezeigt ausgerichtet ist  
 c) Einbaulage der Folie:  $30^\circ$  gedreht bei Neigungswinkel  $\alpha = 45^\circ$ ; dynamischer Fall  
 d) Verteilung der Beschichtung wenn Folie wie in c) gezeigt ausgerichtet ist

In den Experimenten mit MHGs zeigt sich ein deutlich schlechteres Rieserverhalten, bei dem es durch die Reibung zwischen Schale und Substrat sowie der inneren Reibung innerhalb des Substratvolumens zu einer gewissen Verteilung des Substrates innerhalb der Schale kommt. Ein großer Teil des Pulvers wird, ähnlich wie in **Abbildung 107c** dargestellt, in Richtung der Rotation angehoben. Daraus ergibt sich eine insgesamt schräge Substratoberfläche. Die Verteilung, abgebildet in **Abbildung 107d**, zeigt ein einzelnes Intensitätsmaximum beider Quellen. Das einzelne Maximum ist im Vergleich zu den doppelten Maxima bei planer Beschichtung um etwa 10 % dicker, was auf eine höhere Beschichtungsrate schließen lässt.

Ebenfalls in **Abbildung 107b** und **d** ist ein Gradient der Verteilung zu sehen, welcher durch die Abschattung des Schalenrandes verursacht wird. Dieser etwa 2 cm breite Rand nimmt etwa 13% der totalen exponierten Oberfläche ein. Der Schalenrand reduziert die Beschichtungsrate somit nicht wesentlich, sorgt aber dafür, dass keine Partikel während der Beschichtung aus der SuperBowl ausgeworfen werden.

Wird der abgeschattete Randbereich nicht berücksichtigt (Schichtdicken kleiner als 12 nm), ergibt sich für das Mittel der Schichtdicke ein Wert von  $14,31 \pm 1,5$  nm für das einzelne Maximum und  $13,99 \pm 1,12$  nm für die doppelten Maxima bei 11.800 beziehungsweise 12.586 gezählten Werten. Trotz der unterschiedlichen Verteilungen scheint die totale Beschichtungsrate im räumlichen Mittel konstant zu sein.

Wird die Folie für den statischen Fall platziert und der Neigungswinkel auf  $28^\circ$  gesenkt, also den flachsten möglichen Winkel, erhält man eine ähnliche Verteilung wie für  $45^\circ$ . Durch die minimal unterschiedlich ausgerichteten Targets ergibt sich die Ratenverteilung, wie in **Abbildung 108** gezeigt. Der augenscheinliche Spalt in der Mitte kommt daher, dass zwei Folien (Ausgangsgröße A4) verwendet werden mussten, um die Oberflächenform abzubilden. Die Verteilung ähnelt der aus **Abbildung 107b** mit dem Unterschied, dass ein zweiter Peak nicht deutlich sichtbar ist, was vermutlich an der Geometrie von Quellen und Schale sowie Kippwinkel der Schalen liegt.



**Abbildung 108** Verteilung der Dampfstrahlen bei  $28^\circ$  Neigungswinkel und zwei 4“ Quellen

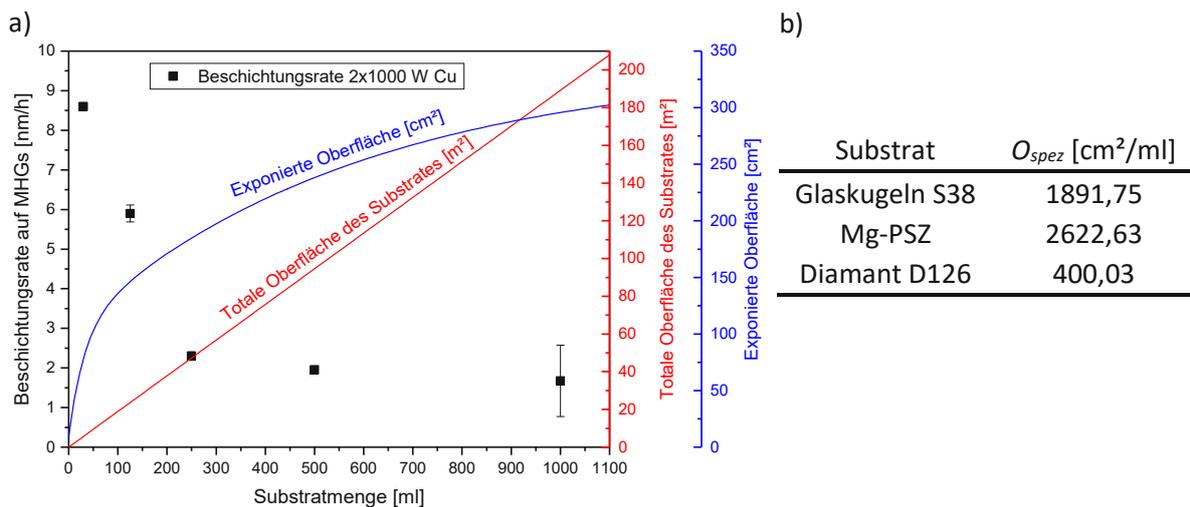
Durch die Auswertung der Verteilung bei unterschiedlichen Neigungswinkeln lässt sich festhalten, dass nur eine sehr geringe Fläche vom abgeschrägten Rand abgeschattet wird und die restliche Fläche

sehr gleichmäßig beschichtet wird. Der zentrale Kegel schattet auch bei diesen Auswertungen der Schichtdickenverteilung keinen Bereich der Oberfläche signifikant ab.

### 6.3.3. Steigerung der Substratmenge in der SuperBowl

Als erster Schritt nach Inbetriebnahme der Superbowl wurde die Substratmenge gesteigert und das Schichtwachstum auf MHGs bei der maximalen Leistung, für Kupfer mit 1 kW bei den 4“ Quellen, bestimmt. Aus **Abbildung 109a** ist deutlich zu erkennen, dass die Beschichtungsrate bei steigender Substratmenge deutlich abnimmt. Hauptsächlich rührt dies von der begrenzten exponierten Oberfläche (blauer Graph) im Verhältnis zur totalen Oberfläche des Substrates (roter Graph), welche durch Gleichsetzen der Funktionen mathematisch nur bei einer Substratmenge von 0,04 ml gleich groß sind. Aus dem Experiment kann eine Substratmenge von etwa 5 ml abgeschätzt werden, bei der die exponierte zur totalen Oberfläche gleich groß ist. Das Pulver kleidet die Schale bei diesem Füllvolumen mit einer Monolage aus, weshalb weiterhin für die allseitige Beschichtung eine Durchmischung benötigt wird. Als raten-steigernder Einfluss sei die Abhängigkeit vom Abstandsquadrat der Beschichtungsrate genannt, welche im Verhältnis zu den Oberflächen jedoch wesentlich geringer ist, da das Niveau der exponierten Oberfläche von einem Liter nur etwa 4 cm über der leeren Schale liegt. Die spezifische Oberfläche, also Oberfläche pro Volumen, berechnet aus Gleichung (62), ist von Packungsdichte  $f$ , der Oberfläche eines Kornes  $O_{Korn}$  sowie dessen Volumen  $V_{Korn}$  abhängig. In **Abbildung 109b** sind einige Beispiele mit zugehöriger spezifischer Oberfläche aufgelistet.

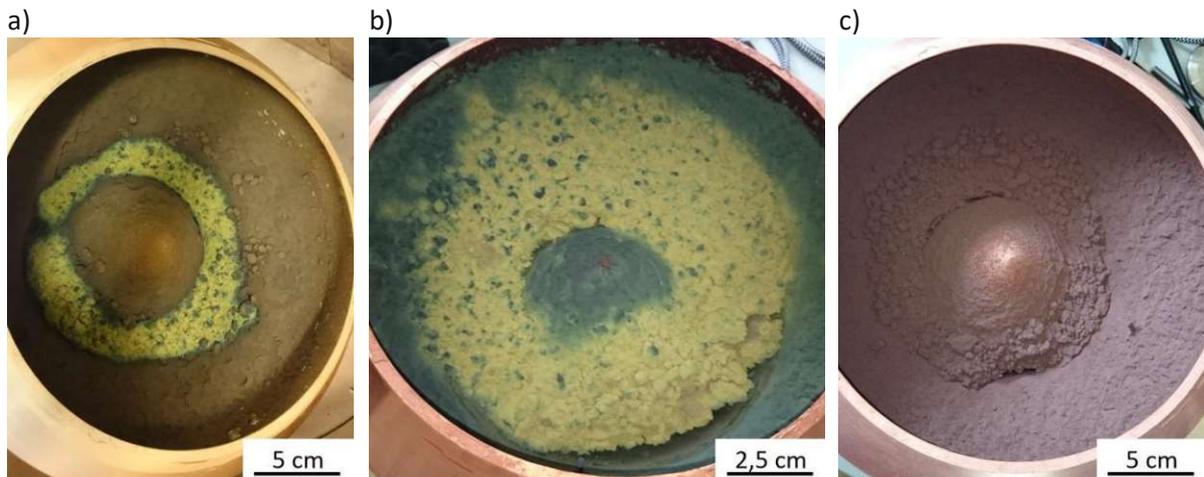
$$O_{spez} = \frac{f \cdot O_{Korn}}{V_{Korn}} = \frac{3 \cdot f \cdot f_s}{r} \quad (62)$$



**Abbildung 109** a) Schichtwachstum in Abhängigkeit der Menge von MHGs bei 2x 1000 W Cu und Neigungswinkel von 45°; Zum Vergleich: Funktionen der exponierten sowie totalen Oberfläche des Substrates  
b) Spezifische Oberfläche bei unterschiedlichen Substraten

Bei den Versuchen der Mengen- und Leistungssteigerung wurde das Substrat direkt nach dem Beschichten ohne Auskühlung aus dem Rezipienten ausgeschleust. Bei einer Leistung von 2x 800 W und einer Beschichtungszeit von etwa 4 Stunden ist das Substrat bereits deutlich oxidiert (**Abbildung 110a**). Wird die Leistung auf 2x 1000 W gesteigert, so ist bereits das gesamte Substrat oxidiert (**Abbildung**

**110b**). Die Schale sowie das Substrat haben hierbei eine Temperatur von etwa 170 °C (abgeschätzt aus Temperaturbestimmung in Abschnitt 5.5.3.1.). Die Oxidation geht bei diesem Versuch auch in die Tiefe, die gelbliche Farbe ist in alle Dimensionen bis kurz vor den Schalenrand zu beobachten. Wird das Experiment wiederholt und verbleibt das Substrat zur Abkühlung bis zur Raumtemperatur im evakuierten Rezipienten so findet diese Oxidation nicht statt (**Abbildung 110c**). Die unerwünschte Oxidation ist daher ausschließlich bei der Belüftung von heißem Substrat zu beobachten. Die heißesten Zonen des beschichteten Substrates liegen deshalb in der Schale nahe dem Kegel, da dieser im Vergleich zur Schalenaußenwand eine geringere Oberfläche hat, um die Wärme über Infrarotstrahlung abzugeben.



**Abbildung 110** a) Partiiell oxidierte Probe, belüftet ohne Auskühlung, teilweise kupferfarbener äußerer Rand  
b) Vollständig oxidierte Probe, kein typisch kupferfarbener Bereich  
c) Probe bei Raumtemperatur belüftet, keinerlei Oxidation, gleichmäßige Kupferfarbe

Für die weiteren Versuche, egal mit welchem Material, wurde immer darauf geachtet, dass die Proben erst beim Erreichen der Raumtemperatur ausgeschleust werden. Nach Beschichtungen, die üblicherweise mehrere Stunden gedauert haben, wurde meist am nächsten Tag belüftet und somit mindestens 16 h im evakuierten Rezipienten für ausreichend Abkühlung gesorgt.

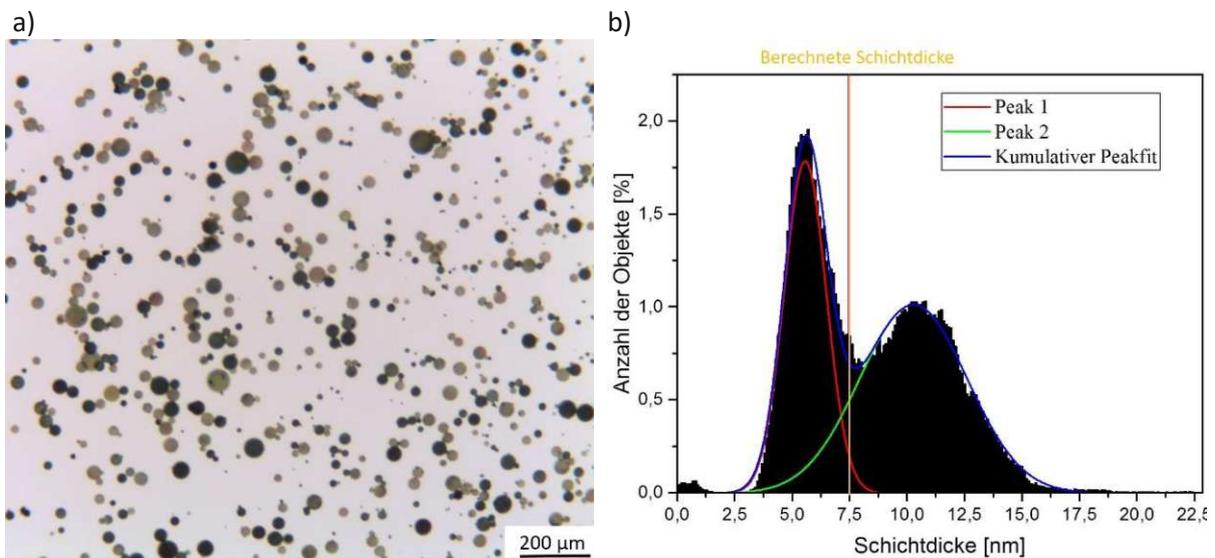
### 6.3.4. Homogenität der Schichtdickenverteilung

Für die Bestimmung der Homogenität der Schichtdickenverteilung eignet sich aufgrund der großen ausgewerteten Kugelanzahl die optische Methode, wie bereits in Abschnitt 3.2 vorgestellt. In der Diplomarbeit von Smolle [43] wurde bereits gezeigt, dass das Programm „DiamondView“ Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken erkennt, die in gezielten Verhältnissen gemischt wurden. Unter anderem konnten so außerdem unterschiedliche Schichtdicken einer bimodalen Mischung von Kugeln unterschiedlicher Schichtdicke sowie deren Mischverhältnis anhand des Schichtdickenhistogramms bestimmt werden.

Dass auf diese Weise nicht nur gezielt gemischte Proben, sondern auch die Homogenität von unregelmäßig beschichtete Proben ermittelt werden kann, wird aus **Abbildung 111** ersichtlich. **Abbildung 111a**, aufgenommen mit dem Lichtmikroskop, zeigt Sphären mit deutlich unterschiedliche Graustufen und damit auch sehr unterschiedlichen Schichtdicken. Wertet man dieses Bild mit „DiamondView“ aus, so ergibt sich eine bimodale Verteilung wie in **Abbildung 111b**. Die vorberechnete Schichtdicke beträgt

etwa 7,5 nm, wobei sich die einzelnen Verteilungen des kumulativen Peaks um eine Schichtdicke mit  $5,5 \pm 0,9$  nm und  $10,3 \pm 2,3$  nm anordnen.

Der Grund für die inhomogene Beschichtung aus **Abbildung 111** ist nicht ganz klar, jedenfalls ist zu erwähnen, dass während dem Experiment die Targets am Ende ihrer Lebenszeit waren. Die Erosionszone war hier soweit fortgeschritten, dass der innere Bereich des Targets sich abgelöst hat und es zur partiellen Schmelze des Targets kam (Abschnitt 5.2.3.1; **Abbildung 65b**). Sonst wurden keine weiteren Auffälligkeiten während des Versuches beobachtet. Generell lässt sich vielleicht eine veränderte Durchmischung aufgrund des vermutlich höheren Temperatureintrages durch das glühende Target als Einflussfaktor festhalten. Die Erwärmung der MHGs kann wiederum zum Erweichen und Verklumpen geführt haben.

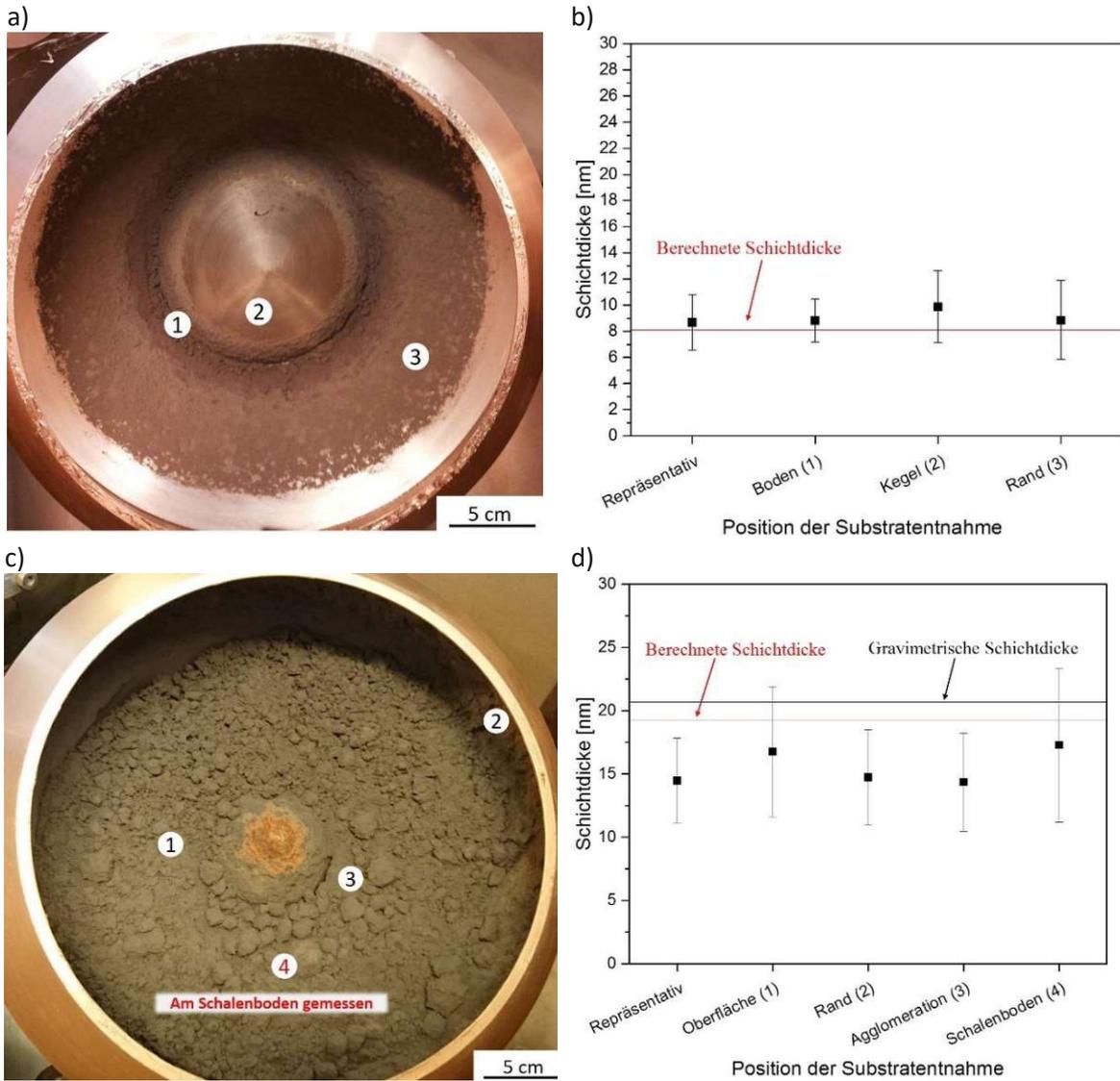


**Abbildung 111** a) Ungleichmäßig beschichtetes Granulat

b) Bimodale Verteilung der Schichtdicke der Sphären gezeigt in a)

Um die Durchmischung innerhalb einer Charge vorab weiter zu charakterisieren wurden nach der Beschichtung von verschiedenen Stellen in der Schale Granulat entnommen und ausgewertet. Wie in **Abbildung 112a** zu sehen, wurde nach der Beschichtung von etwa 30 ml, welche hauptsächlich die Schalenwand auskleidet, die Schichtdicke von Proben aus unterschiedlichen Positionen ermittelt. Es lässt sich in **Abbildung 112b** gut erkennen, dass die Schichtdicken unabhängig von der Position gut mit der vorberechneten Schichtdicke korrelieren und die Homogenität mit einem Fehler zwischen 1,6 und 3 nm zu veranschlagen ist. Die repräsentative Probe, also jene bei der das Pulver gut vermischt wurde, korreliert ebenfalls gut mit den Einzelmessungen. Auch wenn das Pulver also augenscheinlich am Schalenrand haftet, wird es während der Beschichtung immer wieder gelöst. Diese Annahme leen zumindest die Messergebnisse nahe.

Wird die Menge auf einen Liter gesteigert, ist die Frage nach der Homogenität bzw. der Schichtdickenverteilung mit dem gleichen Ansatz zu beantworten. Die Entnahmestellen des zu messenden Substrates sind in **Abbildung 112c** gezeigt. Neben der Pulveroberfläche (1) und dem Pulver, das auf der Innenseite des abgeschrägten Randes haftet (2), werden zudem Körner aus der Innenseite von Agglomerationen (3) und Pulver vom Schalenboden (4) vermessen. Auch hier kann, wie in **Abbildung 112d** gezeigt, kaum ein Schichtdickenunterschied festgestellt werden, obwohl insgesamt die Abweichungen etwas größer sind. Da die Durchmischung generell ein statistischer Vorgang ist, um jedes Korn dem Teilchenstrahl zu exponieren, ist dieser Effekt bei steigender Substratmenge keine Überraschung.



**Abbildung 112** a) Beschichtung mit 30 ml MHGs und die Positionen der Schichtdickenmessung  
 b) Ergebnisse der positionsbezogenen Schichtdickenmessung aus a)  
 c) Beschichtung mit 1000 ml MHGs und die Positionen der Schichtdickenmessung  
 d) Ergebnisse der positionsbezogenen Schichtdickenmessung aus c)

## 6.4. Kupferschichten auf MHGs

Wie bereits erwähnt, wurden Mikrohohlglaskugeln (S38) in dieser Arbeit vor allem mit Kupfer beschichtet. Auch zur Charakterisierung und für die Vorversuche ist dieses Materialpaar zum Einsatz gekommen. Die systematischen Beschichtungsversuche sollen im Folgenden diskutiert werden.

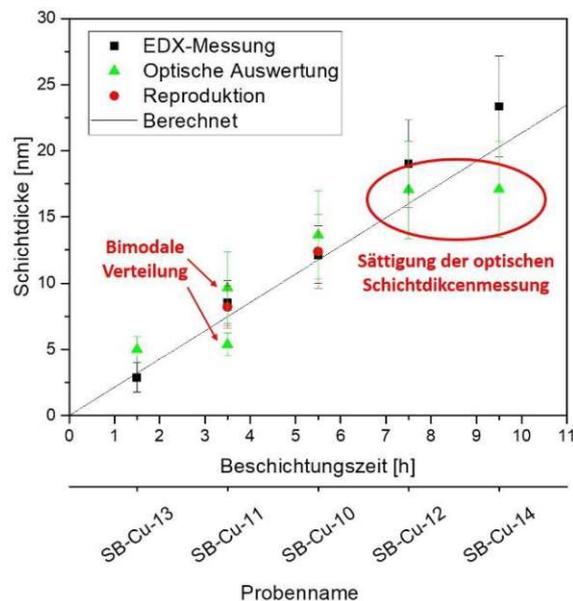
Die Messtechnik hat sich zu einem guten Teil während der Bearbeitung dieser Dissertation weiterentwickelt oder wurde überhaupt erst etabliert. Das führt dazu, dass nicht jede Probe alle an ihr möglichen Messungen erfahren hat.

Nachdem die Leistung auf maximal 1 kW pro Quelle und das maximale Volumen auf 1 Liter Granulat festgelegt wurden, wurde die Beschichtungszeit schrittweise gesteigert. Die primäre Fragestellung

lag bei dieser Versuchsreihe vor allem bei der Homogenität der Schicht sowie der Messbarkeit der Schichtdicke.

Da die Schalen geometrie der SuperBowl aufgrund der Neigungswinkel der Schalenwand sowie des Innenkegels von  $45^\circ$  ebenfalls für einen Kippwinkel des Drehtellers von  $45^\circ$  ausgelegt wurde, hat man vorab vermutet, dass die optimalen Beschichtungsergebnisse mit eben dieser Anordnung erzielt werden können. Um die Homogenität qualitativ beurteilen zu können, kann aufgrund der statistischen Relevanz der Datensatzgröße nur die optische Schichtdickenbestimmung herangezogen werden. Wie bereits in Abschnitt 3.2. erwähnt, steht hinter jeder mittleren Schichtdicke mit zugehöriger Abweichung eine gaußsche Normalverteilung der einzelnen Schichtdicken bei den gemessenen Körnern der Stichprobe. Der Fehler steht also in direktem Zusammenhang mit der Schichtdickenverteilung und deren Homogenität. Je kleiner der Fehler, desto schärfer die Gaußverteilung und somit umso homogener die Schichtdicken.

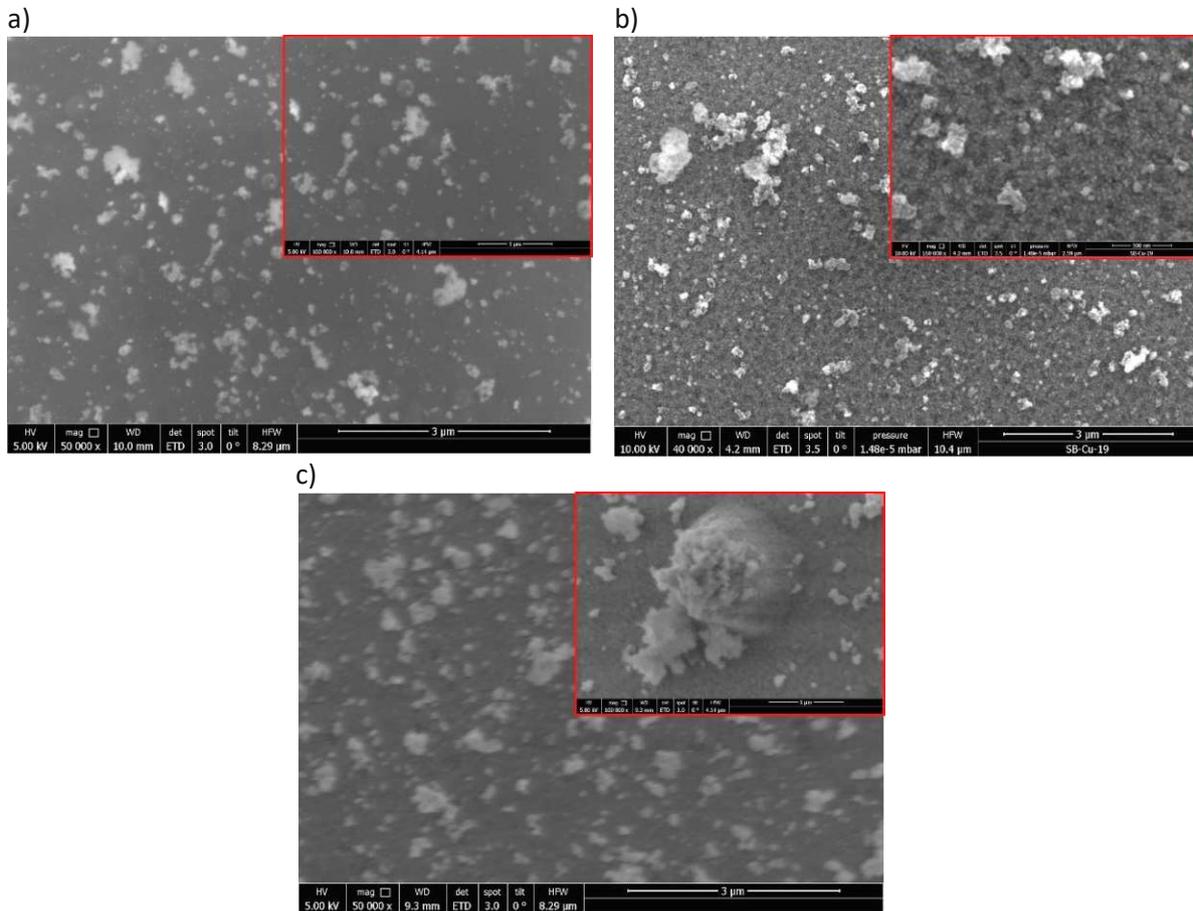
Aus **Abbildung 113** ist ersichtlich, dass die Schichtdicke wie erwartet linear mit der Beschichtungszeit anwächst. Die Probe mit einer Beschichtungszeit von 3,5 h wurde aufgrund einer sehr ungleichmäßigen Beschichtung und der daraus resultierenden bimodalen Verteilung reproduziert. Die Reproduzierbarkeit, die offensichtlich gegeben ist, wurde ebenfalls mit der 5,5 h beschichteten Probe überprüft. Die angewendeten Messmethoden betreffend der Schichtdicke, liefern ein sehr konsistentes Ergebnis und stimmen zudem gut mit dem Theoriemodell bzw. der vorberechneten Schichtdicke überein. Die Abweichung der Schichtdicke beträgt bei allen Proben im Mittel  $\pm 3,4$  nm, mit Ausnahme der dünnsten Beschichtung, welche bei etwa  $\pm 1$  nm liegt. Da die optischen Messungen zu diesem Zeitpunkt noch mit dem Milchglas-Aufbau des optischen Mikroskops erfolgt sind (Abschnitt 3.2.2.), ist auch die Sättigung der Transmission bei Schichtdicken, größer als 15 nm erkennbar. Erneute Messungen der gealterten Proben würden aufgrund der ausgeprägten Oxidschicht verfälschte Resultate ergeben und lediglich ein exakteres Resultat für die Beschichtung bei 9,5 h liefern.



**Abbildung 113** Lineares Wachstum der Schichtdicke bei längerer Beschichtungszeit, Neigungswinkel  $45^\circ$  bei einem Füllvolumen von einem Liter

Die Korngrößen der beschichteten MHGs nehmen mit ansteigender Beschichtungszeit zu, wobei der Unterschied von 5,5 und 9,5 h Beschichtungszeit kaum auszumachen ist (**Abbildung 114a - c**). Die

Beschichtung bei 1,5 h ergibt eine Schichtdicke von etwa  $5 \pm 1$  nm und unterscheidet sich in der Struktur nicht wesentlich von den unbeschichteten Proben. Allgemein erscheinen die Oberflächen sehr gleichmäßig beschichtet. Auch der Anti-Caking-Agent wird, wie im Inset aus **Abbildung 114c** zu sehen, beschichtet. Eine intuitiv erwartete geringfügige Abschattung kann durch die permanente Durchmischung des Pulvers unterbunden werden.



**Abbildung 114** SEM-Bilder der Oberflächen der MHGs bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten und im Inset jeweils eine höhere Auflösung  
*a) Beschichtungszeit 1,5h; Schichtdicke:  $5 \pm 1$  nm (SB-Cu-13)*  
*b) Beschichtungszeit 5,5h; Schichtdicke:  $13,6 \pm 3,3$  nm (SB-Cu-19; Reproduktion)*  
*c) Beschichtungszeit 9,5h; Schichtdicke:  $23,3 \pm 3,8$  nm (SB-Cu-14); Inset: beschichteter Anti-Caking-Agent*

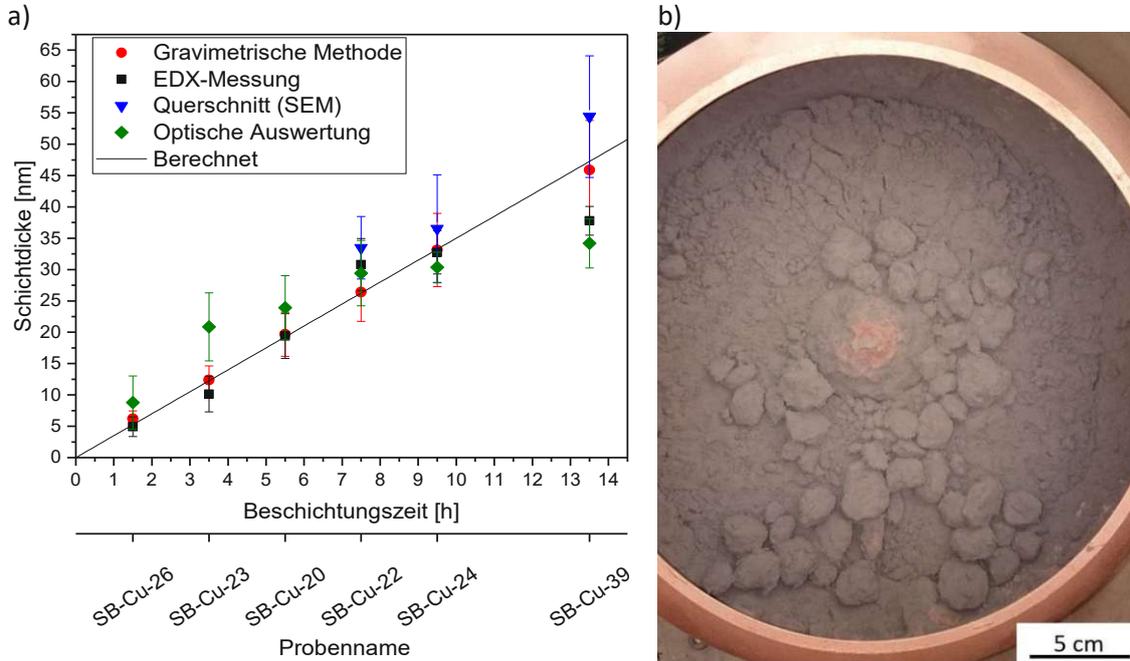
Wird der Neigungswinkel der Anlage von  $45^\circ$  auf  $28^\circ$  gesenkt, so wird, wie auch beim Theoriemodell vorhergesagt, bei gleicher Beschichtungszeit eine dickere Schicht abgeschieden. Gleichzeitig wird erwartet, dass die Homogenität aufgrund einer nicht optimalen Durchmischung abnimmt. Die Rate, gemessen am planen Substrat wird von  $1,8$  nm/s auf  $2,6$  nm/s um das etwa 1,4-fache gesteigert.

Bei dieser Beschichtungsserie war die Messtechnik im Vergleich zur Serie bei  $45^\circ$  Neigungswinkel bereits fortgeschritten. Es ergibt sich ein konsistenter Datensatz aus den unterschiedlichsten voneinander unabhängigen Messtechniken (**Abbildung 115**).

Die optische Auswertung am Lichtmikroskop erfolgte bei diesen Proben durch den Aufbau mit Kollimator (Abschnitt 3.2.2), was bis zum Erreichen des physikalischen Absorptionsmaximums bei etwa  $70$  nm zuverlässige Resultate liefert. Die Homogenität liegt hier im Mittel bei etwa  $\pm 4,8$  nm und hat somit, verglichen mit der  $45^\circ$ -Serie, eine um etwa  $\pm 1,3$  nm breitere Schichtdickenverteilung innerhalb

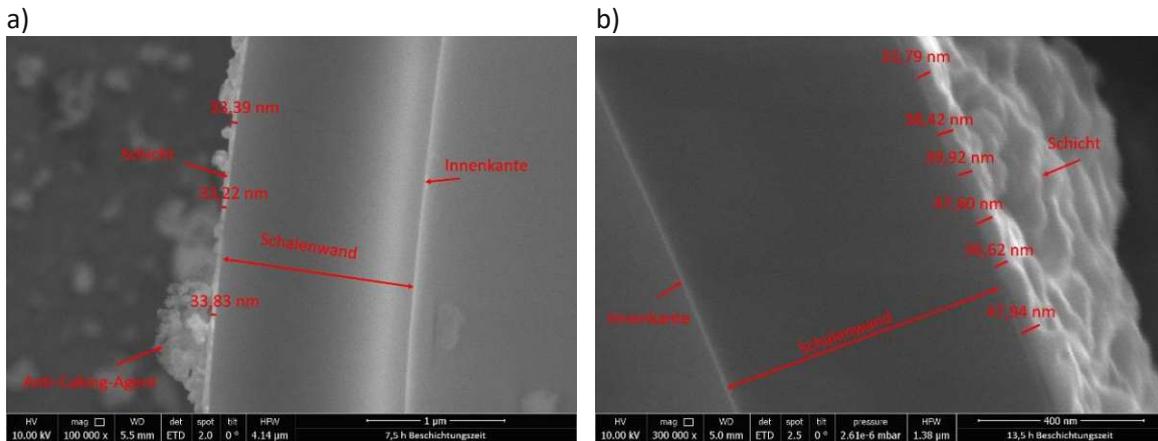
einer Charge. Durch die schwächeren Schläge, bedingt durch den geringeren Hub der Schale, erfolgt die Durchmischung weniger optimal.

Die gravimetrischen Messungen, die nur Aufschluss über die mittlere Schichtdicke geben, stimmen ebenfalls sehr gut mit den optischen Auswertungen sowie der Berechnung überein.



**Abbildung 115** a) Linearer Anstieg der Schichtdicke bei Erhöhen der Beschichtungszeit; Kippwinkel 28°  
 b) 9,5 h beschichtete MHGs, Agglomerationen brechen während dem Beschichten auf; Füllvolumen jeweils 1 Liter

Auch wenn in der Schale nach einer Beschichtungszeit von 9,5 h bereits makroskopische Agglomerationen zu sehen sind (**Abbildung 115b**), sind in allen genannten Messmethoden keine wesentlichen Gradienten der Schichtdicken innerhalb der Probe zu erkennen. Es liegt also der Schluss nahe, dass die Brocken während der Beschichtung immer wieder aufbrechen und dadurch dennoch eine ausreichende Durchmischung stattfindet.



**Abbildung 116** Querschnitt von unterschiedlichen Cu-Schichtdicken im SEM  
 Beschichtungszeiten: a) 7,5 h; b) 13,5 h

Da die Schichtdicken bei der 28°-Serie, zumindest bei langen Beschichtungszeiten bereits gut mit dem SEM aufgelöst werden können (> 20 nm), eröffnet sich die Möglichkeit, diese im Querschnitt zu

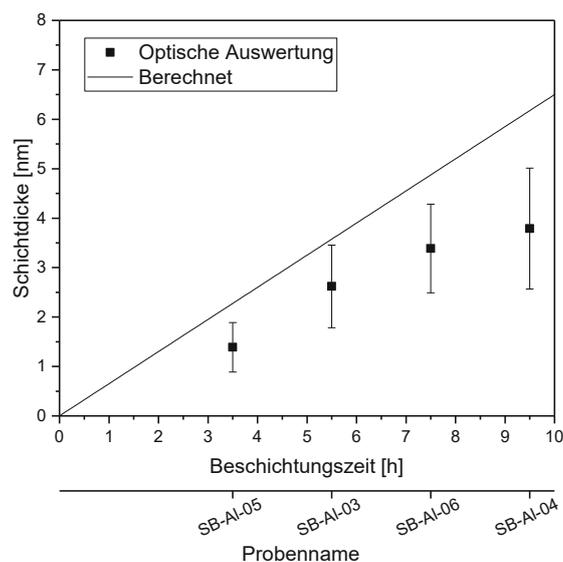
betrachten und eine weitere direkte Referenz komplementär zu den bisherigen Messmethoden zu erhalten. In der **Abbildung 116a** und **b** sind jeweils die Querschnitte der 7,5 h und 13,5 h beschichteten Probe abgebildet. Die Schichtdicken belaufen sich nach Auswertung von mehreren Aufnahmen auf  $33,48 \pm 5$  nm beziehungsweise  $54,4 \pm 9,7$  nm. Die Homogenität stimmt mit etwa 10 bis 20 % Abweichung zum Mittelwert gut mit der optischen Auswertung überein.

## 6.5. Aluminiumschichten auf Glaskugeln

Im Vergleich zu Kupfer bietet Aluminium in Bezug auf den Einkaufspreis ähnlich günstige Konditionen, jedoch einen etwas geringeren Sputteryield. Mit der relativ geringen Dichte von  $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$  gestaltet sich die gravimetrische Schichtdickenbestimmung von Aluminium schwierig und ist mit einem entsprechend großen Fehler behaftet. Speziell bei den Vorversuchen mit den S38 Glaskugeln war nur eine ungenaue Waage zugänglich. Bei einem Liter Substrat mit einer Schichtdicke von 10 nm wird eine Gewichtszunahme von etwa 5 g erwartet. Dies würde bei einem Messfehler von  $\pm 1$  g eine Schichtdickenabweichung von etwa 2 nm ergeben. Speziell bei geringeren Schichtdicken oder Substratmengen fällt der Fehler in der gravimetrischen Berechnung der Schichtdicke entsprechend höher aus.

Aufgrund der hohen Absorption von Aluminium würden bei optischen Messungen bereits bei einer Schichtdicke von 10 nm (gesamt 20 nm aufgrund der allseitigen Beschichtung) nur noch 5 % der einfallenden Lichtintensität transmittieren (siehe Abschnitt 3.2 **Abbildung 19**). Speziell bei dem frühen Aufbau des Mikroskops ohne Kollimator und mit Milchglas tritt die Sättigung, wie auch schon bei den Kupferbeschichtungen, früher ein, als physikalisch erklärbar.

Bei der maximalen Leistung der 4"-Quellen von 900 W ergibt sich eine maximale Beschichtungszeit von etwa 21,38 h bevor die Erosionszone ihre maximal zulässige Tiefe erreicht hat. Die maximale Schichtdicke wird bei etwa 26 nm bei einem Liter S38 MHGs mit einem Neigungswinkel von  $28^\circ$  erwartet. Die Beschichtungsraten belaufen sich auf 1,0 nm/s, 0,71 nm/s und 0,4 nm/s für jeweils  $28^\circ$ ,  $35^\circ$  und  $45^\circ$  Neigungswinkel der SuperBowl.



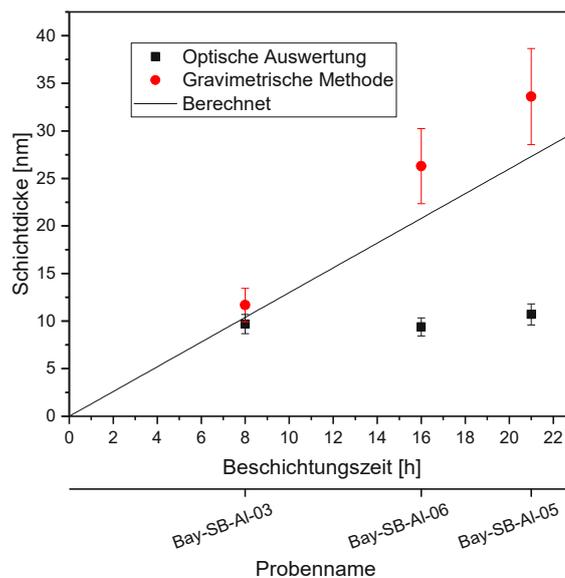
**Abbildung 117** Auswertung der mit aluminium-beschichteten MHGs, Füllvolumen jeweils 1 Liter

Wird die Beschichtungszeit von einem Liter S38 MHGs systematisch gesteigert, erhöht sich die Schichtdicke linear mit der Zeit, wie in **Abbildung 117** gezeigt. Der Kippwinkel hat bei diesen Experimenten  $45^\circ$  betragen. Bei diesem Wert wird die beste Durchmischung erwartet, was durch die relativ geringen Fehlerbalken der optischen Auswertung auch bestätigt wird. Generell liegt aufgrund des optischen Aufbaus mit Milchglas, wie eingangs in diesem Kapitel erwähnt, ein geringfügig falscher Wert deshalb eine verfrühte Sättigung der Schichtdicke vor. Bei einer Beschichtungszeit von 7,5 und 9,5 h ändert sich somit der Schichtdickenwert nicht mehr signifikant.

Für die Universität Bayreuth wurden in einer Kooperation drei unterschiedliche Typen an Glaskugeln mit Aluminium beschichtet, welche im Folgenden beschrieben werden.

### 6.5.1. Aluminiumbeschichtung auf S38HS

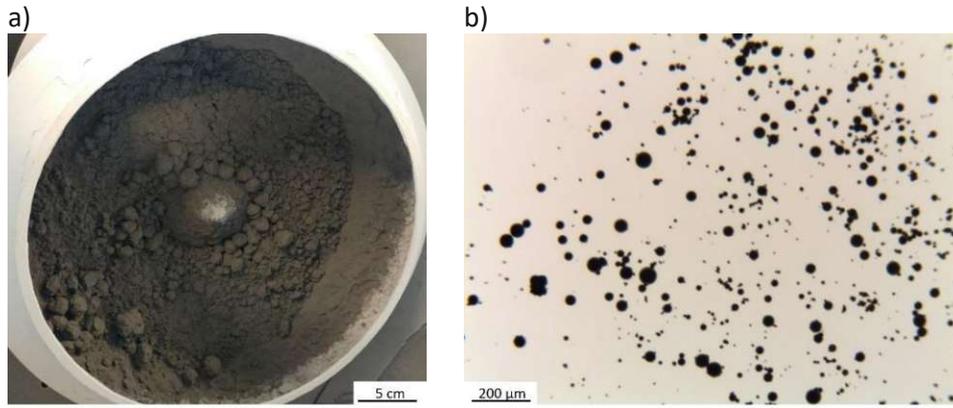
Die Beschichtungszeiten wurden vorab auf 8 h, 16 h und 21 h bei einem Volumen von einem Liter und einem Neigungswinkel von  $35^\circ$  festgelegt, um die Beschichtungszeiten möglichst gering zu halten. Die Schichtdicken werden bei 10,5 nm, 21,1 nm und 27 nm erwartet. Die Berechnungen aus dem theoretischen Modell stimmen annähernd mit den gravimetrischen Messungen überein (**Abbildung 118**).



**Abbildung 118** Ansteigende Al-Schichtdicken auf S38HS MHGs unterschiedlich ausgewertet, Füllvolumen 1 Liter

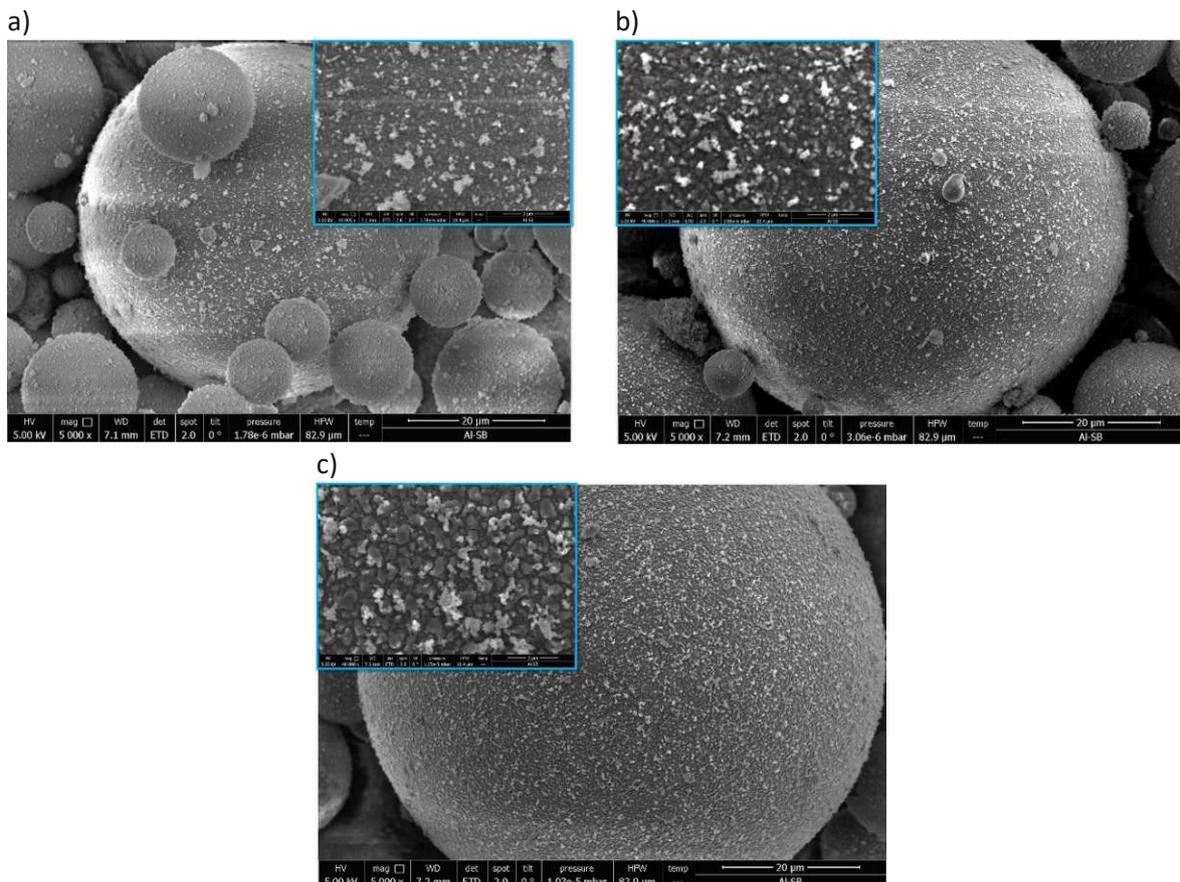
Die optischen Messungen sind aufgrund der hohen Schichtdicke bereits in Sättigung und liefern daher wenig vertrauenswürdige Ergebnisse. Lediglich bei einer Schichtdicke von 10 nm zeigen sich sowohl optisch, gravimetrisch und theoretisch berechnete konsistente Ergebnisse. Auf die Schichtdickenbestimmung mittels EDX und Querschnitt wurde verzichtet, da eine Abschätzung der Schichtdicke mittels Theoriemodell und gravimetrischer Methode als ausreichend erachtet wird.

Trotz leichter Verklumpung (**Abbildung 119a**) kann unter dem Mikroskop kein signifikanter Gradient bei der Schichtdicke einzelner Kugeln festgestellt werden, wobei die gravimetrisch ermittelte Schichtdicke von 11,7 nm sich bereits in der Transmissionssättigung befindet. Die Agglomerationen unterscheiden sich in ihrer Größe und Form nicht wesentlich von denen der Kupferbeschichtung. Da bei der Kupferbeschichtung keine gravierenden Schichtdickenunterschiede festgestellt wurden, wird hier auch von ähnlich homogenen Schichtdickenverteilungen innerhalb einer Charge ausgegangen.



**Abbildung 119** a) Bild der Schale nach der Beschichtung (8 h Beschichtungszeit, Al-Beschichtung)  
 b) Beschichtete Glaskugeln unter dem Durchlichtmikroskop, kein optisch erkennbarer Gradient

In den Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop der unbeschichteten MHGs sind die glatten Stellen zwischen dem Anti-Cacking-Agent (zu sehen in **Abbildung 95c**) durch die Beschichtung mit einer körnigen Struktur überzogen (**Abbildung 120a - c**). Neben der homogenen Beschichtung ist bei zunehmender Schichtdicke auch ein Anwachsen der Korngröße zu sehen. Die Übersichtsbilder sind hierbei bei 5k-facher Vergrößerung und die Oberflächen im Detail jeweils im Inset mit 40k-facher Vergrößerung aufgenommen worden.



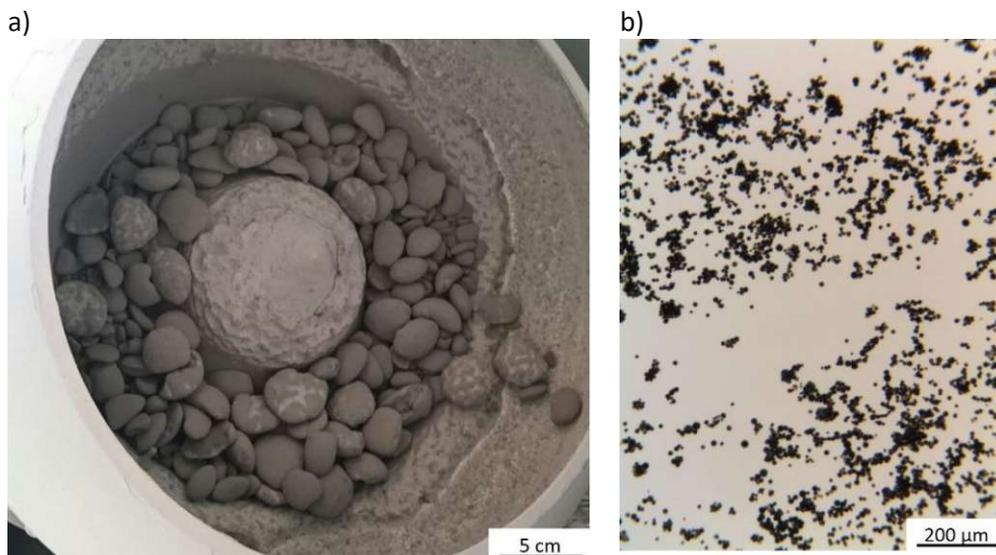
**Abbildung 120** a) 8 h Al S38HS – Übersicht; Inset: Detail-Aufnahme der Oberfläche  
 b) 16 h Al S38HS – Übersicht; Inset: Detail-Aufnahme der Oberfläche  
 c) 21 h Al S38HS – Übersicht; Inset: Detail-Aufnahme der Oberfläche

## 6.5.2. Al-Beschichtung auf iM16K-ZF

Bereits bei der Substratcharakterisierung, im Speziellen bei der Ermittlung der Pulvergrößenverteilung, hat sich gezeigt, dass die Abwesenheit des Anti-Caking-Agents zu makroskopischen Agglomerationen führt. Um den Einfluss auf die Beschichtung abschätzen zu können, wurde ein Vorversuch mit willkürlich bestimmten 5,5 h Beschichtungszeit durchgeführt, bevor die eigentliche Beschichtungsserie gestartet wurde. Die Substratmenge hat bei allen Experimenten 1 Liter betragen und der Kippwinkel wurde, wie schon bei der Beschichtung der S38HS MHGs, auf 35° fixiert.

Während der Beschichtung war durch die Sichtfenster zu beobachten, dass die anfänglich stark agglomerierten Körner durch die fortwährenden Schläge aufbrechen. Sobald die typische leichte Graufärbung auftrat, also bereits etwas Aluminium abgeschieden wurde, steigert sich die Rieselfreudigkeit. Je dicker und damit auch metallischer die Schicht wird, umso mehr sinkt das Rieselvermögen wieder. Das Fehlen des Anti-Caking-Agents sowie die kleine Kugelgröße und geringe Reindichte zeigen also deutlich die Grenzen des gesamten Beschichtungsmechanismus auf.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass bei dem Vorversuch eine Aufbereitung des Pulvers durch Sieben erfolgte. Das locker aufgerüttelte Pulver wurde über das Volumen eingemessen, wodurch nur etwa 0,6 l Substrat statt dem geplanten Liter beschichtet wurden. Die Schichtdicke fällt deshalb mit 13 nm statt der geplanten 8 nm entsprechend höher aus. Im Vorversuch zeigen sich relativ stabile Agglomerationen mit etwa 2 cm Durchmesser (**Abbildung 121a**). Zum Lösen der Brocken wurden diese durch ein Sieb mit 100 µm Maschenweite gesiebt, um eine Beschädigung der MHGs zu verhindern. Anschließend wurden diese im Mikroskop vermessen.

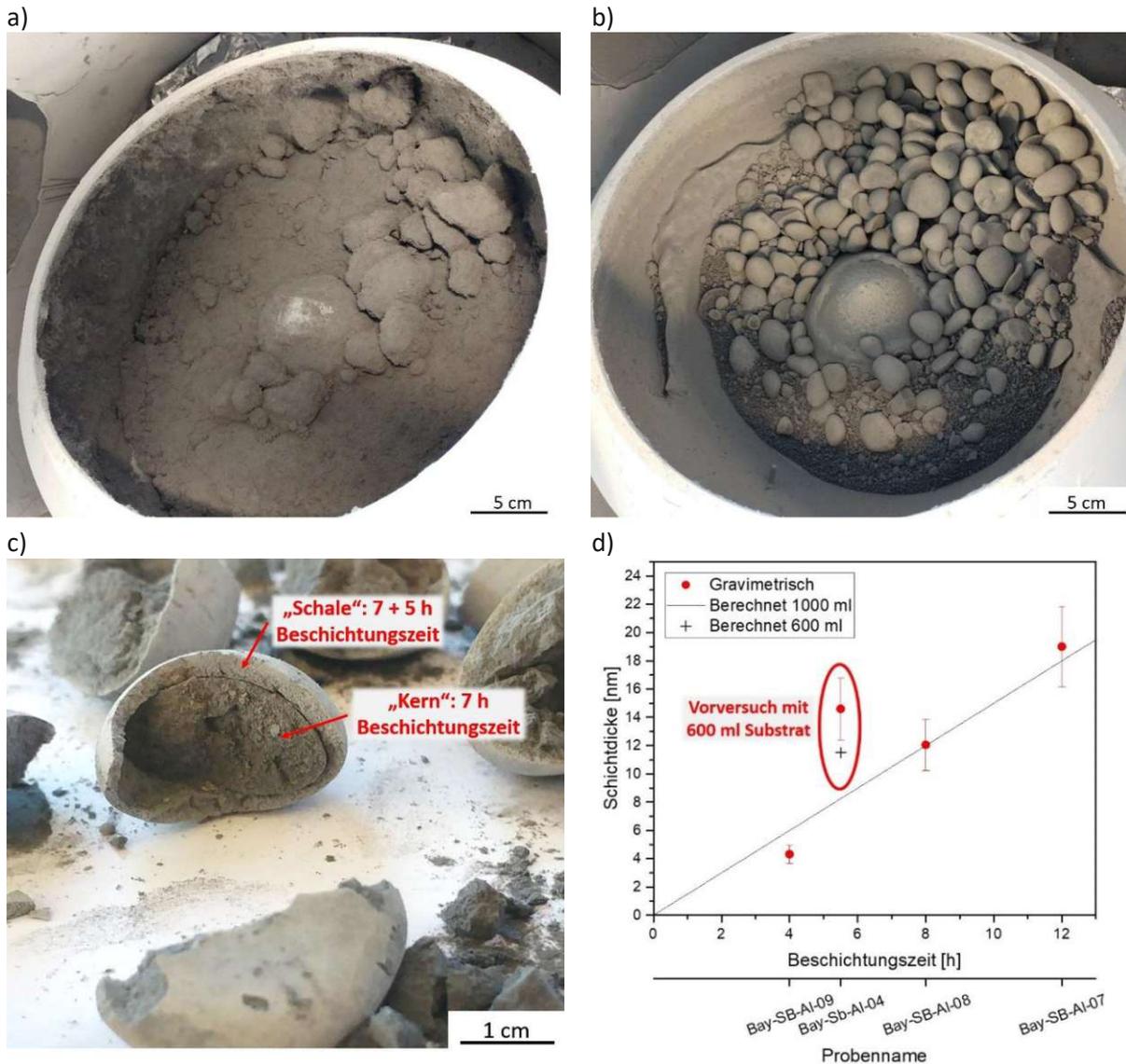


**Abbildung 121** a) Makroskopische Brocken nach der Beschichtung  
b) 5,5h Al-beschichtete iM16K-ZF (0,5 Liter); Probenname: Bay-SB-Al-04

Durch die mikroskopischen Agglomerationen, die weiterhin vorhanden sind (**Abbildung 121b**), lässt sich die Schichtdicke nicht zuverlässig bestimmen. Die mit DiamondView gefundenen und ausgewerteten Cluster bestehen meist aus mehreren Einzelobjekten. Einerseits wird bei der Auswertung trotz Subtraktion eines Randes ein nicht unerheblicher Teil des Substrates zur Evaluierung der Schichtdicken verwendet, andererseits werden nicht ausschließlich die annähernd planparallelen Flächen berücksichtigt. Die sich dadurch ergebende Schichtdicke für den Vorversuch liegt bei etwa 4 nm und

kann, verglichen mit dem Theoriemodell und der gravimetrischen Bestimmung, als falsch angenommen werden. Die optische Ermittlung der Schichtdicke kann bei den iM16K-ZF MHGs deshalb nicht ohne erheblichem Mehraufwand angewendet werden.

Um die Agglomeration zumindest für eine Beschichtung gering zu halten, wurden für die eigentliche Versuchsserie Beschichtungszeiten von 4, 8 und 12 h gewählt. Zusätzlich wurde das Substrat immer eingewogen, um jeweils einen Liter zu beschichten und nicht, wie bei dem Vorversuch, eine geringere Menge.

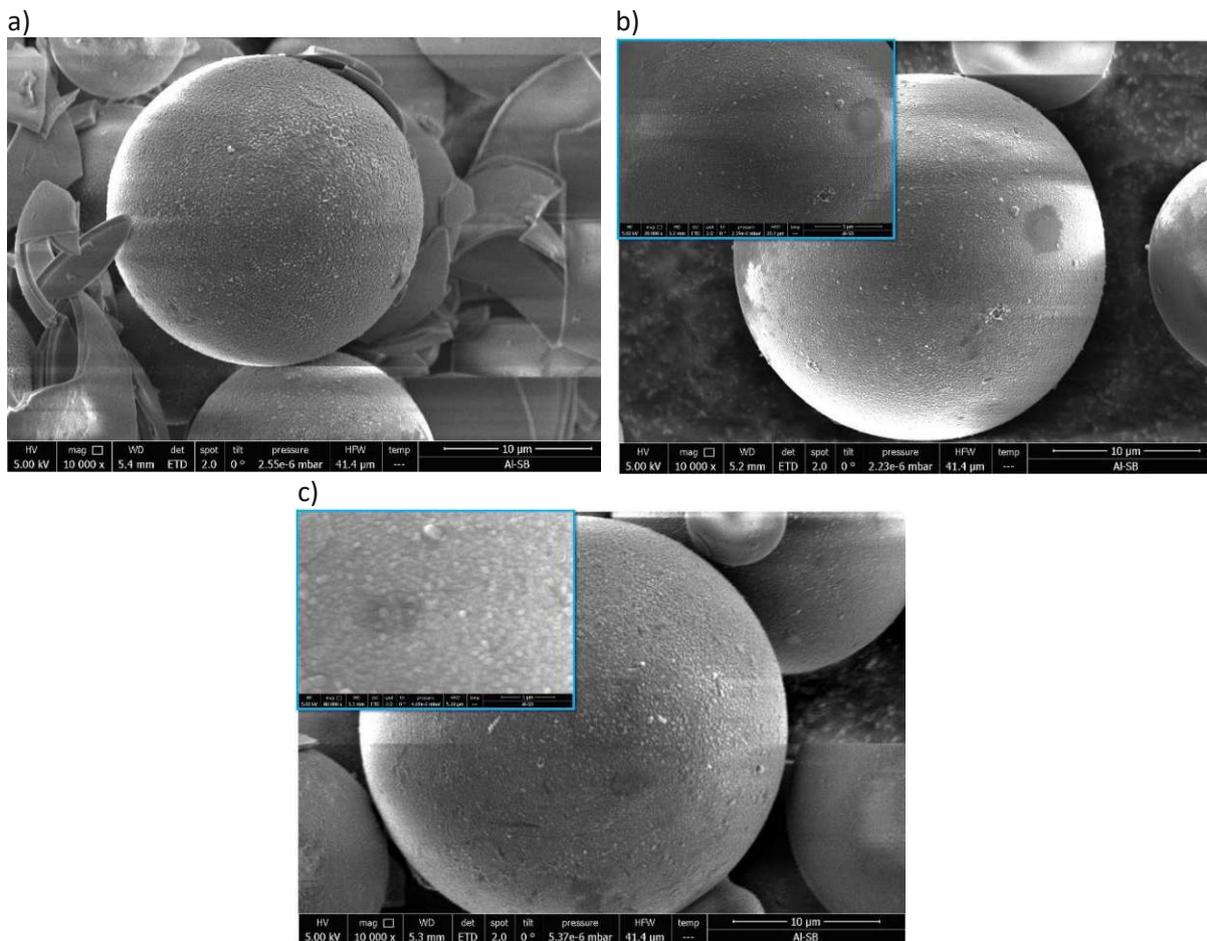


**Abbildung 122** a) Beschichtungsversuch von iM16K-ZF; 4h Beschichtungszeit, Füllvolumen 1 Liter  
 b) Beschichtungsversuch von iM16K-ZF; 12h Beschichtungszeit; Agglomerationen ca. 2 cm Ø  
 c) Aufgebrochene Agglomeration; Schale/Kern-Struktur deutlich sichtbar  
 d) Ansteigende Schichtdicke mit zunehmender Beschichtungszeit

Im Experiment mit 4 h Beschichtungszeit zeigt sich, dass die Agglomerationen bei weitem noch nicht so fortgeschritten sind (**Abbildung 122a**). Es beginnen sich einige wenige makroskopische Körner zu formen, jedoch sind diese sehr instabil und die scheinbar glatte Oberfläche wie in **Abbildung 122b** ist noch nicht geformt.

Im 12 h Beschichtungsversuch (der längste der iM16K-ZF Versuchsreihe) wurde nach 7 h pausiert und am nächsten Tag für weitere 5 h beschichtet (ohne Belüftung und Auflockerung des Pulvers durch Sieben). Die Pause und die damit verbundene Abkühlung scheint die bis dahin geformten Agglomerationen zu verfestigen und formt augenscheinliche Verklumpungen mit Durchmessern bis zu etwa 2 cm (**Abbildung 122b**). Auch am Schalenrand bilden sich gut haftende Schichten aus MHGs mit einer Dicke von bis zu 5 mm aus. Beim zweiten Beschichtungszyklus nach der Pause haftet zusätzliches Pulver an den Körnern, wie es die Kern/Schalen-Struktur aus **Abbildung 122c** vermuten lässt.

Im 8 h-Beschichtungsversuch wurden keine signifikanten Unterschiede zum 12 h-Versuch im Bezug auf die Verklumpung festgestellt. Die Kern/Schalen-Struktur kann hier nicht beobachtet werden.



**Abbildung 123** a) 4 h Al iM16K-ZF – Übersicht;

b) 8 h Al iM16K-ZF – Übersicht; Inset: Detailaufnahme der Oberfläche

c) 12 h Al iM16K-ZF – Übersicht; Inset: Detailaufnahme der Oberfläche

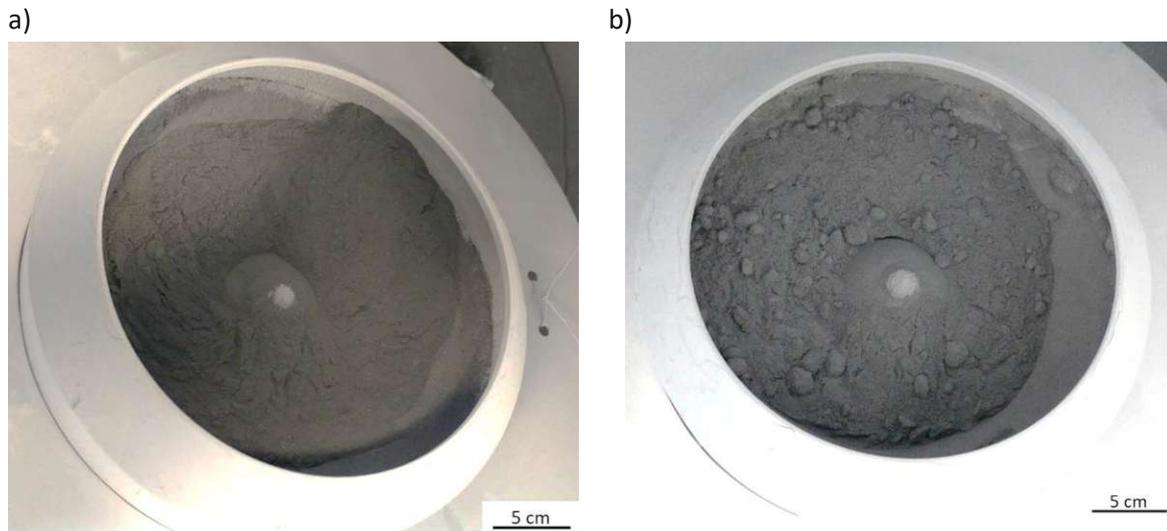
Die Auswertung kann, wie eingangs erwähnt, nicht optisch durchgeführt werden. Die gravimetrische Methode passt jedoch gut mit den Daten der theoretischen Berechnung der Schichtdicke zusammen. Auch für den Vorversuch mit 600 ml und 5,5 h Beschichtungszeit ergibt sich ein konsistentes Bild. Die Schichtdickenauswertung zeigt, dass offenbar ab einer Schichtdicke von etwa 10 nm bei den iM16K-ZF MHGs massive Agglomeration auftritt. Sollte die so entstandene Qualität der Schicht für diverse Anwendungen ein Problem darstellen, könnte der Neigungswinkel der Schale noch erhöht und damit ein härterer Schlag ausgeübt werden. Auch die Schlagfrequenz kann erhöht werden, um die Agglomeration stärker zu unterdrücken.

Bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist die systematische Vergrößerung der Körner (wie bei S38HS Substrat) nicht zu beobachten. Generell scheint die Oberfläche trotz massiver Verklumpung homogen beschichtet zu sein (**Abbildung 123a – c**).

### 6.5.3. Aluminiumbeschichtung auf Typ-S Vollglaskugeln

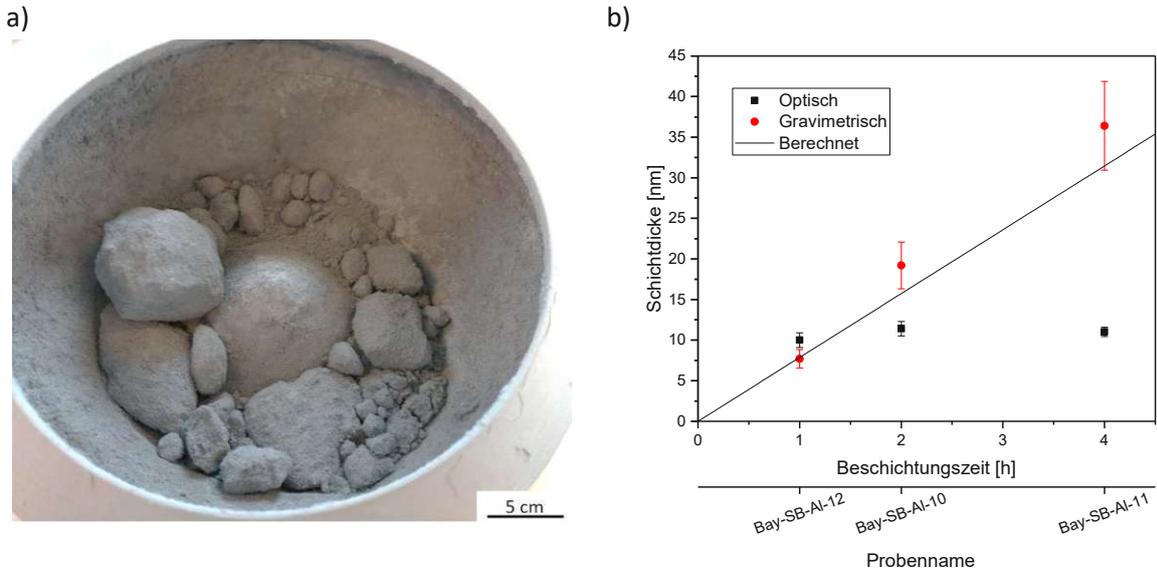
Mit dem Typ-S Substrat wird die Serie von Aluminium-Beschichtungen auf Glaskugeln vervollständigt. Es handelt sich dabei um das einzige Substrat das als Vollkugel ausgeführt wurde. Die zur Verfügung stehende Substratmenge war hier leider sehr begrenzt, weshalb auf die mittlere Schalengeometrie gewechselt und pro Durchlauf nur 100 ml Substrat beschichtet wurde.

Um Schichtdicken in ähnlichen Größenordnungen abzuschneiden wie die bisherigen Aluminiumschichten, wurde die Beschichtungszeit auf 1 h, 2 h und 4 h fixiert, was einer theoretischen Schichtdicke von 7,6 nm, 19,2 nm und 36,3 nm entspricht. Bei Beschichtungen mit einer Dauer von einer und zwei Stunden sind kaum Verklumpungen zu erkennen (**Abbildung 124a + b**).



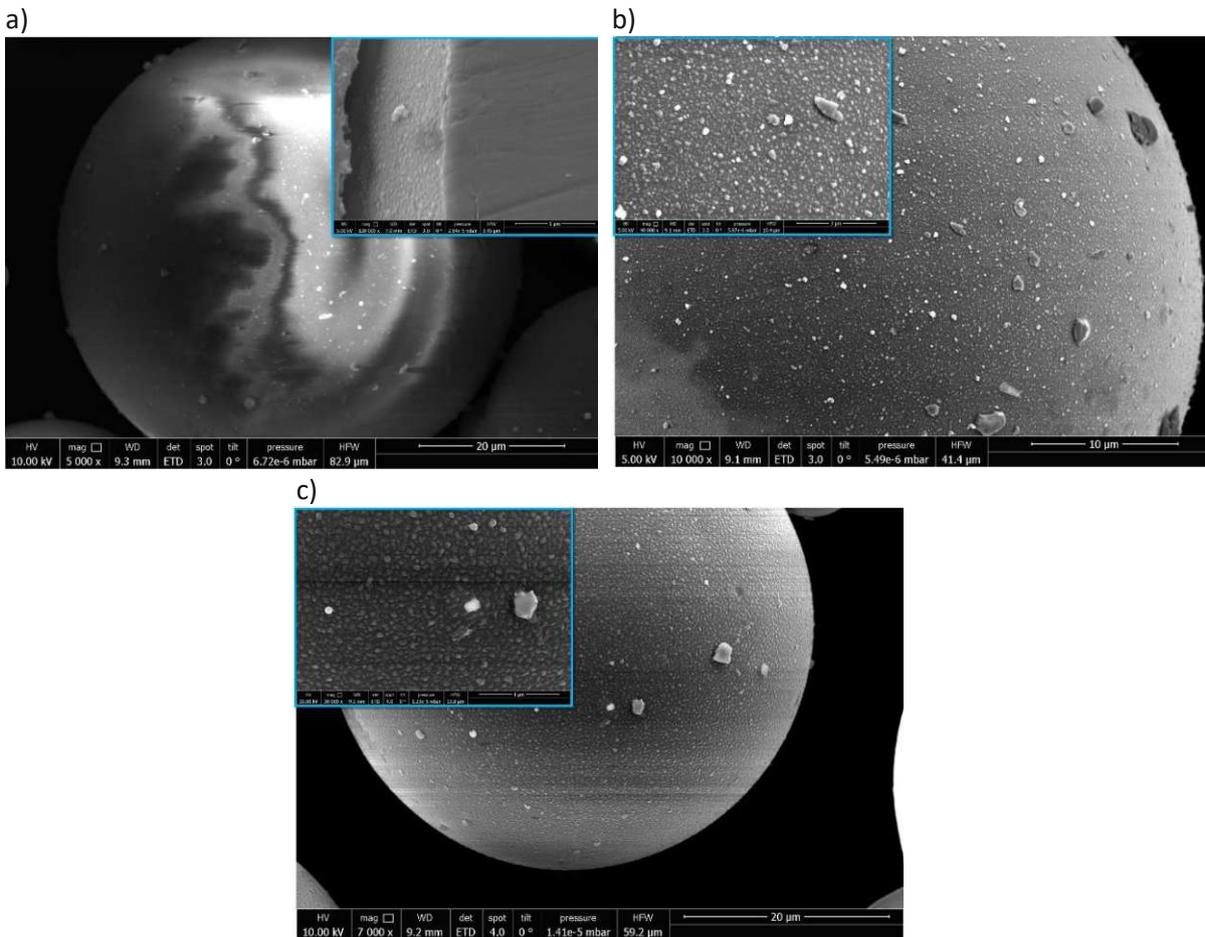
**Abbildung 124** a) Beschichtungsversuch Typ-S; 1 h; kaum Agglomeration; Füllvolumen 100 ml  
b) Beschichtungsversuch Typ-S; 2 h; wenig Agglomeration; Füllvolumen 100 ml

Anders ist es bei einer Probe mit 4 h Beschichtungszeit zu beobachten. Hier treten wieder makroskopische Verklumpungen auf (**Abbildung 125a**). Über die Gleichmäßigkeit der Beschichtung kann mit dem Lichtmikroskop weiterhin keine Aussage getroffen werden, da die Schichten bereits in der Transmissionssättigung sind (**Abbildung 125b**).



**Abbildung 125** a) Beschichtungsversuch Typ-S; 4 h; fortgeschrittene Agglomeration; Füllvolumen 100 ml  
 b) Auswertung der Beschichtungsversuche mit Typ-S-Substrat

Insgesamt ergibt sich wieder ein sehr konsistentes Bild der Vorberechnung sowie der gravimetrischen Evaluierungsmethode für die Schichtdicke (**Abbildung 125b**).



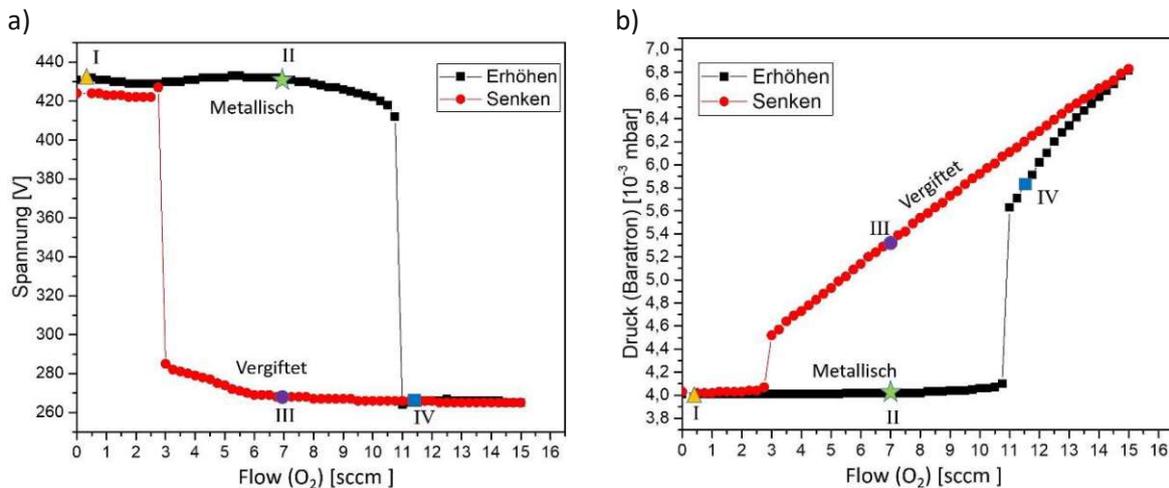
**Abbildung 126** a) 1 h Al TypS – Übersicht; Inset: Detailaufnahme aufgenommen am Querschnitt  
 b) 2 h Al TypS – Übersicht; Inset: Detailaufnahme der Oberfläche  
 c) 4 h Al TypS – Übersicht; Inset: Detailaufnahme der Oberfläche

Bei den SEM Aufnahmen der Typ-S beschichteten Glaskugeln scheint das Anwachsen der Korngröße wieder mit dem Anstieg der Beschichtungsdauer systematisch zu sein (**Abbildung 126 a – c**). Die nur 1 h beschichteten Glaskugeln zeigen eine sehr schlechte Leitfähigkeit, wodurch es zu massiven Aufladungen kommt. Da sich Vollkugeln im Vergleich zu Hohlkugeln nicht einfach brechen lassen, wurde ein Querschliff von eingebetteten Glaskugeln angefertigt. Das Einbettmaterial war hierbei herkömmliches in der Elektronenmikroskopie übliches Kalteinbettmittel (CEM 9000) der Firma „Cloeren Technology“. Der Querschliff der Probe (**Inset Abbildung 126a**) wurde zusätzlich mit 4 nm Gold-Palladium beschichtet. Die Oberfläche ist im Schliff ebenfalls zu erkennen. Für ein Ausmessen der Schichtdicke ist die Schliffkante zu unsauber und die Schicht zu dünn. Allgemein ist jedoch eine sehr gleichmäßig beschichtete Oberfläche zu beobachten. Auch hier scheint die Verklumpung nicht massiv zu stören, und wenn doch, zumindest in einem nicht erkennbaren Ausmaß. Trotz homogener Beschichtung kann hier keine Aussage über die gleichmäßige Schichtdickenverteilung innerhalb des total beschichteten Volumens getroffen werden.

## 6.6. Aluminiumoxidschichten

Um die Möglichkeit der reaktiven Schichtabscheidung zu testen, wurden Aluminiumoxidschichten hergestellt. Die so gewonnen Erkenntnisse im Hinblick auf Sauerstofffluss und Beschichtungsraten dienen auch als Vorversuche für die Beschichtung von pulverförmigen Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Akkus, vorgestellt in Abschnitt 6.6.1.2.

Um Aluminiumoxid abzuscheiden, wurde Aluminium reaktiv gesputtert und für die Effizienzsteigerung der Abscheideraten der Bodenflansch um 90° rotiert. Quelle A ist somit frontal auf die mittlere Schale ausgerichtet. Für die Wahl des richtigen Arbeitspunktes wurde eine Hysteresekurve aufgenommen indem bei konstanter Leistung von 900 W und Argondruck von 0,4 Pa der Reaktivgasanteil schrittweise um 0,25 sccm pro Minute erhöht wurde.



**Abbildung 127** a) Hysterese beim reaktiven Sputtern von Al; Spannung in Abhängigkeit des O<sub>2</sub>-Flusses  
b) Hysterese beim reaktiven Sputtern von Al; Druck in der Kammer in Abhängigkeit des O<sub>2</sub>-Flusses

In **Abbildung 127a** und **b** sind jeweils die Spannung und der Totaldruck im Rezipienten in Abhängigkeit des Gasflusses abgebildet. Es ist zu erkennen, dass der Wechsel vom metallischen in den vergifteten Modus bei 11 sccm erfolgt und umgekehrt bei etwa 3 sccm O<sub>2</sub>-Fluss. Die Raten, bestimmt am

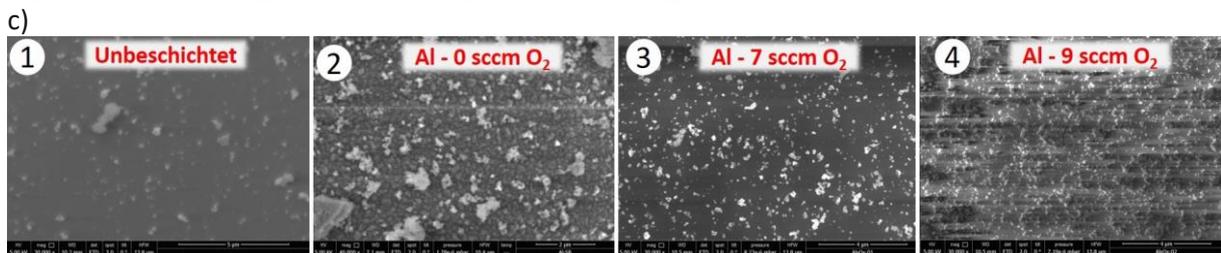
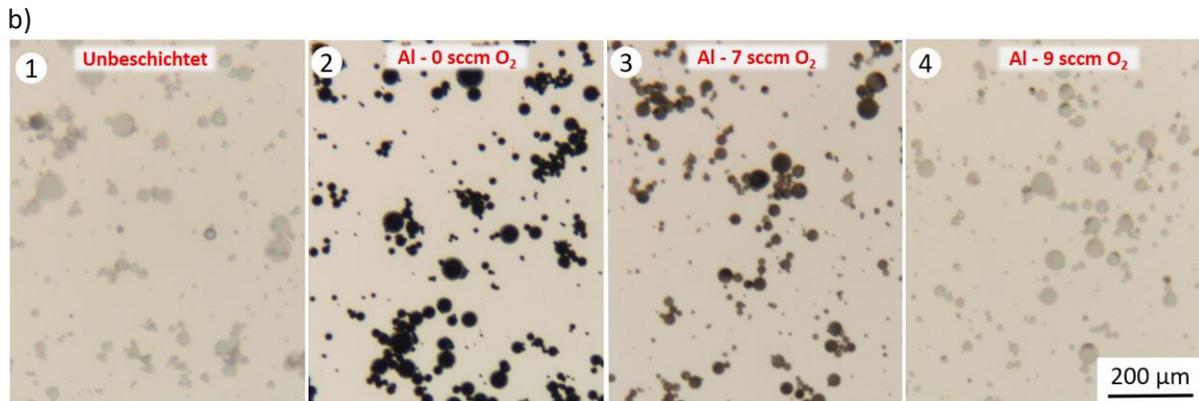
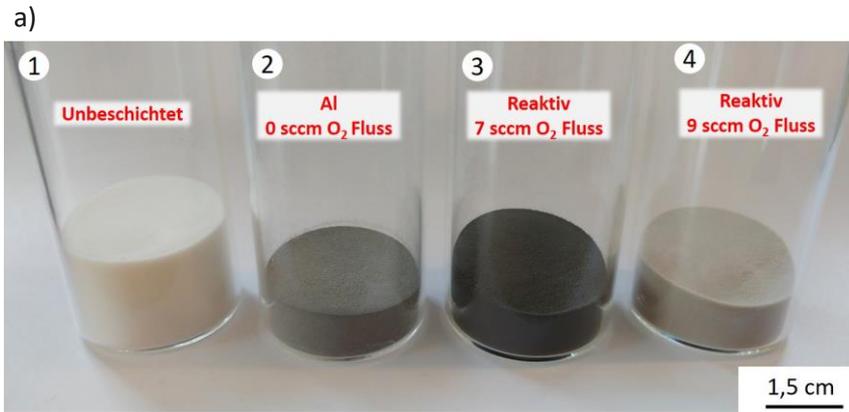
planen Substrat in der ruhenden Schale, zeigen im metallischen Modus (Bereich II) beinahe konstante Ergebnisse von etwa  $R_{Al-Metall} = 0,763 \pm 0,09$  nm/s, welche verglichen zur reinen Al-Rate ( $R_{Al} = 0,53 \pm 0,02$  nm/s abgeschieden in Bereich I) geringfügig höher ist. Das wiederum kann mit der unterschiedlichen Schichtstruktur erklärt werden. Es wurde ebenfalls versucht im vergifteten Modus (Bereich III und IV) eine Rate zu bestimmen. Da diese aber so gering ist, dass selbst bei einer Beschichtungszeit von 30 Minuten am Profilometer keine Schichtdicke gemessen werden konnte, diese also kleiner als 50 nm sein muss, ist die Rate jedenfalls so gering, dass sie für eine Pulverbeschichtung nicht in Frage kommt.

### 6.6.1.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Mikrohohlglaskugeln

Da es das Ziel ist, stöchiometrisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abzuscheiden, soll in Vorversuchen der Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffpartialdrücke überprüft werden. Hierfür wurde reines Aluminium (0 sccm O<sub>2</sub>) sowie Schichten bei 7 und 9 sccm O<sub>2</sub>-Fluss abgeschieden. Bei 10 sccm konnte kein stabiler Arbeitspunkt erreicht werden. Das Target ist nach etwa 10 – 15 Minuten in den vergifteten Modus gewechselt, was wiederum eine sehr geringe Rate zur Folge hat. In **Abbildung 128a** sind S38 MHGs in unterschiedlichen Beschichtungsstadien abgebildet. Das unbeschichtete Granulat ist augenscheinlich weiß. Das rein metallisch abgeschiedene Aluminium zeigt ebenfalls die bereits bekannte graue Färbung. Interessant sind jedoch die zwei reaktiven Beschichtungen wobei die bei 7 sccm beschichtete Probe in grauer bis schwarzer Erscheinung auftritt. Dies wiederum lässt auf nicht stöchiometrisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schließen. Bei weiterer Erhöhung auf 9 sccm ändert das ursprünglich weiße Granulat die Farbe kaum. Da auch reines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver in weißer keramiküblicher Farbe auftritt, lässt sich rein optisch stöchiometrisches Aluminiumoxid vermuten. Im Lichtmikroskop erkennt man ebenfalls unterschiedliche Absorptionsvermögen (**Abbildung 128b**), was sich mit den makroskopischen Beobachtungen der Farben deckt. Die unbeschichteten Sphären (1) haben hier das gleiche Transmissionsvermögen, wie das mit 9 sccm reaktiv beschichtete Substrat (4). Reines Aluminium (2) und reaktiv abgeschiedenes Aluminium (7 sccm) unterscheiden sich ebenfalls in der Transmission.

Auf den Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (**Abbildung 128c**) unterscheidet sich nur die Oberflächenstruktur der mit metallischem Aluminium beschichteten Probe (3). Die unbeschichtete (1) sowie mit Aluminiumoxid beschichteten Proben (3+4) zeigen keine erkennbaren Strukturunterschiede auf den Flächen zwischen dem Anti-Caking-Agent. Generell wurden die Proben mit einer nichtleitenden Oberfläche mit einer AuPd-Schicht in der SEM-Probenvorbereitung versehen. Die mit 9 sccm O<sub>2</sub>-Fluss beschichtete Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe (4) zeigt trotzdem massive Aufladungen, obwohl sie sich theoretisch nicht von den unbeschichteten MHGs unterscheiden sollte, da diese aus Borsilikatglas, mit den Hauptbestandteilen SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bestehen (Siehe Abschnitt 6.2.1.2; **Abbildung 95d**).

Da die Massenzunahme bei 3,5 h Beschichtungszeit auf 21 g MHGs (100 ml) bei etwa 0,7 g erwartet wird, ist die Ungenauigkeit der gravimetrischen Messung bzw. der prozentuale Fehler entsprechend hoch. Die tatsächlich gemessene Masse der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht beträgt  $0,6 \pm 0,05$  g (7 sccm) und  $0,4 \pm 0,05$  g (9 sccm) was Schichtdicken von  $8,02 \pm 1,2$  nm beziehungsweise  $5,3 \pm 0,8$  nm ergibt. Die mit dem Beschichtungszeitrechner angepeilten 10 nm bei 3,5 h Beschichtungszeit können in der Praxis aufgrund des vergleichsweise hohen Fehlers bei geringen Massenzunahmen aber nicht nachgewiesen werden. Als Vorversuch ist das Ergebnis jedoch hinreichend befriedigend, vor allem aufgrund der Transparenz der Proben.



**Abbildung 128** a) Beschichtung von MHGs mit Aluminium bei unterschiedlichem O<sub>2</sub>-Fluss  
b) Unterschiedlich reaktiv beschichtete MHGs im Lichtmikroskop  
c) Unterschiedlich reaktiv beschichtete MHGs im Rasterelektronenmikroskop

### 6.6.1.2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Kathodenmaterial

Der initiale Anstoß für diese Experimente stammt vom Autor dieser Dissertation und wurde in Kooperation mit dem „Austrian Institute of Technology“ (AIT), bei dem mit Lithium-Ionen-Zellen auf Pulverbasis experimentiert wird, weiter ausgearbeitet. Die Folgeexperimente zur tatsächlichen Verwendbarkeit und Leistungsfähigkeit des beschichteten Kathodenmaterials werden daher auch am AIT durchgeführt und können nicht im Rahmen dieser Dissertation behandelt werden.

Wie aus den Vorversuchen bekannt, wurde ein optimaler O<sub>2</sub>-Fluss von 9 sccm gewählt. Dieser wurde graduell innerhalb der ersten Minute von 7 sccm auf 9 sccm erhöht, da das Plasma mit dem Shutter interferiert und sich bei 9 sccm und geschlossenem Shutter kein stabiler Arbeitspunkt erreichen lässt.

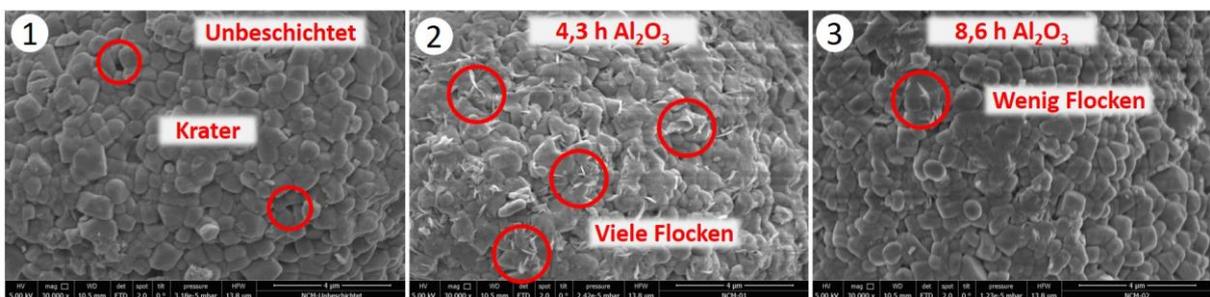
Beim ersten Beschichtungsversuch des NCM-Pulvers wurde eine Beschichtungszeit von 4,3 Stunden veranschlagt. Mit dem Theoriemodell, vorgestellt im Abschnitt 3.5., würde dies einer Schichtdicke

von 5 nm entsprechen. Die gravimetrische Messung nach der Beschichtung hat nur einen Massezuwachs von 0,45 g ergeben und entspricht einer Schichtdicke von 2,7 nm. Wie auch schon bei den Vorversuchen diskutiert, kann aufgrund der äußerst geringen Massezunahme ein Messfehler nicht ausgeschlossen werden. Für detaillierte Angaben zur Schichtdicke wären Untersuchungen am Transmissions-elektronenmikroskop notwendig.

Die Beschichtungszeit wurde im Anschluss verdoppelt und beträgt insgesamt 8,6 h bei gleichen Einstellungen des O<sub>2</sub>-Flusses. Der Mechanismus zur Beschichtung hat während der Beschichtung nach 5,6 h einen Totschaden erlitten. Die Anlage musste belüftet und gewartet werden. Ein Austausch des Getriebes und eine anschließende Wiederinbetriebnahme war notwendig. Die restlichen 3 h wurden nach der Wartung beschichtet. Durch die Belüftung während der Beschichtung sowie die zwischenzeitliche Lagerung des Pulvers an Atmosphäre kann eine oxidreichere Zwischenschicht nicht ausgeschlossen werden. Die Gewichtszunahme des Pulvers beträgt insgesamt 1,4 g, was wiederum einer berechneten Schichtdicke von 8,5 nm entspricht.

Wie aus den Vorversuchen mit Glaskugeln bereits gezeigt, wird keine optische Veränderung der Oberfläche erwartet. In den Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen (**Abbildung 129**) sind im Vergleich von unbeschichteten Körnern (**1**) zu den 4,3 h beschichteten Körnern (**2**) jedoch flockenartige Strukturen zu erkennen. Wird das NCM-Pulver insgesamt 8,6 h beschichtet (**3**) scheint diese Flockendichte jedoch wieder abzunehmen. Tatsächlich muss es sich dabei allerdings um keinen topographischen Effekt handeln, sondern es kann auch ein Kanteneffekt im SEM sein.

Über die benötigte gleichmäßige Beschichtung lässt sich mit den verfügbaren Methoden keine Aussage treffen. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit würde nur bedingt Aufschluss geben, da die ursprünglich leitfähigen NCM-Partikel zwar mit einem Isolator beschichtet werden, jedoch viele Krater in der Oberfläche haben (**Abbildung 129 - 1**), welche beim Sputtern erfahrungsgemäß nicht oder nur schlecht beschichtet werden.



**Abbildung 129** Unterschiedlich lang beschichtetes NCM-Pulver im SEM  
a) Unbeschichtet; b) 4,3 h beschichtet; c) 8,6 h beschichtet

## 6.7. Titanschichten auf Mg-PSZ Partikeln

Titan wird als typische Haftvermittlerschicht in vielen industriellen Anwendungen verwendet. Folglich erscheint es logisch, auch Partikel, die in Stähle eingebettet werden, für die Ausbildung einer gut haftenden Grenzfläche ebenfalls mit Titan zu beschichten.

Das bereits vorgestellte unbeschichtete Zirkonoxid-Pulver weist in den Versuchen von Stefan Martin [170] Haftungsprobleme in der TRIP-Stahlmatrix auf. Prinzipiell wurde versucht, Titan in Vorversuchen von Herrn Martin bereits als Pulver dem Sinterprozess beizumengen. Jedoch ist es nicht gelungen, das Titan so fein unterzumischen, dass es nur an den Mg-PSZ-Grenzflächen vorhanden war. Deshalb wurden auch keine haftungssteigernden Effekte beobachtet.

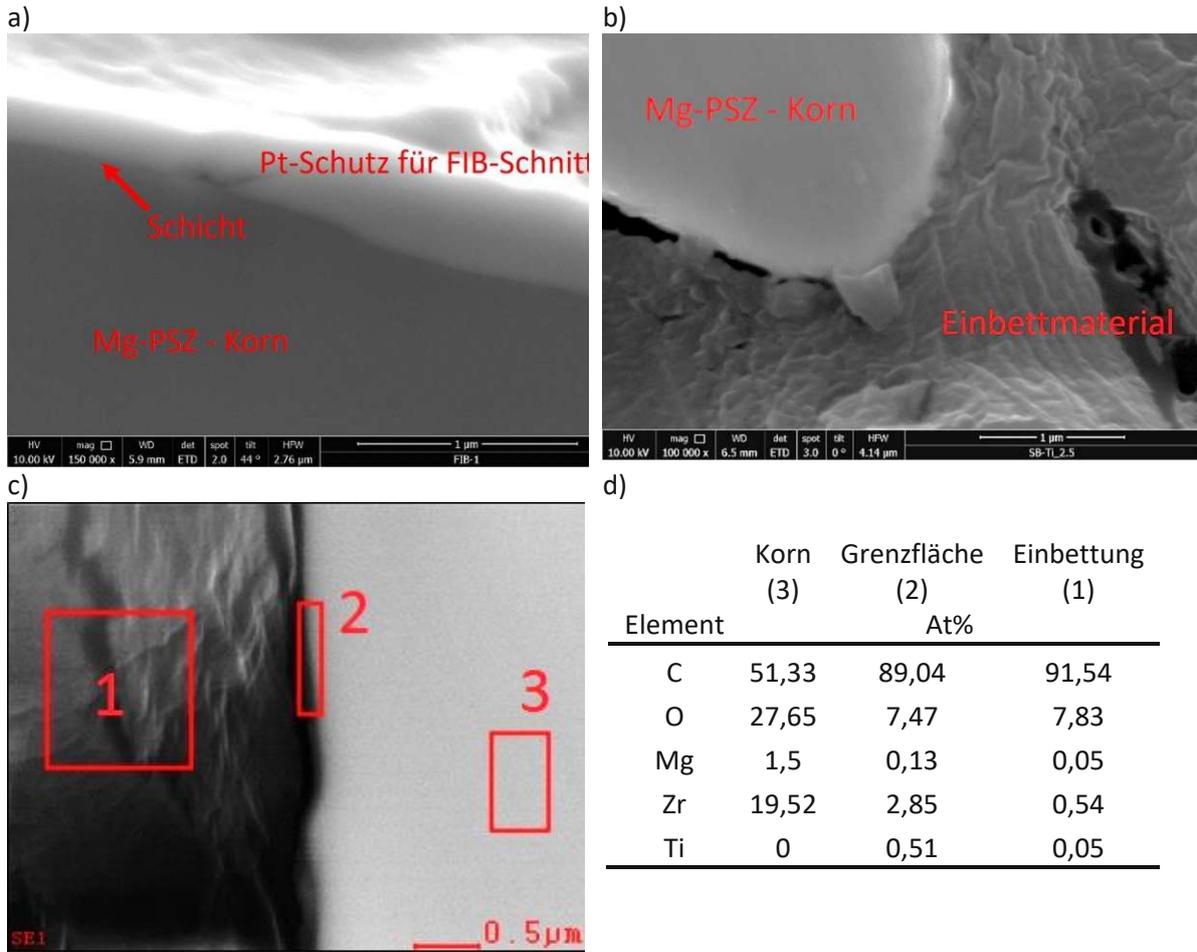
Der Schluss, die Partikel direkt zu beschichten, ist also naheliegend. Hierbei soll Titan als Haftvermittlerschicht auf die Mg-PSZ-Partikel aufgebracht werden. Die auf Erfahrungswerten basierende Anforderung der Schichtdicke von minimal 20 nm und maximal 50 nm wurde als Richtwert verwendet.

Um die Beschichtungszeit so kurz wie möglich zu halten, wurde mit einer maximal möglichen Leistung von 700 W pro Quelle gearbeitet (Angabe laut Hersteller siehe Abschnitt 5.2.3). Da zusätzlich der Sputteryield von Ti im Vergleich zu Cu bei gleicher Leistung geringer ist (Verhältnis 0,4), ist auch die Rate entsprechend geringer. Aufgrund der Partikelgröße und Form ergibt sich eine im Vergleich zu den Glaskugeln größere Oberfläche (Mg-PSZ: 0,26 m<sup>2</sup>/ml, MHG: 0,18 m<sup>2</sup>/ml), was ebenfalls die Beschichtungszeit verlängert. Als Kompromiss wurde pro Charge die Menge auf einen halben Liter reduziert.

Der Kippwinkel des Schlagmechanismus wurde anfänglich auf 28° eingestellt um die Rate zu maximieren. Durch die hohe Dichte des Granulates war die Haftreibung jedoch zu groß. Die Schale ist nicht mehr abgerutscht, es wurden dadurch keine Schläge mehr ausgeführt und die gleichmäßige Beschichtung war somit nicht gewährleistet. Aus den Vorversuchen hat sich ein Kippwinkel von 35° unter Verwendung eines leicht kugelkalottenförmigen Tellers als optimal herausgestellt. Die Ratenbestimmung auf planen Substraten hat eine Beschichtungsrate von etwa 0,9 nm/s ergeben. Aus der Berechnung mit dem Theoriemodell folgt eine Beschichtungsrate von 1 nm pro 46 Minuten. Bei einer Beschichtungszeit von 16 h ergibt sich folglich eine Schichtdicke von 20,5 nm.

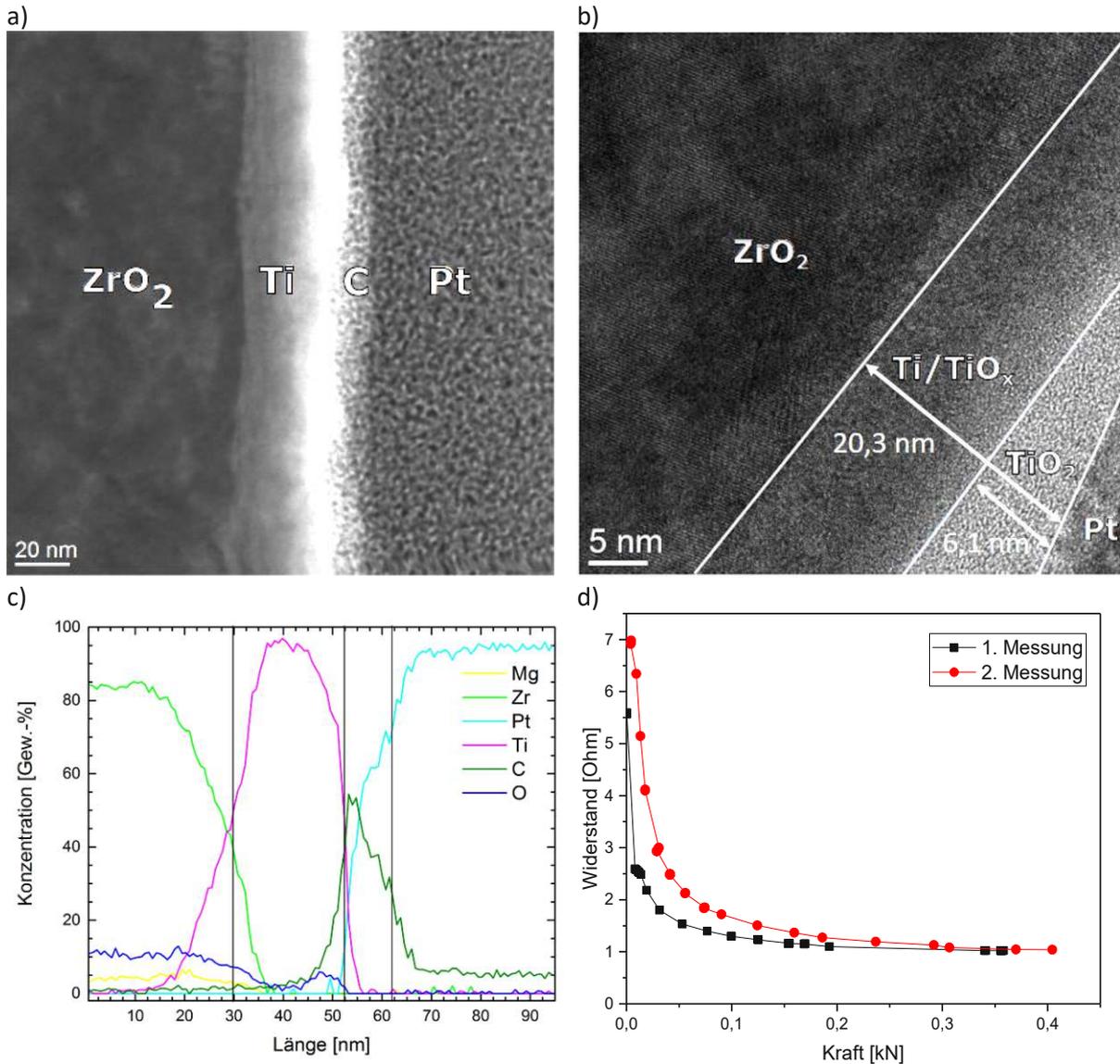
Während der Beschichtung haben sich die Teflonhülsen, die als Schutz der Schrauben des Drehtellers dienen, gelöst. Das Gewinde der Schrauben hat also direkt auf die Aluminiumschale geschlagen und dadurch erheblichen Abrieb verursacht. Die Schicht konnte deshalb nicht direkt gravimetrisch über die Massezunahme der Schale bestimmt werden. Über die Targeterosion und bekannte Verteilung des Materials (Abschnitt 3.4.2) wurde jedoch eine Gewichtszunahme von 13,68 g abgeschätzt, was wiederum einer Schichtdicke von etwa 23 nm entspricht.

Weiters wurde erfolglos versucht, die Schichtdicke am Querschliff im Rasterelektronenmikroskop an der TU Wien festzustellen. FIB-Schnitte am beschichteten Korn haben ebenfalls keine Schicht gezeigt (**Abbildung 130a**). Am Schliff ist die Schicht vermutlich aufgrund ihrer geringen Dicke bei der Präparation an der Oberfläche ausgebrochen und daher nicht sichtbar (**Abbildung 130b**). Die EDX-Messungen an der Grenzfläche zeigen dennoch einen geringen Titangehalt (**Abbildung 130c und d**), welcher vermutlich mit der Eindringtiefe des Elektronenstrahls zusammenhängt und von der unversehrten Ti-Schicht unter der Schlieffläche stammt.



**Abbildung 130** a) FIB-Schnitt auf einem mit Ti beschichteten Mg-PSZ-Korn  
 b) Querschliff der eingebetteten Probe; Schicht nicht eindeutig sichtbar  
 c) EDX-Messbereiche am Schliff  
 d) EDX-Ergebnisse am Schliff

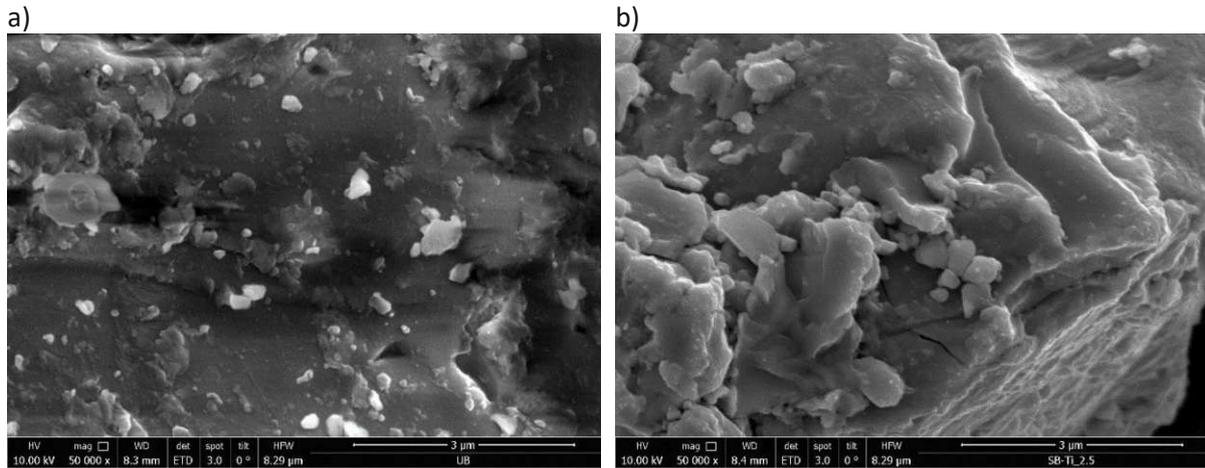
Auf den TEM-Aufnahmen (aufgenommen von Frau Penther an der TU Bergakademie Freiberg [174]) vom Querschnitt der Schicht ist der Aufbau sehr kontrastreich zu erkennen (**Abbildung 131a**). Von links nach rechts ist in der Aufnahme das Substrat, die Titanschicht, eine dünne Kohlenstoff Schutzschicht (heller Bereich) sowie die Platinschutzschicht zu erkennen. Aus den High-Resolution-TEM-Aufnahmen (**Abbildung 131b**) kann eine Ti-Schicht von etwa 20,3 nm Dicke erkannt und gemessen werden, wovon die obersten Bereiche amorph sind und somit auf eine Oxidation hinweisen. Zusätzlich kann aus dem Linescan (**Abbildung 131c**) zudem die Schichtdicke ermittelt werden und im amorphen Bereich kann ebenfalls ein erhöhter Sauerstoffanteil gemessen werden.



**Abbildung 131** a) TEM-Bild, Schichten v. l. n. r.: Mg-PSZ-Substrat, Ti-Schicht, C- und Pt-Schutzschicht [174]  
 b) HR-TEM-Bild, Schichten v. l. n. r.: Mg-PSZ-Substrat, Ti-TiO<sub>x</sub>-Schicht, Pt-Schutzschicht [174]  
 c) STEM-EDX-Linescan entlang des Schichtsystems [174]  
 d) Leitfähigkeitsmessung mit 5 ml des mit 20 nm Ti-beschichteten Pulvers

Die Leitfähigkeitsmessungen an jeweils mit 5 ml des unbeschichteten Pulvers und dem Vorversuch (4 nm) zeigen einen unendlich hohen Widerstand, also keinen Kontakt der Elektroden. Wird das beschichtete Pulver (20 nm) vermessen, zeigt sich ein relativ geringer Sättigungswiderstand von etwa 1 Ω (**Abbildung 131d**). Dies lässt auf eine homogene, geschlossene, leitfähige Schicht auf der gesamten Pulverprobe schließen, bei der die Oberflächenoxidschicht entsprechend dünn ausfällt. Wird die Messung erneut bei der gleichen Probe, jedoch frisch eingefüllt durchgeführt, ergibt sich ein geringfügig höherer Widerstandsverlauf in Abhängigkeit der Kraft bei gleichem Sättigungswiderstand. Erklärbar scheint dies damit, dass der Ausgangszustand des Pulvers maßgeblich für den Verlauf verantwortlich ist, aber leider immer geringfügig anders ist. Die Abweichung entspricht der in der Arbeit von Böhm ermittelten [175].

Aus einem Vergleich der SEM-Aufnahmen von unbeschichteten zu beschichteten Körnern (**Abbildung 132a+b**) zeigen sich im Fall der beschichteten Körner abgerundete Kanten als Indikator für eine gleichmäßige Schicht.



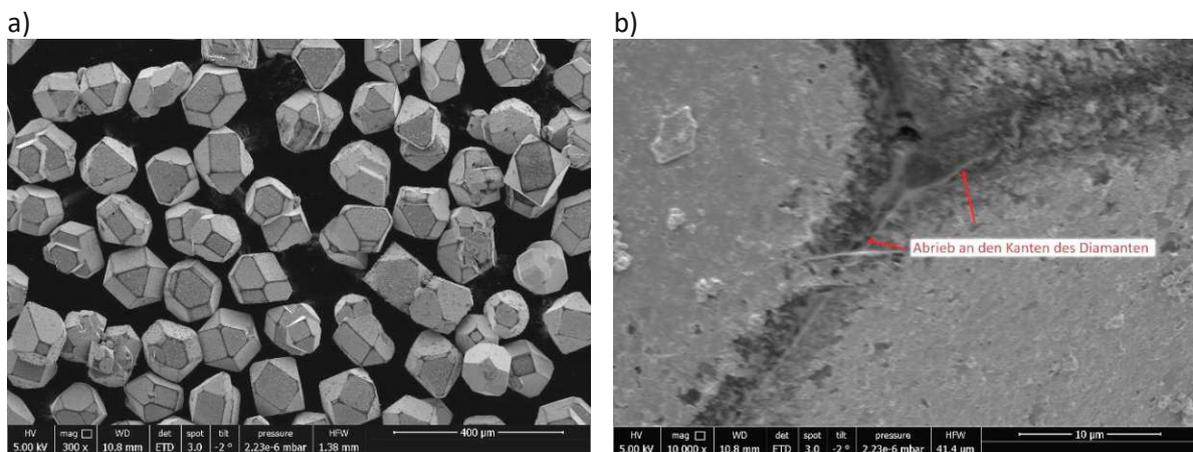
**Abbildung 132** a) Unbeschichtetes Mg-PSZ-Korn  
 b) Beschichtetes Mg-PSZ-Korn (Schichtdicke: 20 nm)

## 6.8. Beschichtungen auf Diamanten D126

### 6.8.1. Kupferschicht

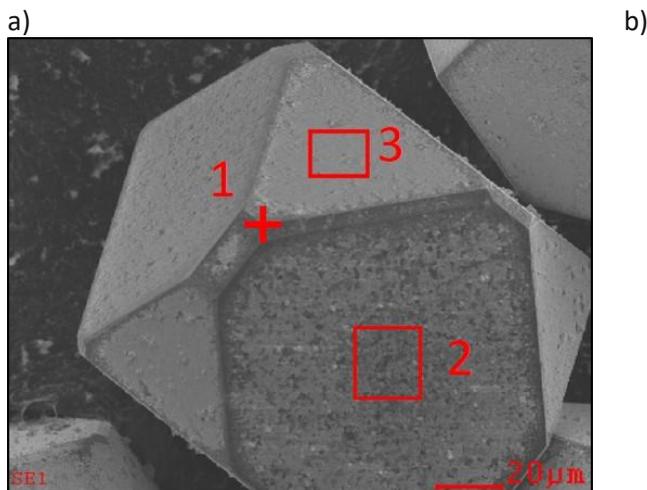
Als Vorversuch für die Beschichtung von Diamanten (D126) wurde wie üblich Kupfer abgeschieden. Aufgrund der limitierten verfügbaren Menge an Diamantgranulat wurde in der mittleren Schale eine Menge von 46 ml beschichtet. Bei einer geplanten Schichtdicke von 100 nm (entspricht 2,5 h Beschichtungszeit) wird ein Massezuwachs von etwa 1,3 g erwartet. Wegen der Auflösung der zu diesem Zeitpunkt verwendeten Waage von  $\pm 1$  g stimmt das tatsächlich gemessene Gewicht von 2 g gut mit dem berechneten Erwartungswert überein. Die Schichtdicke, berechnet mit der gravimetrischen Methode, liegt somit bei etwa  $93 \pm 31$  nm.

Aus den Aufnahmen mit dem SEM (**Abbildung 133a**) zeigt sich, dass die Diamanten allseitig homogen beschichtet wurden, die Kanten jedoch abgerieben sind (**Abbildung 133b**). Die Haftung scheint im Fall einer Kupferbeschichtung aufgrund der fehlenden chemischen Verbindung zwischen Kupfer und Diamant nicht ausreichend zu sein. Es formen sich keine Carbide [176]. Zusätzlich erscheinen manche Flächen der Diamanten sehr porös oder schlecht beschichtet.



**Abbildung 133** Mit Kupfer beschichtete Diamanten a) Überblick über homogene Beschichtung  
 b) Abrieb an den Kanten in der Vergrößerung

Die EDX-Messungen an einem Diamanten mit brüchigen Schichten sowie einer abgeriebenen Kante (**Abbildung 134a**) bestätigen die bis jetzt getroffenen Annahmen. Die Messergebnisse wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV aufgenommen, was einer maximalen Eindringtiefe von etwa 100 nm (in Kupfer) entspricht. Die abgeschiedene Schicht wird somit vollständig durchdrungen. Es sollte deshalb bei der Messung an der vollen Schicht noch ein Kohlenstoffanteil sichtbar sein. Aufgrund der Unsicherheit der gravimetrischen Messung von  $93 \pm 31$  nm ist ein C-Peak nur von den dünnen Stellen zu erwarten. Die Messergebnisse, dargestellt in der Tabelle aus **Abbildung 134b**, zeigen am Messpunkt 1, also der abgeriebenen Kante, kaum einen Kupferanteil. Der Messbereich 2 liegt hingegen auf der brüchigen Schicht und zeigt im Vergleich zum Messbereich 3 auf der homogenen Schicht einen wesentlich höheren Kohlenstoffanteil von etwa 200%. Der Grund dafür ist die erhöhte Eindringtiefe des Elektronenstrahls bedingt durch Risse und Poren in der Schicht.



b)

Element at %	Messpunkt		
	1	2	3
C	98,11	84,75	40,41
Cu	1,89	15,25	59,59

**Abbildung 134** a) EDX-Messstellen mit zugehörigem Ergebnis in Tabelle b) bei einer Beschleunigungsspannung von  $U_{acc} = 15$  kV

Um die Schichtdicke neben der gravimetrischen Messung noch mit einer zweiten Methode zu verifizieren, wurde ein FIB-Schnitt durchgeführt (**Abbildung 135a**). Die abgeschiedene Kupferschicht wurde hierbei wie bei FIB-Schnitten üblich, mit einer Platin-Schutzschicht abgedeckt. Die gemessenen Schichtdicken liegen mit  $86,07 \pm 18,11$  nm genau im erwarteten Bereich. Vernachlässigt man die Ausreißer von 111,9 und 50,5 nm, die möglicherweise durch den bereits diskutierten Abrieb zustande kommen, zeigt sich generell auch hier eine sehr homogene Schicht von  $88,5 \pm 1,75$  nm.



b)

Element	At%	$\sigma$
C	87,62	4,85
Cu	10,51	4,70
Ga	0,79	0,06
Pt	1,07	0,21

**Abbildung 135** a) FIB-Querschnitt

b) EDX-Ergebnisse von Messung am Querschnitt

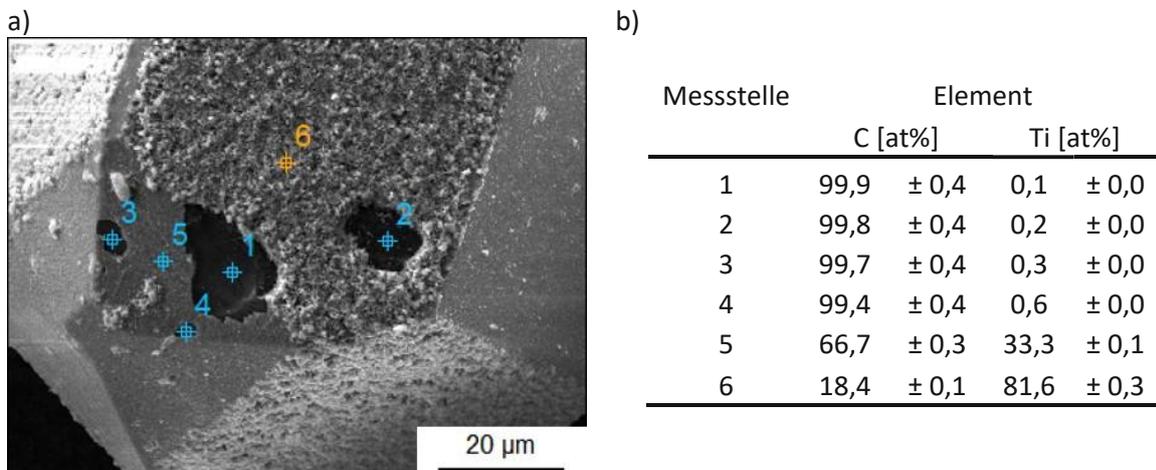
Zusätzlich zu den SEM-Aufnahmen, die die nur schlecht erkennbare Schicht schwer als solche identifizieren lassen, wurde ebenfalls eine EDX-Messung durchgeführt. Aufgrund der Form der Anregungsbirne wird, wie in der Tabelle aus **Abbildung 135a** ersichtlich, neben der Kupferschicht zusätzlich ein beträchtlicher Kohlenstoff-Anteil sowie die Pt-Schutzschicht gemessen. Der Gallium-Anteil stammt von den eingebetteten Ga-Ionen beim Aufbringen der Schutzschicht mit dem fokussierten Ionenstrahl.

## 6.8.2. Haftvermittler für Metallmatritzen

Diamanten sind ein wichtiges Additiv in der Schleifmittelindustrie, im Speziellen für Gesteins- und Betonbohrer. Um für ausreichend Haftung der Diamanten in der meistens eisenhaltigen Matrix zu sorgen, ist die Grenzfläche zwischen Diamant und Matrix von besonderer Relevanz. Bei einer guten Abstimmung der Matrix mit Grenzschicht und Diamant, weisen die Werkzeuge selbstschärfende Eigenschaften, also eine etwa gleich starke Abnutzung der Komponenten, auf. Bei weiterer Abnutzung des Schneidwerkzeuges kommen nach einer gewissen Zeit die frischen, in der Matrix eingebetteten Diamanten zum Vorschein. Zur Haftungssteigerung ist es unbedingt erforderlich, die Graphitisierung der Diamanten zu verhindern, denn Graphit hält aufgrund seiner Lagenstruktur nur sehr schwachen Scherkräften stand.

Neben der Möglichkeit, die Bindung der Diamanten mit der Matrix gezielt durch Zugabe verschiedener Additive zum Sinterprozess zu beeinflussen, besteht auch die Möglichkeit die Diamanten selbst zu beschichten [176].

In der Arbeit von Rommel [177] an der Universität Bayreuth, mit der in späterer Folge auch eine Kooperation erfolgte, wurden Diamanten mithilfe von Laser-Auftragsschweißen in einer NiCrSiFeB-Matrix auf Stahl aufgebracht. Auch hier wurde als wichtigster Aspekt die Grenzfläche zwischen Diamant und Matrix genannt und als Schwachpunkt die Ausbildung einer graphitischen Zwischenphase identifiziert. Das Chrom der Matrix reagiert mit dem gelösten Kohlenstoff und verhindert somit die Carbidsierung an der Diamantoberfläche. Um eben diese Carbidsierung zur Haftsteigerung zu erreichen, wurden beschichtete Diamanten in Folgeexperimenten angedacht.



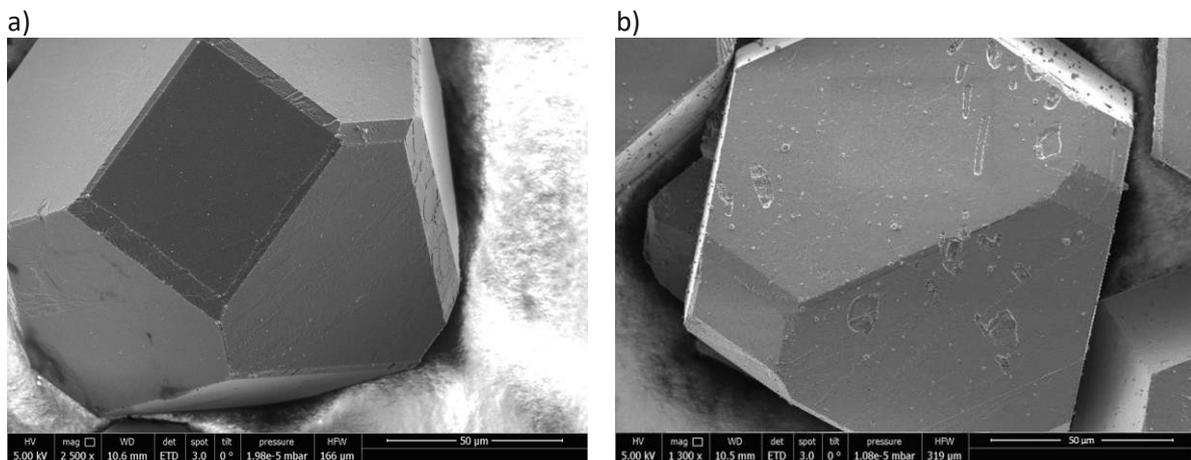
**Abbildung 136** a) Ti-beschichtete Diamanten zur Verfügung gestellt von der Uni Bayreuth (Daniel Rommel)  
 b) Zu den Messstellen aus a) zugehörige EDX-Messungen (15 kV Beschleunigungsspannung)

Die bis jetzt industriell verfügbaren, mit Titan beschichteten Diamanten haben aufgrund der mangelhaften Beschichtung nicht die gewünschten haftsteigernden Effekte. Die zur Verfügung gestellten

Aufnahmen mit dem SEM sowie zugehörige EDX-Messungen sind in **Abbildung 136a** und **b** zu sehen. Über die Art der Beschichtung und die jeweilige Schichtdicke wurden aufgrund von Verschwiegenheitsvereinbarungen keine Angaben gemacht. Üblicherweise werden Diamanten mit dem CVD-Verfahren beschichtet [176]. Die Schicht zeigt im SEM (**Abbildung 136a**) neben kleinen und großen unbeschichteten Stellen (1, 2, 3, 4) auch dünnere Schichtstrukturen (5). Ein guter Teil der Oberfläche weißt auch eine relativ dicke Schicht auf (6). Die optischen Erkenntnisse decken sich gut mit der jeweiligen Zusammensetzung, die wiederum abhängig von der Eindringtiefe des Elektronenstrahls der EDX-Messungen sind (**Abbildung 136b**).

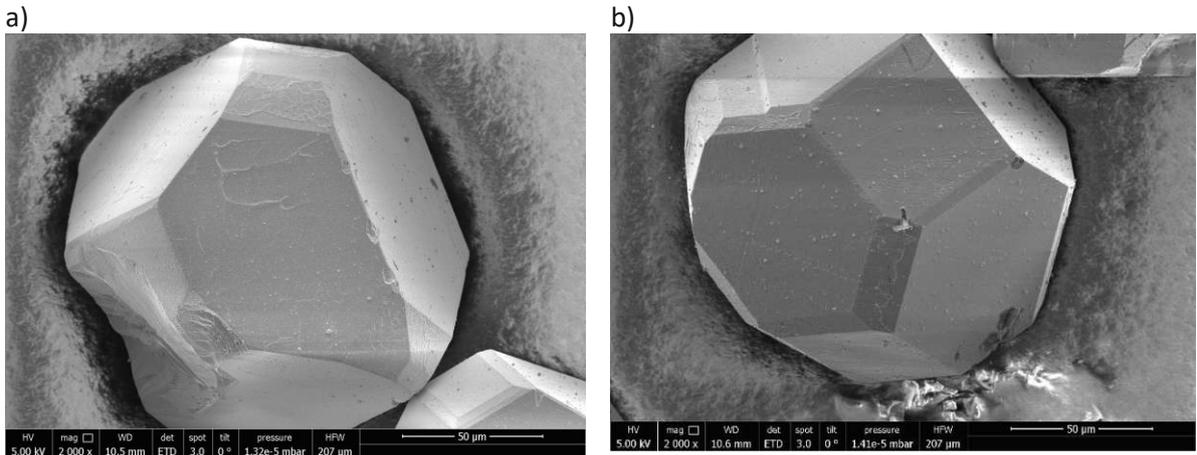
In Zusammenarbeit mit der Universität Bayreuth wurde versucht, den bisher auftretenden Problemen der Graphitisierung sowie der Diamant-Degradierung mit beschichteten Diamanten entgegen zu wirken. Vorab wurde definiert, dass Diamanten mit einer Schichtdicke von etwa 100 nm Ti, Cr, W und Mo beschichtet werden. Für eine Menge von 46 ml pro Charge wurde die mittlere Schale mit jeweils zwei Quellen, bestückt mit dem gewünschten Material, mit den Maximalleistungen beschichtet. Die Leistungen wurden hierbei mit dem in Abschnitt 5.2.3. vorgestellten Diagramm (**Abbildung 64b**) abgeschätzt und belaufen sich neben der Herstellerangabe für Titan mit 700 W auf 800 W für Chrom, 900 W für Wolfram und 850 W für Molybdän.

Die beschichteten Diamanten (**Abbildung 137** und **Abbildung 138** jeweils **a** und **b**) zeigen eine sehr glatte und homogen beschichtete Oberfläche. Auf die Oberflächendefekte, wie zum Beispiel abgesplittete Ecken oder Kratzer auf den Stirnflächen, nimmt die Beschichtung keinen Einfluss. Diese sind weiterhin deutlich zu sehen. Im Vergleich zu den unbeschichteten Diamanten (**Abbildung 101b**) wird auch kaum ein Unterschied festgestellt. Lediglich die Oberfläche neigt zu weniger Aufladungen, was an der dickeren Schicht liegt (100 nm W, Ti, Cr, Mo im Vergleich zu 4 nm AuPd). Die augenscheinlich gute Haftung liegt ebenfalls an den carbid-formenden Eigenschaften der vier abgeschiedenen Metalle [176].



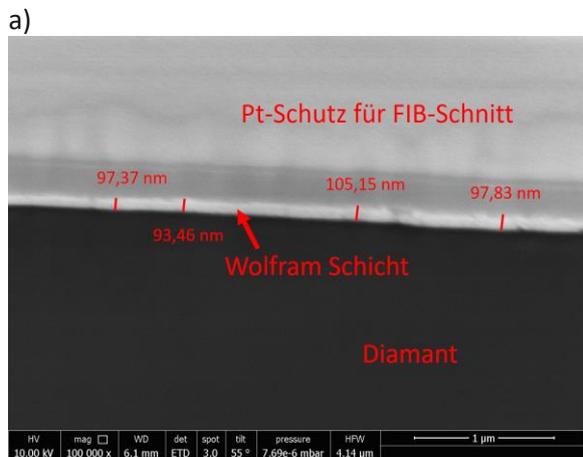
**Abbildung 137** Beschichtete Diamanten mit a) Ti und b) Cr

Wegen der hohen Schichtdicke von 100 nm ist die optische Methode für die Schichtdickenmessung nicht geeignet. Auch die gravimetrische Methode ist, aufgrund des geringen erwarteten Massenzuwachses von etwa 0,8 g für Titan bis 3,5 g für Wolfram und dem Messfehler der verwendeten Waage von  $\pm 1$  g, nur bedingt geeignet. Mit der Feinwaage (Sartorius Type 1801), die ein maximales Gewicht von etwa 110 g bei einer Ungenauigkeit von 0,1 mg wiegen kann, kann aufgrund des Materialverlusts beim Entleeren der Schale durchgängig nur ein Schichtdickenwert von etwa 50 bis 60 nm für alle Proben ermittelt werden. Es kann also als minimale Schichtdicke auf den Diamanten zumindest dieser Wert garantiert werden.



**Abbildung 138** Beschichtete Diamanten mit a) W und b) Mo

Für die tatsächliche Evaluierung der Schichtdicke wurden FIB-Schnitte an allen Proben angefertigt, wobei repräsentativ in **Abbildung 139a** der Schnitt an der Wolframprobe gezeigt wird. Die Homogenität der Schicht ist am Schnitt besonders gut zu erkennen und schwankt bei allen Schichten nur relativ gering um etwa 5 bis 11 % (**Abbildung 139b**). Die Schichtdicke bei Titan war aufgrund des zu geringen Materialkontrasts leider nicht messbar. Zusätzlich musste das Experiment wegen einer Materialermüdung der Achse des Drehtellers unterbrochen werden. Nach der Fehlerbehebung wurde die Beschichtung fortgesetzt. Durch die zwischenzeitliche Belüftung der Anlage ist eine Zwischenschicht aus Titanoxid nicht auszuschließen. Im Schnitt war weder die Titan- noch die Titanoxidschicht klar zu erkennen, wodurch leider keine verlässlichen Messdaten entstanden sind.



b)

Material	Schichtdicke
Ti	nicht messbar
Cr	101.24 ± 11.73
W	98.45 ± 4.22
Mo	76.41 ± 4.87

**Abbildung 139** a) FIB-Schnitt eines mit Wolfram beschichteten Diamanten  
b) An den FIB-Schnitten ermittelte mittleren Schichtdicken

Aus Zeitgründen wurden von Seiten der Uni Bayreuth leider keine Einbettversuche mit den beschichteten Diamanten durchgeführt. Ob eine echte Verbesserung der Haftung mit dieser Beschichtung erzielt werden konnte, kann demnach nicht abgeschätzt werden. Nach einer generellen Eingrenzung des Materials sollte dennoch in einer weiteren Versuchsreihe der Einfluss der Schichtdicke auf die Haftung abgeschätzt werden.

## 6.9. Bismutschicht auf Mikrohohlglaskugeln

Wie bereits in Abschnitt 4.2.2. (Stand der Technik) diskutiert, ist elementares Bismut ( $\text{Bi}^0$ ) im infraroten Bereich lumineszierend und wurde daher als mögliche Beschichtung für MHGs angedacht. Der

Schmelzpunkt von Bi liegt bei 271,3 °C, wobei die Wärmeleitfähigkeit mit 8 W/mK relativ gering ist. Die maximal applizierbare Leistung wird, wie in **Abbildung 64b** beschrieben, mit 200 W abgeschätzt und konservativ bei 150 W betrieben. Trotz der geringen Leistung kommt es am Target bereits bei der Ratenbestimmung, also verhältnismäßig kurzen Beschichtungszeiten ( $t = 10$  min) im Vergleich zur Pulverbeschichtung, zur partiellen Schmelze der Targetoberfläche (**Abbildung 140**). Auch der Kupferblock der Sputterquelle, in den die Magnete eingesetzt sind, kommt zum Vorschein.



**Abbildung 140** Partiiell aufgeschmolzenes Bi-Target

Die Rate wurde bei der mittleren Schale und einem neuen Bi-Target bei einem Neigungswinkel von 35° und einer Leistung von 100 W auf 0,770 nm/s ermittelt. Laut Literatur hat Bismut im Vergleich zu Kupfer den 1,76-fachen Yield und müsste auch dementsprechend eine höhere Rate aufweisen. Die Rate von Cu bei besagter Hardwarekonfiguration und ebenfalls 100 W Leistung beläuft sich auf 0,42 nm/s und stimmt somit nach theoretischer Berechnung der Rate mit Gleichung (63) gut überein.

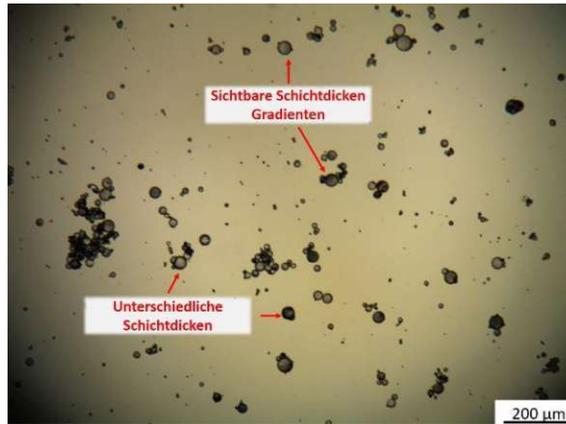
$$R_{Bi} = R_{Cu} \cdot Y_{Cu-Bi} = 0,42 \text{ nm/s} \cdot 1,76 = 0,75 \text{ nm/s} \quad (63)$$

Insgesamt lässt sich jedoch bereits vorab festhalten, dass die erzielbaren Beschichtungsraten aufgrund der sehr limitierten Leistung äußerst gering sind und dadurch für die Pulverbeschichtung nur schlecht geeignet erscheinen.

Bei der geplanten Beschichtungsserie von S38 MHGs mit 100 W Leistung ist bereits beim ersten Versuch mit einer Beschichtungszeit von einer Stunde die Targetoberfläche partiell aufgeschmolzen. Die abgeschiedene Schicht hat laut gravimetrischer Messung eine Schichtdicke von etwa 8,6 nm. Diesem Wert kann jedoch nicht vertraut werden, da das geschmolzene Target teilweise in das Substrat getropft ist, weshalb keine zuverlässige Aussage getroffen werden kann.

Die vorab bestimmte Beschichtungsrate und die vorberechnete Schichtdicke von etwa 2,5 nm kann aufgrund der Übereinstimmung mit der Literatur als korrekt erachtet werden. Auch die mehrfach experimentell bestätigten Berechnungen für die Beschichtung von diversen Materialien auf S38 MHGs würden für die Richtigkeit des Theoriemodells sprechen.

In der optischen Auswertung mit dem Lichtmikroskop zeigen sich sowohl Gradienten in der Schichtdicke auf einzelnen Sphären, als auch massive Helligkeitsunterschiede, was wiederum auf deutlich unterschiedliche Schichtdicken schließen lässt (**Abbildung 141**). In der Auswertung mit Diamond-View ergibt sich eine mittlere Schichtdicke von  $5 \pm 2,8$  nm. Der relativ große Fehler bestätigt die Schichtgradienten sowie die unterschiedlichen Schichtdicken innerhalb der Charge.



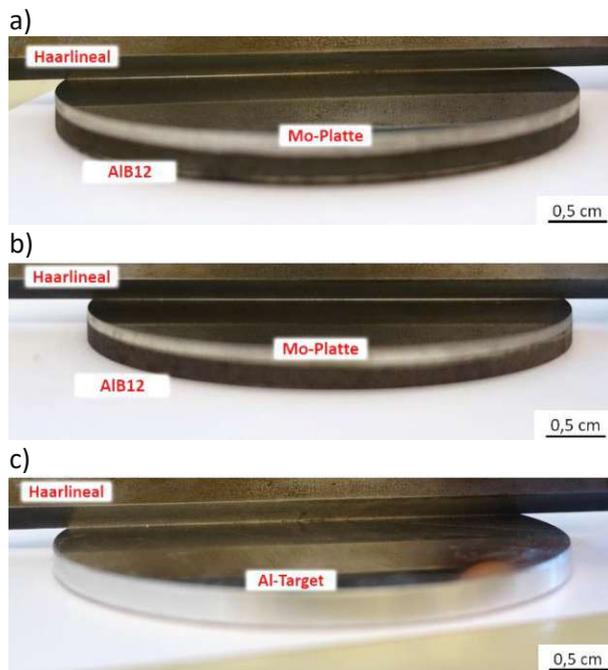
**Abbildung 141** Ungleichmäßige Beschichtung von Bi auf MHGs

Aufgrund der Misserfolge während den Beschichtungen wurden keine weiteren Bi-Schichten abgeschlossen. Für eine effiziente Beschichtung von bis zu einem Liter MHGs sind die Raten zu gering, um relevante Durchsätze zu erzielen.

Die ursprüngliche Idee, infrarot-aktive Schichten abzuschleifen, soll mit der generellen Erhöhung der IR-Reflektivität durch Metallschichten abgedeckt werden.

## 6.10. $\text{AlB}_{12}$ auf Al-Pulver

In Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Chemnitz sollte Aluminiumpulver (Abschnitt 6.2.5.) mit Bor beschichtet werden. Um die Quellen weiterhin im DC-Modus zu betreiben, müssen die Targets leitfähig ausgeführt sein. Wie dem Namen schon zu entnehmen ist, wurde auf 12 Atome Bor ein Aluminiumatom im Target verarbeitet. Die chemische Zusammensetzung beträgt somit 92,3 at % B und 7,7 at % Al. Das Targetmaterial (4 mm  $\text{AlB}_{12}$ ) ist hierbei mit Indium auf eine Mo-Platte (2 mm Dicke) gebondet. Die maximal beaufschlagbare Leistung wurde über die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{AlB}_{12}$  (18 W/mK) mithilfe **Abbildung 64b** auf etwa  $10 \text{ W/cm}^2$  abgeschätzt. Umgerechnet auf die verwendeten 4"-Targets ergibt sich eine theoretisch maximale Leistung von 800 W. Trotz einer maximal angelegten Leistung von 500 W hat sich bereits nach wenigen Minuten in der Erosionszone ein glühender Ring ausgebildet, was darauf schließen lässt, dass die Wärmeleitfähigkeit geringer ist, als angenommen. Es hat sich gezeigt, dass die Mo-Rückplatten der Targets leicht verbogen (**Abbildung 142a** und **b**) sind und die Auflagefläche zwischen Target und gekühlter Quelle nicht ausreicht. Um die Auflagefläche und damit den Wärmeübertrag zu erhöhen, wurde bei den folgenden Experimenten zum Ausgleich der Deformierung ein Kupfernetz zwischen Target und Quelle gelegt. Im Vergleich zu den verbogenen Targets ist in **Abbildung 142c** ein Al-Target mit perfekter Auflagefläche abgebildet, was an dem nicht vorhandenen Lichtspalt zwischen Haarlineal und Target zu erkennen ist.



**Abbildung 142** Gebogene Mo-Platte von AIB<sub>12</sub> a) Target 1 und b) Target 2 im Vergleich zu c) einem herkömmlichen Al-Target

Abhängig von der unterschiedlich geformten, suboptimalen Auflagefläche ergeben sich maximale Leistungen von 300 und 150 W, was wiederum eine gemeinsame Beschichtungsrate von 0,064 nm/s ergibt. Da keine gezielte Schichtdicke gefordert war, wurden die Targets 183 Stunden bis zur vollständigen Erosion des mit 300 W versorgten Targets betrieben. Die auf die Schale abgeschiedene Schicht löst sich ab und formt Flocken im Substrat (**Abbildung 143a**), welche durch Sieben wieder herausgefiltert werden können (**Abbildung 143b**).

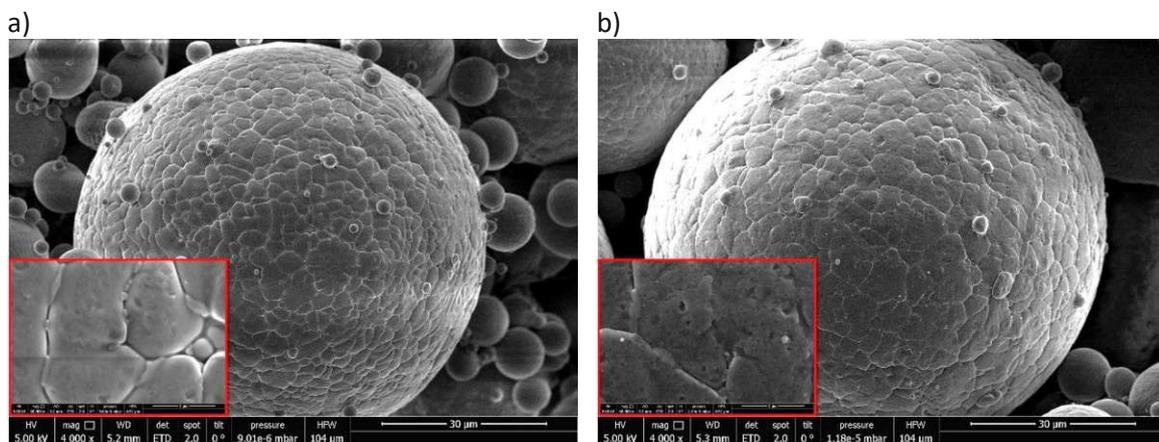


**Abbildung 143** a) Abgeplatze Schicht in Form von Flocken im Substrat  
b) Ausgesiebte AIB<sub>12</sub> Flocken

Bei der gravimetrischen Schichtdickenbestimmung berechnet sich aus der Gewichtszunahme von 2,24 g eine Schichtdicke von etwa 7 nm, welche aber mit einem hohen Fehler aufgrund des untergemischten Fremdmaterials behaftet ist. Im theoretischen Modell errechnet sich bei einer Beschichtungszeit von 183 h eine Schichtdicke von 21,2 nm. Die Diskrepanz zwischen Experiment und theoretischem Modell kann auf die nur sehr schwer ermittelbare Rate zurückgeführt werden. Die Dichte von AIB<sub>12</sub> kann mit Ermittlung der Masse des Targets abzüglich des Gewichts der Mo-Platte

( $\rho_{Mo} = 10,28 \text{ g/cm}^3$ ) und Gewicht des Indium-Lots auf  $1,5 \text{ g/cm}^3$  geschätzt werden. Die Dichte laut Literatur beträgt für  $AlB_{12}$  etwa  $\rho_{AlB_{12}} = 2,55 \text{ g/cm}^3$  und weicht deutlich von den gerechneten Werten ab. Der Grund hierfür ist vermutlich die Porosität des Targets.

In den Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop ist zu sehen, dass die ursprünglich scharf erscheinenden Kanten des Aluminiumpulvers (**Abbildung 144a**) nach der Beschichtung stark verschmiert sind (**Abbildung 144b**). Im Inset zeigt die Oberfläche die übliche körnige Struktur dünner Schichten. Insgesamt scheint die Beschichtung homogen. Da Bor ein sehr leichtes Element ist, kann die chemische Zusammensetzung nicht besonders zuverlässig mittels EDX gemessen werden und weist einen Borgehalt von  $10 \pm 2 \text{ at\%}$  auf. Die Beschleunigungsspannung wurde auf  $5 \text{ kV}$  reduziert, um besonders oberflächensensitiv zu sein. Diese reicht aus, um die  $K\alpha$ -Linien von Bor ( $0,183 \text{ keV}$ ) und Aluminium ( $1,48 \text{ keV}$ ) anzuregen. Da es sich hier um eine einzelne Beschichtung handelt, kann kein glaubwürdiges Verhältnis zwischen chemischer Zusammensetzung und Schichtdicke, wie bei den Kupferschichten gezeigt, erstellt werden.



**Abbildung 144** a) Al-Pulver im unbeschichteten Zustand; Inset höhere Vergrößerung  
b) Al-Pulver mit  $AlB_{12}$  beschichtet, Inset; höhere Vergrößerung

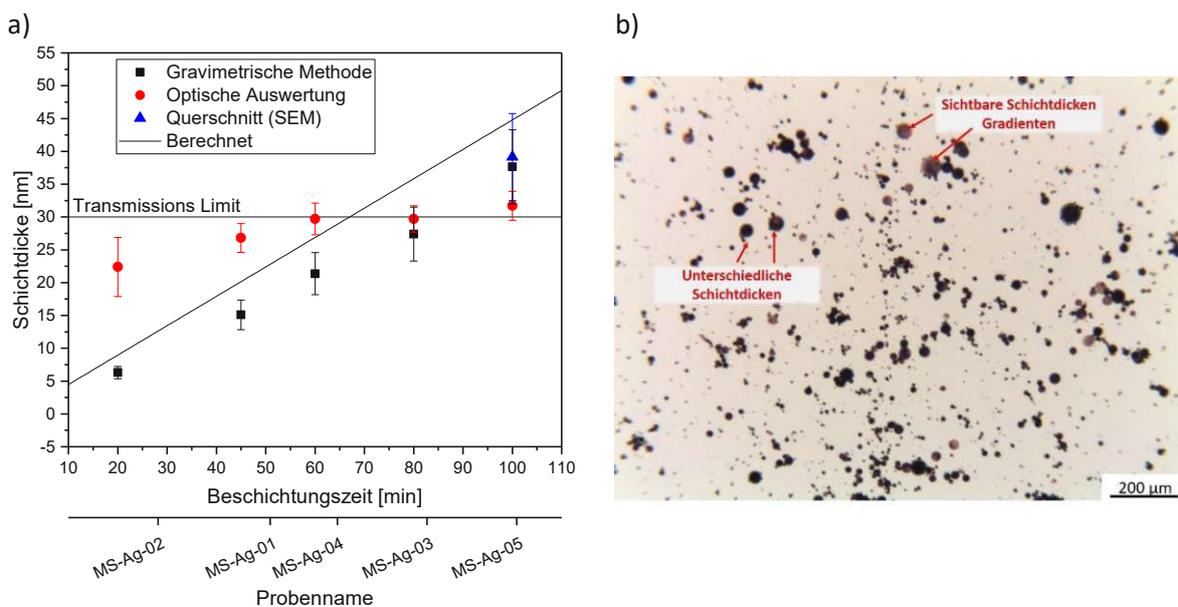
Abschließend kann jedoch die Erkenntnis gewonnen werden, dass selbst, wenn die Beschichtung nicht den gewünschten Effekt in den Folgeversuchen an der TU Chemnitz erzielt, Langzeitbeschichtungen von  $183 \text{ h}$  für das System kein Problem darstellen.

## 6.11. Silberschicht auf Mikroglaskugeln

Da sowohl Kupfer als auch Aluminium an Atmosphäre oxidieren und somit Einfluss auf die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit haben, wurde zusätzlich noch eine Beschichtungsserie von MHGs mit Silber durchgeführt. Aufgrund des Bedarfs an Targets für die Beschichtung eines Liters und dem Preis von Silber wurden mit der mittleren Schale jeweils  $100 \text{ ml}$  beschichtet. Um vergleichbare Schichtdicken zu Kupfer zu erhalten und im Hinblick auf die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit die Systematik nicht zu ändern, wurde versucht, Schichtdicken in ähnlichen Größenordnungen abzuschneiden.

### 6.11.1. Silberbeschichtung auf S38 MHGs

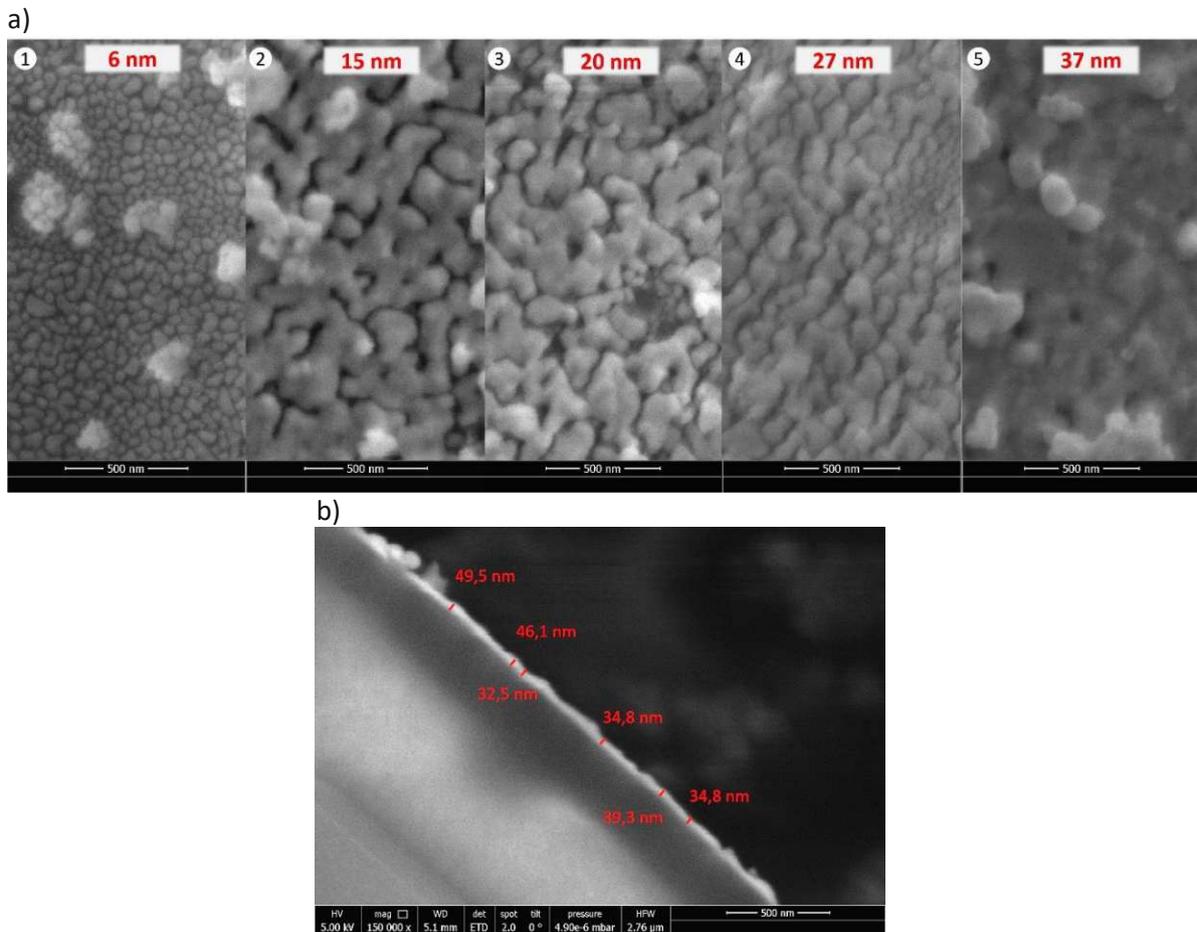
Die erste Beschichtungsserie wurde am üblichen Granulat S38 bei 90° rotiertem Boden, also einer Quelle frontal auf die Schale ausgerichtet und einem Neigungswinkel des Drehtellers von 35° bei einer Beschichtungsrate von etwa 4,71 nm/s abgeschieden. Wie in **Abbildung 145a** gezeigt, stimmen die gravimetrisch ermittelten Schichtdicken mit den vorberechneten nicht exakt überein. Sie liegen etwa 2 bis 5 nm unter dem berechneten Schichtdickenwert. Da im Theoriemodell die exponierte Oberfläche der einzige Unsicherheitsfaktor ist, wird dieser als Grund vermutet. Bei den optischen Auswertungen hingegen zeigen sich Diskrepanzen, die vermutlich auf die Beschichtung selbst zurückzuführen sind. Es zeigen sich massive Gradienten auf den Sphären sowie auch deutliche Unterschiede in der Schichtdicke, zu erkennen an den unterschiedlichen Graustufen (**Abbildung 145b**). Die Schichtdicke wird generell in der optischen Auswertung, wie auch schon beim Kupfer, zu hoch errechnet, stimmt insgesamt aber mit dem physikalischen Transmissionslimit von etwa 1 % Restintensität bei 60 nm (2x 30 nm auf sphärischem Substrat) überein. Die entstandenen Gradienten können eventuell mit den verhältnismäßig kurzen Beschichtungszeiten und einer damit zusammenhängenden unzureichenden Durchmischung erklärt werden. Bei Kupferbeschichtungen mit geringen Beschichtungszeiten in der SuperBowl kann ein ähnlicher Effekt, jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt, beobachtet werden.



**Abbildung 145** a) Linearer Anstieg der Silberschichtdicke auf S38 MHGs bei Erhöhen der Beschichtungszeit  
b) Ungleichmäßige Beschichtung der Probe mit 20 Minuten Beschichtungszeit

In den Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigt sich allgemein eine sehr homogene Beschichtung, was eigentlich im Widerspruch zu den optischen Messungen steht. Es wird vermutet, dass aufgrund der viel größeren Statistik und der tatsächlichen Aussage über die Schichtdicke, und nicht nur über die Oberfläche, die optische Methode viel sensitiver gegenüber Schichtdickengradienten ist. In **Abbildung 146a** sind die unterschiedlichen Schichtdicken abgebildet und korrelieren sehr gut mit dem in der Theorie vorgestellten Schichtwachstum (Abschnitt 2.2.2. **Abbildung 7**). Beginnend bei einer Schichtdicke von 6 nm Silber (1) erkennt man noch klar einzelne Inseln, die gerade bis zu jenem Punkt angewachsen sind, bei dem noch keine Koaleszenz auftritt. Bei Verdopplung der Beschichtungszeit erkennt man bereits die Koaleszenz der Inseln unter Ausbildung von Kanälen (2), welche bei einer Schichtdicke von 20 und 27 nm verengt werden (3 + 4). Ungewöhnlich erscheint lediglich, dass erst bei einer Schichtdicke von etwa 37 nm eine durchgehende Schicht ohne Löcher oder Kanäle entsteht (5).

Im Querschnitt scheint die 37 nm dicke Schicht in den Aufnahmen am Elektronenmikroskop (**Abbildung 146b**) homogen und korreliert gut mit der gravimetrischen Messung.



**Abbildung 146** a) Zunehmende Koaleszenz der Schichten bei zunehmender Schichtdicke  
b) Querschnitt einer 37 nm dicken Silberschicht

### 6.11.2. Silberbeschichtung auf S38HS und Typ-S Glaskugeln

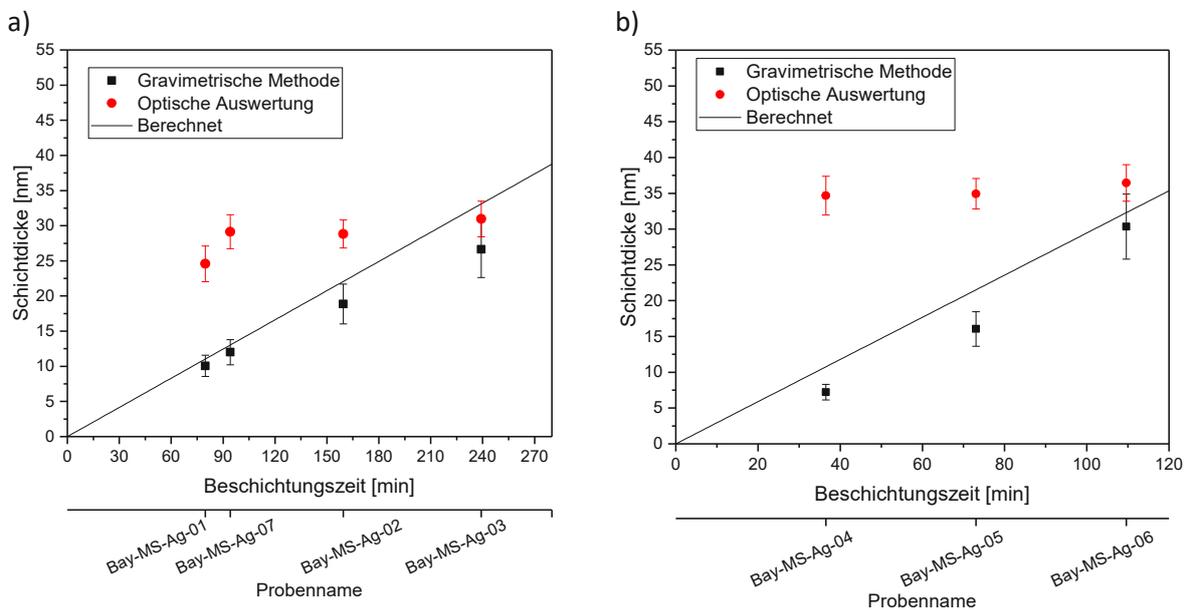
Für die Reflexionsmessungen im Infrarotbereich, welche an der Uni Bayreuth mit Aluminium beschichteten Glaskugeln durchgeführt wurden, soll ein weiteres Schichtmaterial als Referenz zur Verfügung gestellt werden. Es wurden deshalb ebenfalls S38HS und Typ-S Substrate mit Silber beschichtet. Für die bessere Durchmischung wurde der Neigungswinkel des Drehtellers auf 45° gestellt und ebenfalls die mittlere Schale für die Beschichtung verwendet. Die Rate ändert sich bei dieser Anlagengeometrie und einer Leistung von  $P = 1$  kW auf einer Quelle auf 3,98 nm/s.

Die iM16K-ZF MHGs haben bereits bei den Aluminiumbeschichtungen massive Verklumpung gezeigt und wurden daher für die Silberbeschichtungen nicht mehr verwendet. Die Schichtdicken sollen für S38HS und Typ-S Glaskugeln etwa 10, 20 und 30 nm betragen, um mit den Schichtdicken der Aluminiumserie vergleichbar zu sein. Die Beschichtungszeit würde bei 1 kW Leistung für eine Schichtdicke von 10 nm etwa 40 Minuten betragen. Da sich gezeigt hat, dass bei kurzen Beschichtungszeiten die Durchmischung und das Aufwachsen der Schicht nicht besonders homogen ist, wird die Leistung auf 500 W und somit auf die halbe Rate ( $R_{Ag500W} = 1,99$  nm/s) reduziert.

Die Beschichtungszeiten im Falle der S38HS MHGs betragen 1,3, 2,6 und 3,9 Stunden für 100 ml Substratvolumen. Während der Beschichtung haben sich bei den zwei längeren Beschichtungen makroskopische Agglomerationen gebildet, die bei maximaler Größe von etwa 2 cm Durchmesser am Schalenrand aufgebrochen sind. Der dadurch entstandene geringe Pulververlust beeinflusst die gravimetrische Messung der Schichtdicke, welche sich bei Silber als sehr zuverlässig erwiesen hat. Trotz der Partikelejektion stimmt die gravimetrisch ermittelte Schichtdicke annähernd mit der vorberechneten überein (**Abbildung 147a**).

Bei der optischen Auswertung mit dem Lichtmikroskop zeigt sich das Problem des Überschätzens der Schichtdicke bei dünnen Schichten. Insgesamt sind die Ergebnisse, unabhängig von der tatsächlichen Schichtdicke, um den Sättigungsbereich der Transmission angesiedelt (**Abbildung 147a**). Dieser Fehler kann wiederum auf die Aufnahmen zurückgeführt werden, da bei sämtlichen Bildern von unterschiedlichen Schichtdicken die transmittierte Intensität die gleiche ist und bei 3 % liegt. Die Auswertung mit DiamondView muss deshalb zwangsläufig ähnliche Ergebnisse liefern. Der genaue Grund der fehlerhaften Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop ist nicht bekannt. Betreffend der Auswertung der Aufnahmen kann festgestellt werden, dass ohne Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen das Limit der Transmission bei 70 nm Schichtdicke erreicht ist, wobei noch etwa 0,3 % der einfallenden Intensität nach der Transmission übrig sind. Im Fall der Vollglaskugeln korreliert dieses physikalische Maximum gut mit den gemessenen Schichtdicken (**Abbildung 147b**), welches laut gravimetrischer Messung nach etwa 110 min Beschichtungszeit erreicht wird.

Bei den Vollglaskugeln zeigt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen der Berechnung und den gravimetrischen Messungen (**Abbildung 147b**).

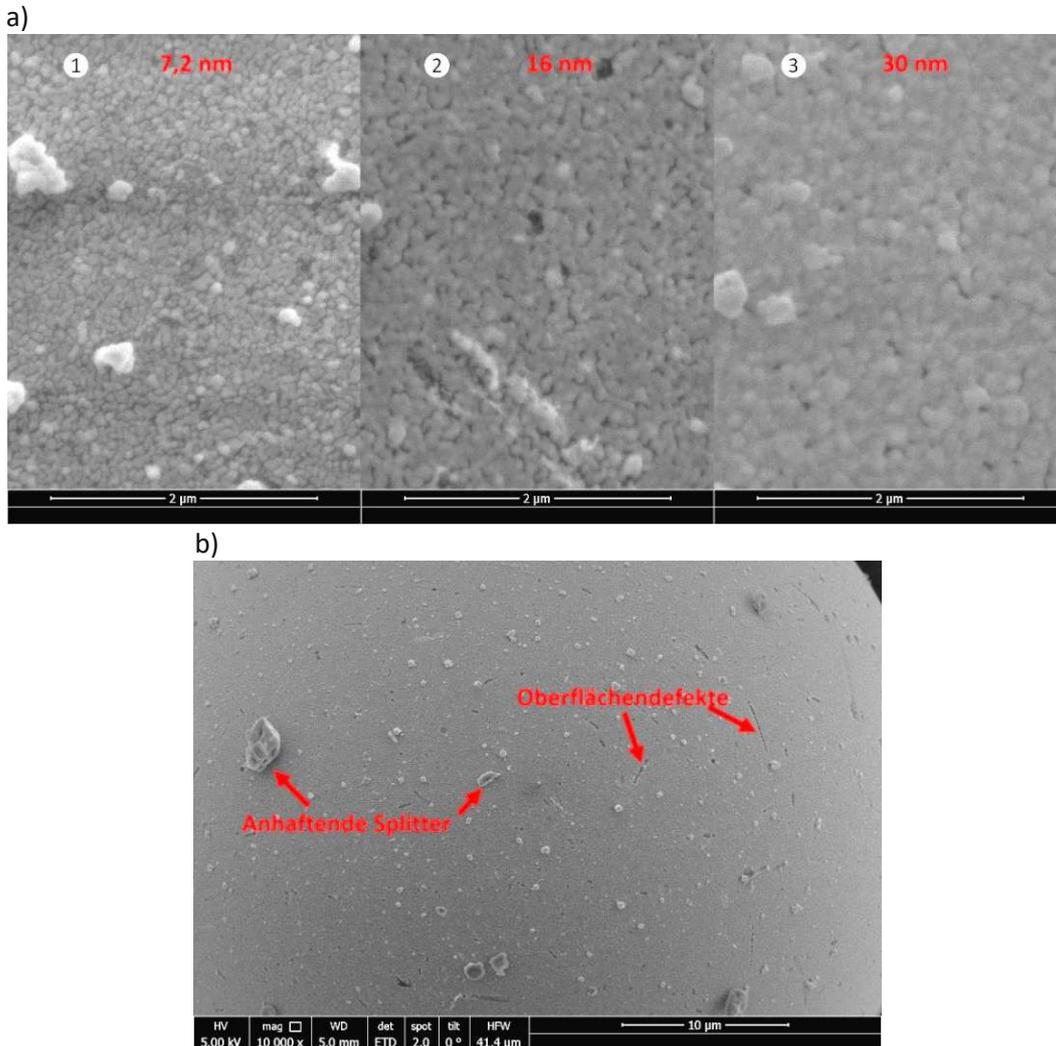


**Abbildung 147** a) Linearer Anstieg der Silberschichtdicke auf S38HS MHGs bei Erhöhen der Beschichtungszeit  
b) Linearer Anstieg der Silberschichtdicke auf Typ-S MVGs bei Erhöhen der Beschichtungszeit

In den Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop lässt sich bei den S38HS MHGs, ebenfalls wie bei den S38 MHGs, die zunehmende Koaleszenz bei anwachsender Schichtdicke erkennen und wird aufgrund der Ähnlichkeit nicht erneut abgebildet.

Im Vergleich zu den Silber-Beschichtungen von S38 und S38HS MHGs verhält sich die Koaleszenz der Schicht bei Typ-S Substrat nicht so ausgeprägt, insgesamt jedoch sehr ähnlich (**Abbildung 148a**).

Die Substratkörner erscheinen im Allgemeinen wiederum sehr homogen beschichtet zu sein. Die Defekte der Oberfläche werden weiterhin auch in der Schicht weiterhin abgebildet (**Abbildung 148b**). Anhaftende Splitter sind, wie auch schon beim unbeschichteten Substrat, ebenfalls zu erkennen.



**Abbildung 148** a) Zunehmende Koaleszenz der Schichten auf Typ-S bei zunehmender Schichtdicke  
b) Oberfläche von Silber-beschichteten Typ-S Glaskugeln

## 6.12. Infrarotreflektivität von Granulaten

Die Steigerung der Infrarotreflektivität wurde mit dem an der TU Wien zur Verfügung stehenden FTIR-Spektrometer „Bruker Vertex 80v“ an verschiedenen Substraten und Schichtsystemen versucht zu bestimmen. Es kamen hierbei ein Detektor für den NIR- sowie MIR-Bereich zum Einsatz, was jeweils einer Wellenlänge von  $\lambda_{NIR} = 0,75$  bis  $1,4 \mu\text{m}$  bzw.  $\lambda_{MIR} = 1,4$  bis  $3 \mu\text{m}$  entspricht. Für beide Wellenlängenbereiche wurde ein Wolframfilament als Strahlenquelle verwendet.

In besagtem Spektrometer werden im Normalfall plane Oberflächen von Festkörpern untersucht, die mittels eines Probenhalters in den Strahlengang eingebracht werden. Da es sich hierbei um eine gerichtete Reflexion handelt, bedarf es keinerlei zusätzlicher Aufbauten zwischen Detektor und Probe für die Erfassung des Spektrums. Im Gegensatz zu planen Oberflächen wird wegen der diffusen Refle-

xion an Granulat zur Maximierung des Messsignals üblicherweise eine Integrationskugel oder ein Parabolspiegel verwendet. Diese stehen bei dieser Arbeit leider nicht zur Verfügung. Für eine erste Abschätzung der Reflektivität wurde dennoch der bestehende Aufbau im Rahmen einer Projektarbeit [178] verwendet und unterschiedliche Substrate sowie Schichtmaterialien (aufgelistet in **Abbildung 149**) gemessen.

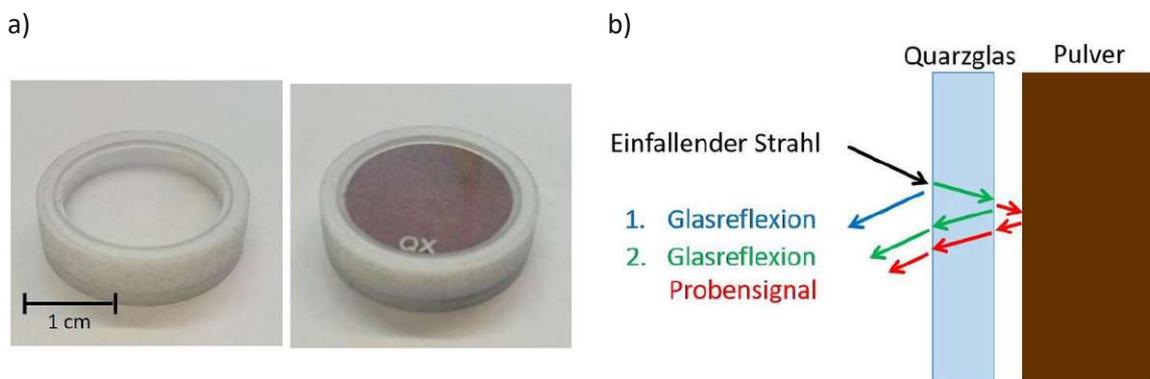
Pulver	Schichtmaterial	Schichtdicke				
		nm	nm	nm	nm	nm
S38	Kupfer	6,0	12,3	19,6	26,4	33,0
	Aluminium	4,0	12,0	25,0	36,0	
	Bismut	8,6				
	Silber	6,3	15,0	21,0	27,0	37,0
S38HS	Aluminium	11,0	26,0	33,0		
im16K-ZF	Aluminium	5,0	15,0	25,0		
Typ-S	Aluminium	6,0	16,0	31,0		
S38 gesiebt	Silber	21,0				
+ jeweils	unbeschichtet					

**Abbildung 149** Verwendete Substrate und Schichtmaterialien für die IR-Reflektivitätsmessungen [178]

Um das Pulver in den Strahlengang des Spektrometers zu bringen, wurden zwei unterschiedliche Substrathalter verwendet, die im Folgenden diskutiert werden.

### Küvette

In einer selbst gefertigten Küvette aus Teflon (**Abbildung 150a**) wird das Pulver mit einem Quarzglas (Suprasil [179]) im Strahlengang platziert. In einem Wellenlängenbereich von 200 bis 3500 nm werden etwa 85 % der Strahlung transmittiert. Da sphärisches Granulat nur auf den annähernd planparallelen Flächen der Oberfläche das Licht in Richtung des Detektors reflektiert, ist das gemessene Signal generell sehr schwach. In den Messungen hat sich zusätzlich noch gezeigt, dass die Reflexionen an den Grenzflächen des Glases (**Abbildung 150b**) wesentlich mehr Messintensität liefern, als das Messsignal.

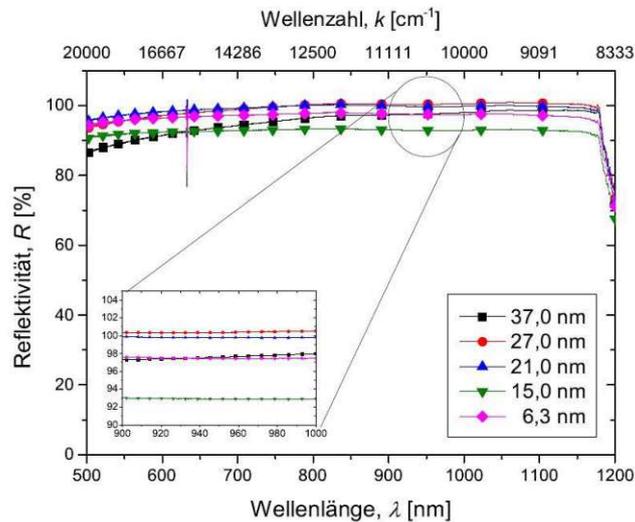


**Abbildung 150 a)** Küvette im leeren und befüllten Zustand [178]

**b)** Schematische Darstellung der Mehrfachreflexionen beim Messaufbau mit Küvette [178]

Durch das schlechte Signal-zu-Rausch Verhältnis geht das Messsignal im Rauschen unter und liefert nur unbrauchbare Ergebnisse. Selbst für die silberbeschichteten Proben, bei denen die größte Reflektivitätssteigerung erwartet wird, zeigt sich im Vergleich zum unbeschichteten Substrat keine messbare Änderung, wie in **Abbildung 151** zu sehen ist. Der Messfehler des Spektrometers wurde von Böhm

[178] durch Mehrfachmessung am Goldspiegel auf etwa 5 % der gemessenen Intensität ermittelt. Aufgrund des Fehlers kann hier kein Trend oder eine Systematik erkannt werden. Bei den restlichen, ebenfalls vermessenen Proben, zeigt sich ein ähnliches Bild. Der Messaufbau mit Küvette in Kombination mit dem Bruker 80v wird als ungeeignet für die Messung von Granulat erachtet.



**Abbildung 151** IR-Reflektivität von silberbeschichteten S38 MHGs [178]

### Klebestreifen

In einem zweiten Messaufbau wurde das Granulat direkt auf einem Klebestreifen aufgebracht der im Strahlengang platziert wurde. So kann die durch das Quarzglas verursachte Mehrfachreflexion unterbunden werden. Um Verunreinigungen des Spektrometers zu vermeiden, wurde der Klebestreifen auf eine Beilagscheibe geklebt und dann auf dem Probenhalter mit Klemme angebracht (**Abbildung 152a**). Das gemessene Signal setzt sich aus der Reflexion an der Probe und am Klebestreifen zusammen, wie schematisch in **Abbildung 152b** gezeigt wird.

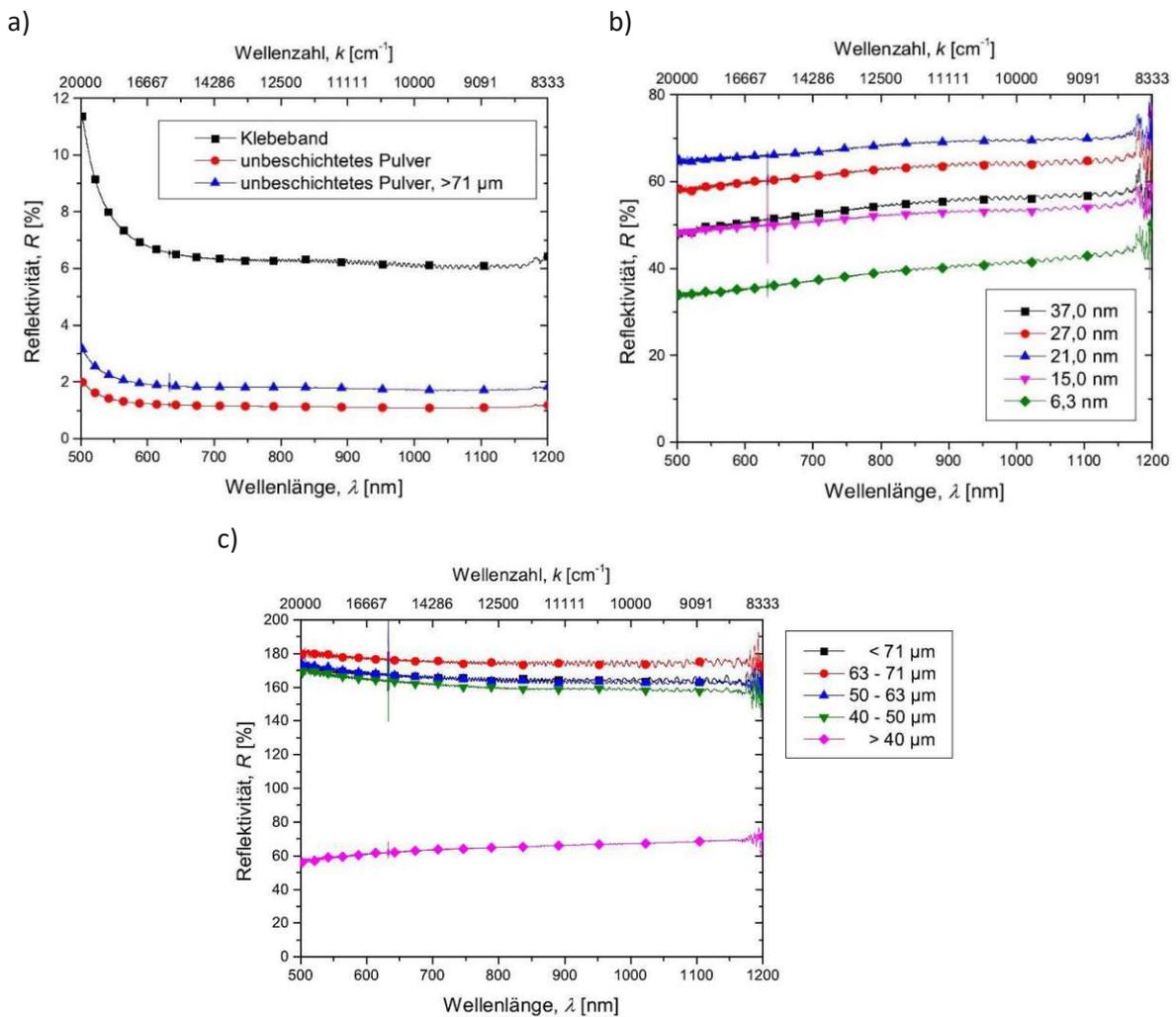


**Abbildung 152** a) Klebeband mit aufgebrachtem Substrat und Substrathalter des Spektrometers [178]  
b) Schematische Darstellung des Messaufbaus mit Klebestreifen [178]

Für eine Abschätzung des Einflusses des Klebebandes auf die Messung, wurde dieses leer vermessen. Es zeigt sich, dass die Intensität des reflektierten Anteils größer ist, als die Intensität der unbeschichteten Sphären, wenn diese auf dem Klebeband aufgebracht sind (**Abbildung 153a**). Die Sphären

sind sowohl im optischen als auch im IR-Bereich transparent [180]. Der Unterschied in diesen Messanordnungen ist jedoch, dass die Sphären das Licht diffus und das Klebeband mit der annähernd planen Oberfläche gerichtet zum Detektor reflektieren. Daher zeigt die an den Sphären reflektierte Strahlung auch eine viel geringere Intensität am Detektor. Insgesamt ist die sehr geringe Intensität der Reflexion im Vergleich mit einem Goldspiegel mit etwa 5 % im Bereich des Detektorfehlers und daher wenig vertrauenswürdig. Es lässt sich jedoch erkennen, dass größere Sphären aufgrund der größeren zum Detektor gerichteten parallelen Fläche tendenziell höhere Intensitäten ergeben.

Betrachtet man, ähnlich wie bei dem Aufbau mit der Küvette, die mit Silber beschichteten MHGs, lässt sich auch bei den Messungen mit dem Klebestreifen nur eine sehr begrenzte Aussage über die Reflektivität treffen. Theoretisch müsste bei zunehmender Schichtdicke wegen der abnehmenden Transmissivität das Reflexionsvermögen bis zu einem Maximum ansteigen. Tatsächlich lässt sich, wie in **Abbildung 153b** erkennbar, dieser Trend nicht beobachten.



**Abbildung 153** a) Intensitäten vom Klebestreifen im Vergleich mit unbeschichtetem Pulver [178]  
 b) Reflektivität bei zunehmender Schichtdicke [178]  
 c) Reflektivität bei unterschiedlichen Korndurchmessern und gleicher Schichtdicke (21 nm) [178]

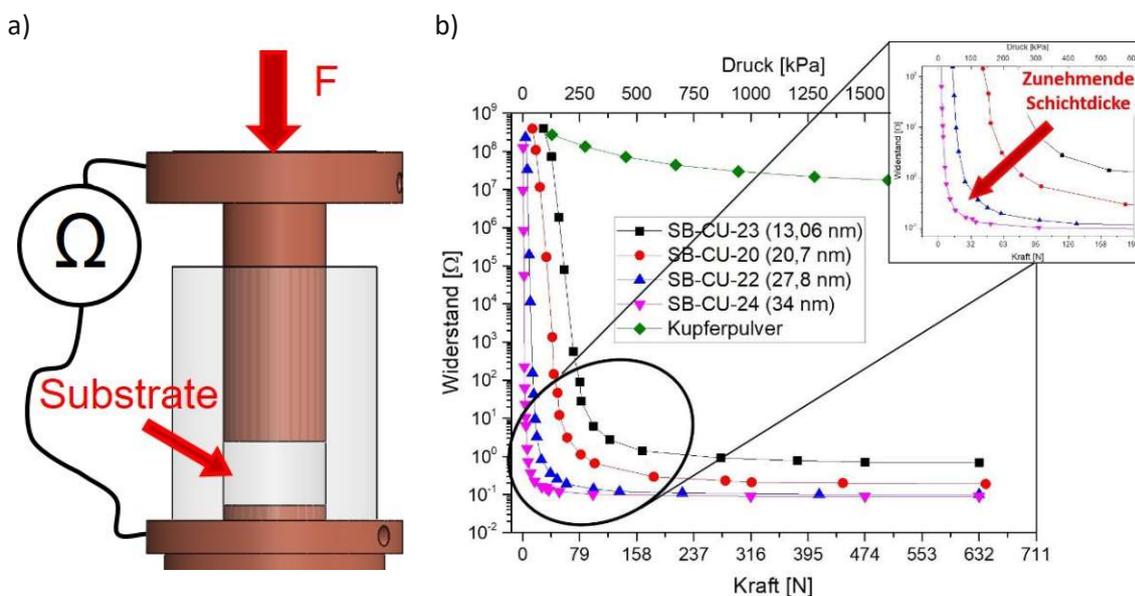
Vergleicht man unterschiedliche Siebstufen von Silber-beschichteten MHGs mit einer Schichtdicke von 21 nm mit unbeschichteten und ungesiebten MHGs, lässt sich der bereits vorab behandelte Trend erkennen, dass größere Sphären eine höhere Intensität des reflektierten Lichtes ergeben (**Abbildung**

**153c).** Hauptsächlich lässt sich das jedoch darauf zurückführen, dass in der Siebstufe  $< 40 \mu\text{m}$  ein großer Anteil an Splintern enthalten ist und diese das Licht noch diffuser reflektieren als Sphären. Beseitigt man die Splitter aus der zu messenden Probe, so erhält man konsistent die gleiche Intensität.

Zusammenfassend lässt sich nach dieser ausführlichen Diskussion feststellen, dass der vorhandene Aufbau des Infrarotspektrometers nicht für die Infrarot-Reflektivitätsmessungen an Granulaten geeignet ist. Auch erste Abschätzungen oder Tendenzen in Zusammenhang von Schichtmaterial und Schichtdicke lassen sich nicht erkennen. Da in der Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Bayreuth die Aluminium- und Silber-beschichteten Glaskugeln mit einer Integrationskugel in Bayreuth vermessen werden, wird dieses Thema an der TU Wien nicht weiter behandelt.

### 6.13. Leitfähigkeitsmessung an Granulaten

Im Laufe dieser Dissertation hat sich die Frage nach der elektrischen Leitfähigkeit von metallisch beschichtetem Granulat im Hinblick auf leitfähige Additive, wie beispielsweise Kleber, Lacke oder Kunststoff, in Leichtbauversion ergeben. In der Literatur wird diese Frage meist nur für Metall oder Kohlenstoffpulver beantwortet [181, 182, 183]. Für beschichtete, pulverförmige Substrate wurde nur eine Veröffentlichung mit Silber-beschichteten MHGs als Mikrowellenabsorber gefunden [184]. Da es sich hierbei jedoch um nasschemische Beschichtungen handelt, wird damit nur die Leitfähigkeit unterschiedlich hergestellter Proben verglichen. Die Messungen des elektrischen Widerstands basieren bei allen Publikationen immer auf dem gleichen Messprinzip. Die Leitfähigkeit wird unter Aufbringen einer Kraft auf das Pulver entweder mit einer 2-Punkt oder 4-Punkt-Messung zwischen zwei Elektroden gemessen. In **Abbildung 154a** ist dieser Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Im Zuge von vier Bachelorarbeiten [185, 186, 187, 188] und einer Diplomarbeit [175] wurde an der TU Wien ein Messstand entwickelt, verschiedene Schichtsysteme vermessen und unterschiedliche Einflussfaktoren auf die Messung abgeschätzt. Diese Punkte sollen im Folgenden kurz erläutert werden.



**Abbildung 154 a)** Messprinzip der elektrischen Leitfähigkeit an Pulvern

**b)** Typische Kurvenverläufe von Leitfähigkeitsmessungen an Cu-beschichteten MHGs in Abhängigkeit der Schichtdicke, Daten entnommen aus [185] und modifiziert

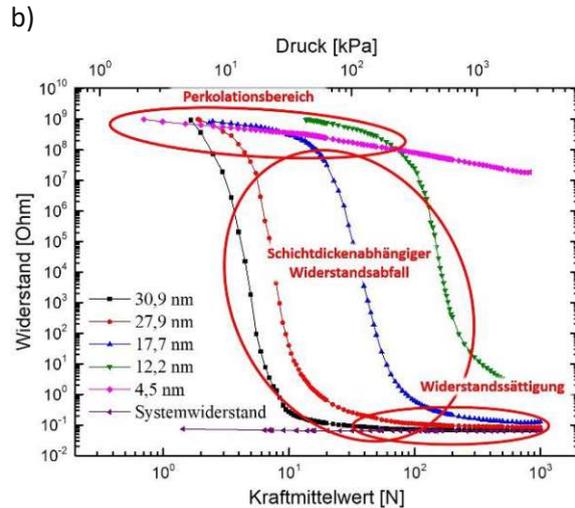
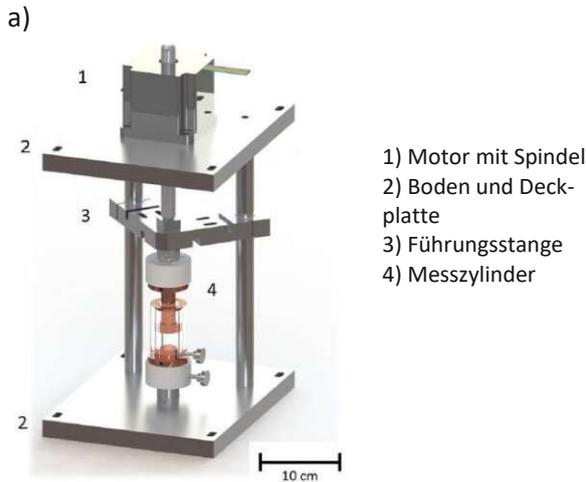
Als Motivation für diese Versuche sei die **Abbildung 154b** erwähnt, in der der schichtdickenabhängige Verlauf des Widerstands bei gleicher Pulvermenge unter Erhöhung der Kraft abgebildet ist. Diese erste Abschätzung zeigt sowohl einen systematischen Abfall des Widerstandes bei geringerer Kraft in direktem Zusammenhang mit der Schichtdicke (Inset **Abbildung 154b**) als auch generell einen um Größenordnungen geringeren Endwiderstand verglichen mit Kupfer-Vollpulver.

Im ersten Messaufbau von Stabentheiner [185], mit dem die Widerstandsverläufe aus **Abbildung 154b** aufgenommen wurden, liegt die Elektrode und Kraftmessdose mit einem Gewicht von 470 g auf dem Pulver auf, wodurch Kräfte unter 4,6 N nicht gemessen werden konnten. Zusätzlich erlaubt der Aufbau, bei dem über eine Mikrometerschraube die Kraft aufgebracht wird, keine reproduzierbaren Ergebnisse bis zu einer Kraft von etwa 40 N. In der Projektarbeit von David Böhm [188] wurde der Messstand weitgehend automatisiert und damit die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verbessert. Wie in **Abbildung 155a** zu sehen, wurde die obere Elektrode auch mit dem Aufbau verbunden, sodass der Kupferzylinder nicht bereits beim Beginn der Messung auf das Substrat Kraft ausübt. Zusätzlich wurde eine Kraftmessdose mit besser geeignetem Messbereich unter der unteren Elektrode installiert sowie die vorhandene ersetzt. Somit kann auch die Reibung des Pulvers mit der Zylinderwand berücksichtigt werden. Durch den solideren Aufbau sind zuverlässige und reproduzierbare Messung ab 0 N möglich, wie aus den Arbeiten von Böhm zu entnehmen ist [188, 175].

Stellt man die Verläufe sinnvollerweise in logarithmischem Maßstab dar, um den spontanen Abfall des Widerstandes besser aufzulösen, so bestätigt sich ebenfalls der Trend der steileren Abnahme des Widerstands mit geringerem Sättigungswiderstand bei steigender Schichtdicke (**Abbildung 155b**).

Zusätzlich kann der Kurvenverlauf in **Abbildung 155b** noch in unterschiedliche charakteristische Bereiche unterteilt werden.

- **Perkulationsbereich:** Es werden unter Erhöhen der Kraft auf das Pulver nach und nach Cluster leitfähig, bis es zum schlagartigen Durchkontaktieren und Ausbilden eines leitfähigen Pfades zwischen den Elektroden kommt.
- **Schichtdickenabhängiger Widerstandsabfall:** Abhängig von der Schichtdicke wird weniger Kraft bei dickeren Schichten und mehr Kraft bei dünneren Schichten für die Kontaktierung benötigt.
- **Widerstandssättigungsbereich:** Sind alle Körner des Volumens bei maximaler Verdichtung miteinander kontaktiert, so kann keine Reduzierung des Widerstands trotz zunehmender Kraft erzielt werden. Bei sehr dicken Schichten liegt dieser knapp über dem Systemwiderstand



**Abbildung 155** a) Verbesserter Aufbau zur automatisierten Leitfähigkeitsmessung an Granulaten [175]  
b) Logarithmisch dargestellter Abfall des Widerstandes; gemessen mit dem automatisierten Aufbau [175]

Zum besseren Verständnis der von uns gemessenen Widerstandsverläufe in Abhängigkeit der Kraft, wurde versucht, unterschiedliche Einflussfaktoren zu ermitteln. Im Folgenden werden diese überblicksmäßig behandelt und können im Detail aus den Arbeiten [185, 186, 187, 188] entnommen werden.

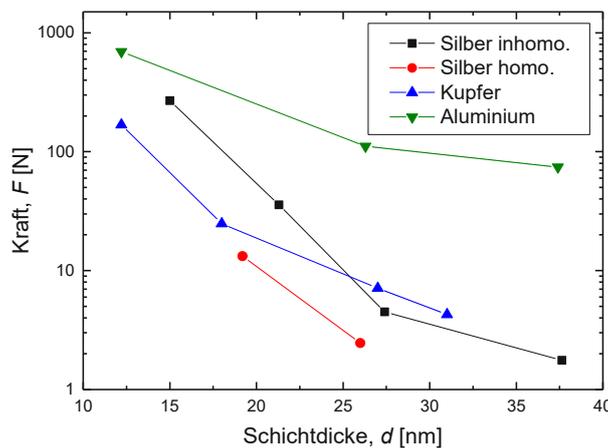
- **Geometrie der Elektroden:** Stellt man sich das gemessene Substrat als Widerstandsnetzwerk vor, so ändert man bei größer werdendem Durchmesser und gleichem Volumen der Elektrode die Anzahl der Parallelschaltungen und verringert gleichzeitig die Distanz zwischen den Elektroden.
- **Füllvolumen:** Bei gleicher Messgeometrie wird primär die Distanz zwischen den Elektroden und damit auch die Anzahl an Kontaktstellen erhöht. Es bedarf dadurch mehr Kraft, um leitfähige Pfade innerhalb des Messvolumens zu erzeugen.
- **Verdichtung des Pulvers:** Je nachdem, wie sehr das Pulver bereits vorverdichtet wurde, also die Schüttdichte maximiert wurde, ändert man das Volumen des zu messenden Substrates. Man erhält den gleichen Einfluss wie beim Füllvolumen.
- **Pulvergröße und Größenverteilung:** Bei gleichbleibendem Gesamtvolumen bedarf es bei größeren Durchmessern weniger Körner, um leitfähige Pfade zwischen den Elektroden auszubilden. Deshalb werden auch weniger Kontaktstellen ausgebildet. Auch hier wird, ähnlich wie bei der Abhängigkeit des Widerstands zum Füllvolumen, mehr Kraft bei kleineren Durchmessern benötigt.
- **Schichtmaterial:** Das Schichtmaterial ist bei der Oxidbildung an der Oberfläche von Relevanz. Die benötigte Kraft um dieses Oxid aufzubrechen und leitfähige Bahnen auszubilden, ist direkt damit gekoppelt. Des Weiteren ist der spezifische Widerstand des Materials für die Leitfähigkeit der Schicht von Bedeutung.

- **Schichtdicke:** Der Einfluss der Schichtdicke lässt bei sonst gleich bleibenden Parametern eine Systematik in den Messungen erkennen. Je dicker die Schicht ist, desto weniger Kraft wird benötigt, um die Perkolationschwelle zu erreichen und leitfähige Pfade auszubilden. Auch der Sättigungswiderstand ist geringfügig kleiner, je dicker die Schicht wird.

Zusammenfassend lässt sich über die Einflussfaktoren sagen, dass diese den jeweiligen Kurvenverlauf charakteristisch verschieben, jedoch nie gravierend in seiner Form ändern. Es ist daher empfehlenswert die Ausgangssituation der Messung immer gleich zu halten.

Betrachtet man unter einheitlichen Voraussetzungen die Kraft, die bei unterschiedlichen Materialien zum Erreichen der Perkolationschwelle benötigt wird, also den rapiden Abfall des Widerstandswertes, so lassen sich Verläufe wie in **Abbildung 156** erstellen. Aufgrund des spezifischen Widerstandes des Bulkmaterials ( $\rho_{\text{Silber}} < \rho_{\text{Kupfer}} < \rho_{\text{Aluminium}}$ ) wird erwartet, dass Silber unter den drei vorgestellten Materialien bei gleicher Schichtdicke am besten leitet, wie ebenfalls die Ergebnisse zeigen. Zu beachten ist hierbei, dass es sich bei den Silber-Messwerten um S38HS Substrat handelt, da hier eine gleichmäßigere Beschichtung erzielt wurde. Der Grund hierfür ist ein steilerer Neigungswinkel der 100 ml Schale sowie eine geringere Rate wie schon in Abschnitt 6.11. erklärt wurde.

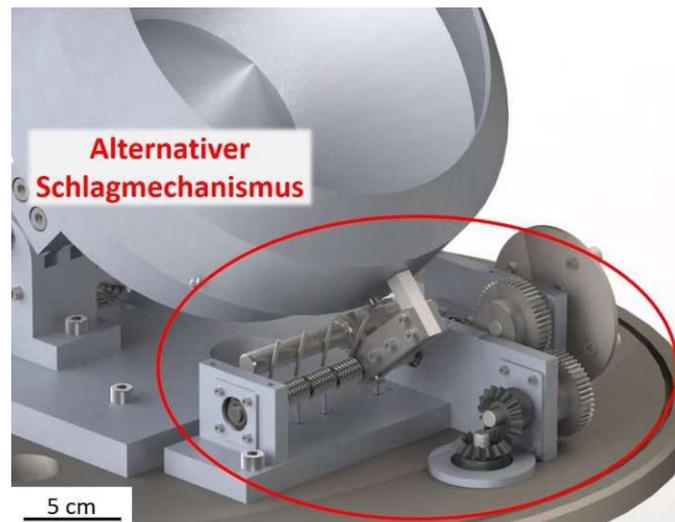
Wird die Schicht eines Materials, für das bereits Kraft über Schichtdicken-Verläufe bekannt sind, abgeschieden, kann demnach auch durch Ermittlung der Kraft nach der Perkolationschwelle indirekt auf die Schichtdicke geschlossen werden. Die so ermittelte Schichtdicke ist nur in sehr begrenztem Rahmen quantifizierbar und dient maximal als Ergänzung zu den in Kapitel 3. vorgestellten Methoden. Sofern die Methode anwendbar ist, kann allerdings auch auf die Homogenität der Beschichtung geschlossen werden. Vergleicht man homogene sowie inhomogene Silberbeschichtungen auf S38 sowie S38HS MHGs so lassen sich die unterschiedlichen Widerstandsverläufe in **Abbildung 156** auf eben diesen Grund zurückführen. Sonstige Einflussfaktoren auf die Messung, wie zum Beispiel Zeitpunkt der Messung nach der Beschichtung, wurden exakt gleich gewählt.



**Abbildung 156** Schichtdickenabhängiger Verlauf bei unterschiedlichen Materialien sowie homogen und inhomogener Beschichtung

## 6.14. Plasmaätzen

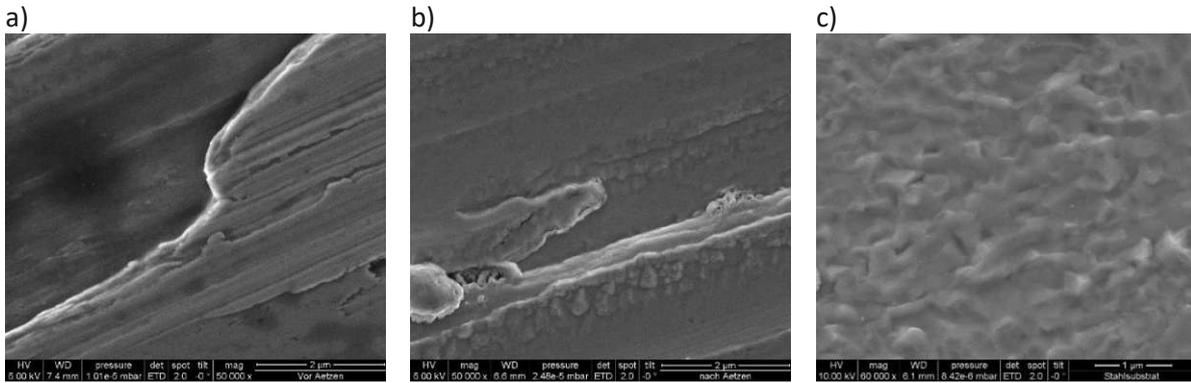
Der prinzipielle Aufbau für die Ätzversuche, also der Umbau auf eine elektrisch isolierte Aufhängung (Abschnitt 5.2.7), wurde noch durch eine zentral gelagerte Schale erweitert, um den Kontakt zwischen Drehteller und Schale zu jeder Zeit zu ermöglichen. Durch diese Lagerung entfällt die Möglichkeit, den Schlagmechanismus wie bisher zu betreiben. Es bedarf einer anderen Lösung. Im Zuge der Diplomarbeit von Stöttinger [189] wurde ein alternativer Mechanismus zur Unterdrückung der Agglomeration entwickelt. Hierbei wird über einen externen Motor ein über Federn spannbarer Hammer betrieben, der Schläge auf die Schale ausführt (**Abbildung 157**).



**Abbildung 157** Alternativer Schlagmechanismus zur Unterdrückung der Agglomeration von Granulat

Da der Aufbau des Hammermechanismus im direkten Kontakt mit dem Bodenflansch der Anlage steht, und alle Komponenten aus Metall gefertigt sind, liegt dieser auf Erdpotential. Für die Plasmavorreinigung liegt die Schale auf negativem Potential. Somit würde beim Ausführen eines Schlages des Hammers ein Kurzschluss erzeugt werden. Um ebendiesen Kurzschluss zu vermeiden, wird der aus Aluminium gefertigte Hammerkopf isoliert. Hierfür kann entweder, ähnlich wie beim Isolieren der Schalenabhängung, der gesamte Aufbau mit diversen Teflon-Komponenten elektrisch isoliert, oder der Kopf selbst aus Teflon gefertigt werden. Vorversuche von Stöttinger haben gezeigt, dass ein aus Teflon gefertigter Hammer den Schlag zu stark dämpft, um die Agglomerationen des Pulvers zu lösen. Zur einfachen Lösung wird ein Teflonband mehrmals um den Hammerkopf gewickelt und dieser ausreichend isoliert. Der Schlag wird dabei jedoch nicht wesentlich abgedämpft. Durch diese behelfsmäßige Isolierung wird erwartet, dass der Schlagmechanismus zumindest für kürzere Beschichtungen seine Isolation aufrechterhält. Für Langzeitversuche wäre eine grundlegende Überarbeitung notwendig.

Als Richtwert wird die industriell übliche Größe von  $10 \text{ Wmin/cm}^2$  herangezogen, um den Effekt der Reinigung auf die Oberfläche abschätzen zu können. Bei diesem Energieeintrag pro Fläche geht man davon aus, dass die Oberfläche von diversen Verunreinigungen befreit, jedoch noch nicht aufgeraut wird. Als Beispiel wird in **Abbildung 158a** die verunreinigte Oberfläche eines planen Stahlsubstrates gezeigt, welche im Anschluss mit besagten  $10 \text{ Wmin/cm}^2$  (2 Watt Ätzleistung für 14 Minuten bei einer Fläche von  $2,8 \text{ cm}^2$ ) gereinigt wurde (**Abbildung 158b**) und danach weiter mit erhöhter Leistung (6 Watt bei selber Zeit) behandelt wurde (**Abbildung 158c**).



**Abbildung 158** Reinigung von Stahlsubstraten aus [3]

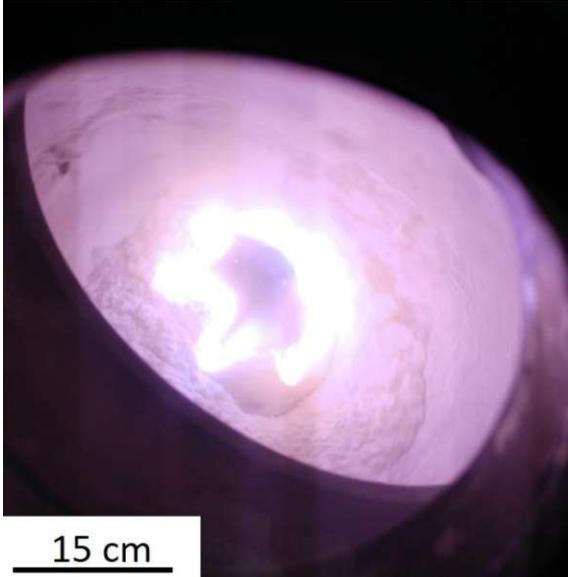
- a) Ungereinigte Oberfläche eines Stahlsubstrates (Dunkle Fläche: Kohlenstoffablagerungen)
- b) Gereinigte Oberfläche mit Richtwert  $10 \text{ Wmin/cm}^2$
- c) Überätzte Oberfläche des Stahlsubstrates bei höherer Vergrößerung

In erster Instanz wurde angenommen, dass das Potential in der gesamten Schale anliegt und die exponierte Oberfläche auch der gereinigten entspricht. Mithilfe dieser Vereinfachung konnte die benötigte Ätzdauer abgeschätzt werden. Da pro Sekunde ein Schlag ausgeführt wird, wird weiters angenommen, dass die Oberfläche auch eine Sekunde exponiert ist bevor eine erneute Durchmischung erfolgt. Im konkreten Experiment wurden 600 ml S38 MHGs mit einer totalen Oberfläche von  $1.135.050 \text{ cm}^2$  gereinigt. Die exponierte Oberfläche wird aus dem Modell (Gleichung (55)) bei einem Neigungswinkel der Schale von  $45^\circ$  mit  $253,9 \text{ cm}^2$  bestimmt. Dies führt zu einer Ätzdauer von 74 Minuten, um die gesamte Oberfläche mindestens einmal zu exponieren. Aus den Experimenten geht hervor, dass die exponierte Oberfläche mit den gewählten Parametern einen Korrekturfaktor von 2,6 benötigt, der das Rieserverhalten des Substrats berücksichtigt und zu einer Ätzdauer von 28 Minuten führt.

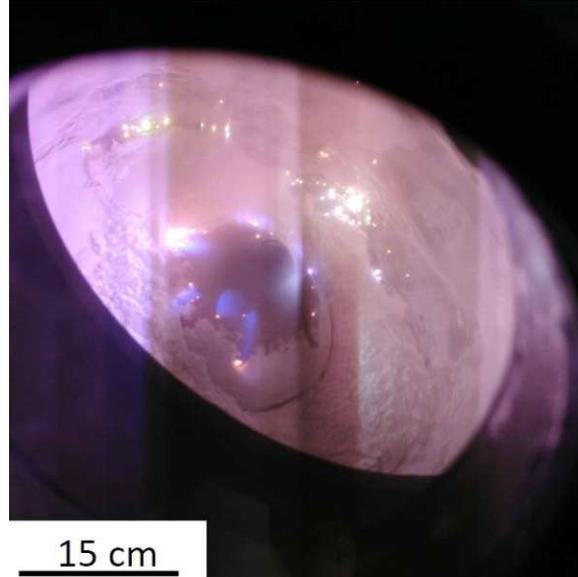
Im Experiment wurde die Spannung auf 350 V geregelt, was zu einer Leistung zwischen 500 und 700 W bei einem Strom von etwa 2 A geführt hat. Die üblichen Werte von  $10 \text{ Wmin/cm}^2$  können bei einer Ätzdauer von 40 Minuten somit nicht erreicht werden. Eine längere Zeit ist aufgrund des Versagens der behelfsmäßigen Isolierung des Hammermechanismus nicht möglich. Unter der Annahme, dass das Substrat zumindest einmal zur Gänze exponiert wurde, ergibt sich ein Energieeintrag von  $0,024 \text{ Wmin/cm}^2$ . Um den vorgestellten Wert von  $10 \text{ Wmin/cm}^2$  gerecht zu werden, müssten 600 ml Substrat etwa 7 h vorgereinigt werden.

Das Magnetron in der Beschichtungsschale wurde so konzipiert, dass bei jeder Umdrehung jeweils eine sehr begrenzte Substratmenge auf dem Mittelkegel kurzzeitig zum Liegen kommt. Diese wird dann aktiv geätzt. Bei fortschreitender Drehung sorgt die Durchmischung zudem für gleichmäßiges Reinigen der totalen Oberfläche. Wie aus **Abbildung 159a** zu erkennen, zündet die Plasmaentladung zumindest zeitweise komplett durch. Gut zu sehen ist, dass sich das Pulver in der gesamten Schale verteilt. Außerdem kommt das Pulver wie erwartet in der Zeit zwischen den Schlägen auf der Kegeloberseite zum Ruhen. Bei ungünstiger Verteilung des Pulvers erlischt das intensive, durch das Magnetron unterstützte Plasma über dem Mittelkegel. Es sind Entladungen an der Substratoberfläche zu beobachten (**Abbildung 159b**). Wird die Schale weitergedreht, verteilt sich das Pulver wieder gleichmäßig in der Schale und das Plasma zündet erneut. Eine massive Aufladung des Substrates könnte mit Hochfrequenz- oder gepulstem Ätzen verhindert werden.

a)



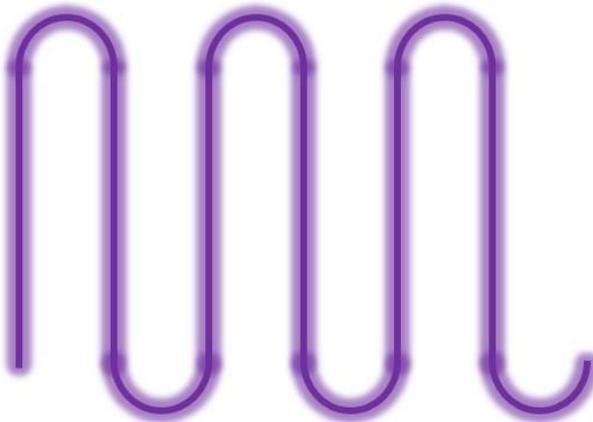
b)



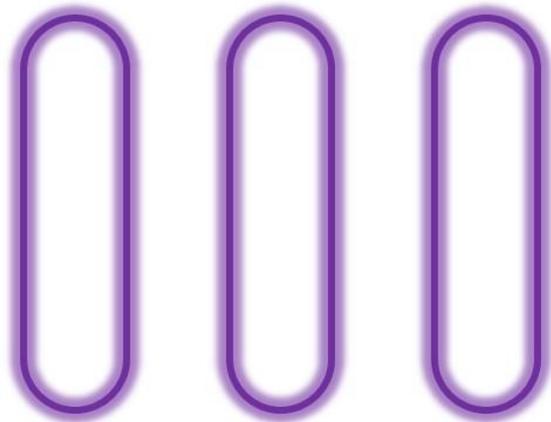
**Abbildung 159** Vorreinigung von 600 ml S38 MHGs a) Gezündetes Plasma über zentralem Kegel  
b) Partielle Entladung über dem zentralen Kegel; Entladungen am Substrat auf der Schalenwand

Um jedoch eine stabilere Entladung aufrecht erhalten zu können, sollte das Design des Magnetrons dahingehend verändert werden, dass sich kein kontinuierlicher mäanderförmiger Ringstorm ausbildet (**Abbildung 160a**), sondern einzelne, in sich geschlossene Schleifen (**Abbildung 160b**). Wird, bedingt durch ungleichmäßige Verteilung des Pulvers, die Entladung an einer Stelle unterbrochen, kommt, wie bereits beschrieben, im ersten Fall die gesamte Entladung zum Erliegen. Bei einzelnen Schleifen besteht allerdings weiterhin die Möglichkeit, dass die Schleifen, die nicht an der Entladung gehindert werden, weiterhin aktiv bleiben.

a)



b)



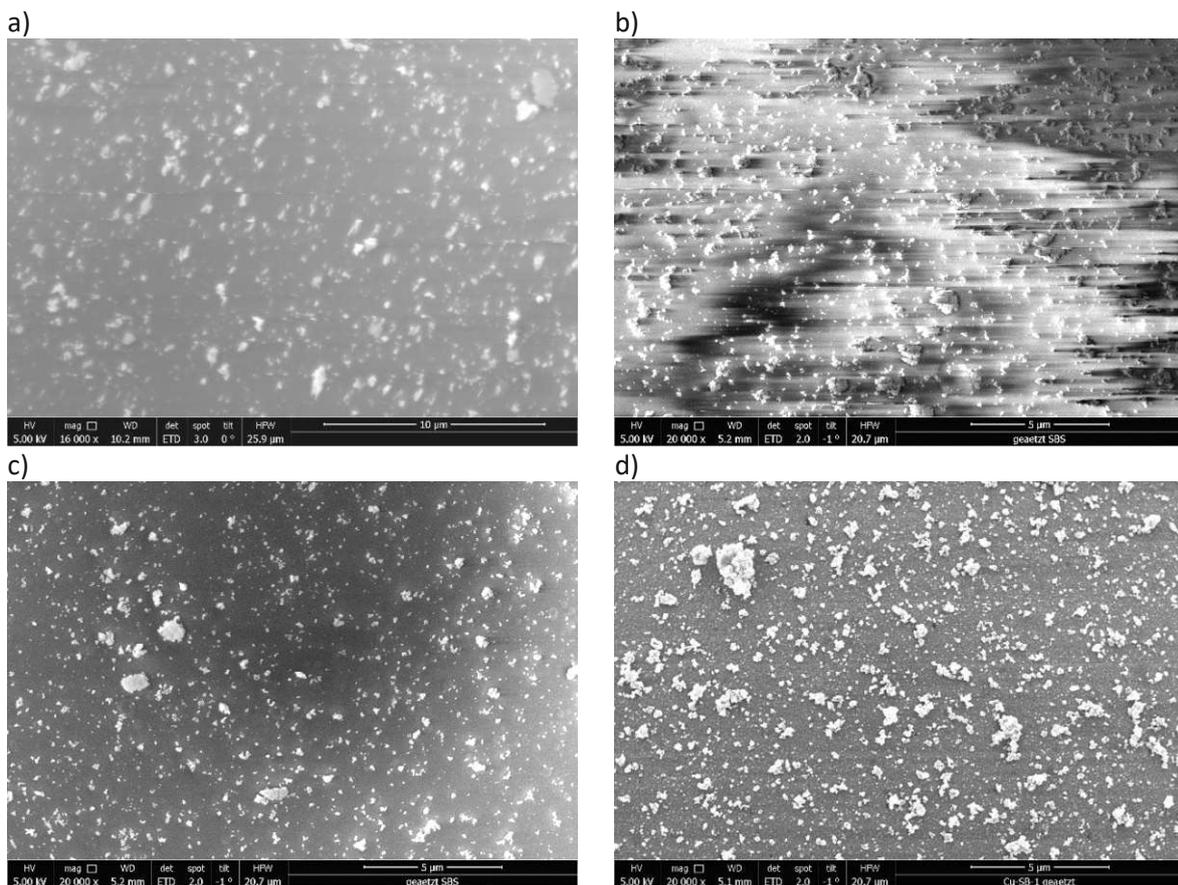
**Abbildung 160** a) Vereinfacht dargestelltes, mäanderförmiges Plasma  
b) Vereinfacht dargestelltes Plasma mehrerer Einzelschleifen

Zur Charakterisierung des Vorreinigungseffekts nach 40 minütiger Plasmabehandlung, wurden direkt nach dem Ätzen sowie nach der Beschichtung mit Kupfer für 30 Minuten, geringe Mengen an Substrat entnommen und die Oberflächen im SEM charakterisiert. Da der Schlagmechanismus nach 40 + 30 Minuten defekt wurde, wurde die Beschichtungsgeometrie auf die frei bewegliche Schale, platziert auf dem Drehteller, umgebaut und das Magnetsystem aus der Beschichtungsschale entfernt. Das vorbeschichtete Substrat wurde im Anschluss 3 Stunden mit Kupfer (2x 1000 W) weiterbeschichtet.

Nach Berechnungen aus dem Theoriemodell ergibt sich eine Schichtdicke von 10 nm. Die notwendige Leitfähigkeit für Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop kann somit garantiert werden.

Die chemische Analyse mittels EDX-Messungen an den geätzten MHGs zeigen keinen Unterschied im Vergleich zu den unbehandelten. Damit kann ein Materialabtrag der Schale und damit eine Deposition von Schalenmaterial auf dem Granulat ausgeschlossen werden. Da die Schale aus Aluminium gefertigt wurde und durch eine Vielzahl an Experimenten mit Kupfer beschichtet wurde, wäre eine geringfügig leitfähige Schicht bei dem eventuellen Abtrag der Schalenwand zu erwarten. Auf den Aufnahmen des Elektronenmikroskops nach dem Ätzvorgang (**Abbildung 161b**) zeigen sich jedoch massive Aufladungen. Daher ist diese Deposition auszuschließen. Die vorbehandelten MHGs wurden absichtlich nicht mit einer leitfähigen Schicht, wie bei Isolatoren üblich (4 nm AuPd), versehen (**Abbildung 161a**).

Nach dem Ätzen und der Entnahme von etwa 5 ml Substrat für die Aufnahmen im SEM wurde das Substrat, wie bereits erwähnt, 30 Minuten mit Kupfer beschichtet. Die Agglomeration wurde hierbei weiterhin mit dem Hammermechanismus unterdrückt. Mit dem Theoriemodell lässt sich eine Schichtdicke von 2 nm berechnen, welche bereits eine ausreichende Leitfähigkeit für Aufnahmen im SEM aufweist (**Abbildung 161c**).



**Abbildung 161** a) Unbeschichtete, ungeätzte MHGs S38  
 b) Unbeschichtete, 40 Minuten geätztes Substrat  
 c) 30 Minuten Cu-Beschichtung mit Hammermechanismus  
 d) 3 Stunden Cu-Beschichtung mit Schlagmechanismus

Für die Abscheidung von Schichtdicken, die mit der Herstellung ohne Vorbehandlung vergleichbar sind, wurde der Hammermechanismus durch den standardmäßig verwendeten Drehteller ersetzt. Bei

einer zusätzlichen Beschichtungszeit von 3 Stunden zu den bereits mit Hammermechanismus durchgeführten 30 Minuten ergibt sich eine berechnete Schichtdicke von 10 nm. Die Oberfläche zeigt die übliche körnige Struktur. Ein Einfluss durch die Vorbehandlung ist nicht bemerkbar.

Wie aus dem Verhältnis der Abschätzung des erzielten Energieeintrags pro Oberfläche von  $0,024 \text{ Wmin/cm}^2$  zu dem üblichen Eintrag von  $10 \text{ Wmin/cm}^2$  bereits ersichtlich ist, wird die Oberfläche nur unzureichend vorgereinigt. Eine dezidierte Veränderung der Struktur wird nicht erwartet. In den Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop bestätigt sich diese Erwartungshaltung.

## 7. Conclusio

In dieser Arbeit wurde eine Beschichtungsgeometrie für granulare Materialien mittels Kathodenzerstäubung („sputter deposition“) entwickelt. Für die Quantifizierung von Schichtdicke, Homogenität der Schichtdicke sowie Schichtdickenverteilung innerhalb der beschichteten Proben wurden geeignete Messtechniken identifiziert oder entwickelt. Ein Theoriemodell zur Vorhersage der Schichtdicke in Abhängigkeit der Beschichtungszeit oder umgekehrt wurde erstellt und durch die Eingabe von wenigen Parametern möglichst allgemein anwendbar gestaltet.

Spezielle Anforderungen an das Granulat für die Beschichtung sind neben der Vakuumtauglichkeit nicht gegeben. Die Form, ob eckig oder rund, spielt keine Rolle. Lediglich die Größe ist auf 5 – 500  $\mu\text{m}$  Durchmesser begrenzt. Wird der mittlere Durchmesser kleiner, so steigt die zu beschichtende Oberfläche ebenfalls an. Die insgesamt erzielbare maximale Schichtdicke fällt verhältnismäßig gering aus. Generell ist die mit einem Durchlauf maximal abscheidbare Schichtdicke von der Targetdicke begrenzt, da dieses bei vollständiger Erosion gewechselt werden muss.

Granulat im Allgemeinen und im Speziellen mit kleinen Durchmessern und geringen Dichten agglomeriert im Vakuum. Ein von Gerwin Schmid auf der Technischen Universität Wien entwickelter Beschichtungsmechanismus mit kleiner Schale für etwa 20 ml granulares Material konnte erfolgreich hochskaliert werden. Um die Agglomeration des Pulvers im Vakuum zu unterdrücken, wird bis zu einem Liter Pulver in eine Schale (SuperBowl, SB) gefüllt, die frei beweglich auf einem Drehteller gelagert wird. Der Drehteller sorgt mit am Rand versehenen Bolzen im rotierenden Fall für den kontinuierlichen Hub der Schale. Diese kann auf dem Drehteller abgleiten und schlägt gegen die Bolzen. Der so ausgeführte Schlag bricht die makroskopischen Agglomerationen auf. Das Pulver kann dadurch allseitig beschichtet werden. Die Partikelejektion aus der Schale kann durch einen abgeschrägten Schalenrand, der im Entferntesten an eine herkömmliche Beton-Mischmaschine erinnert, komplett unterdrückt werden. Für geringere Substratmengen wurde ebenfalls eine Beschichtungsschale mit einem Fassungsvermögen von bis zu 100 ml (mittlere Schale, MS) entwickelt.

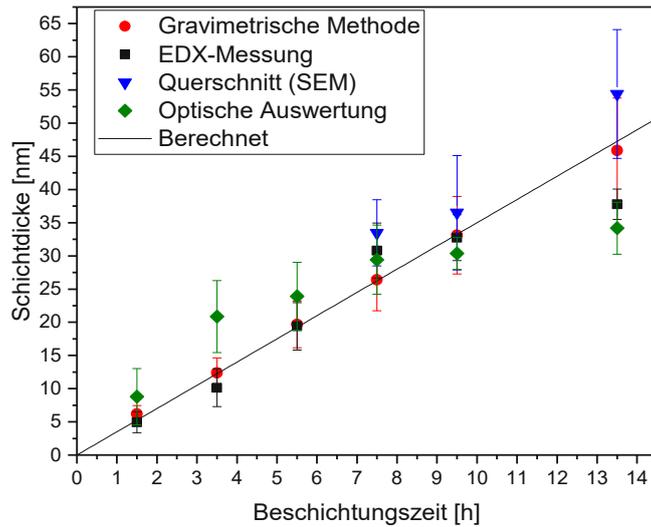
Für die Quantifizierung der abgeschiedenen Schichten, im Speziellen im Hinblick auf Homogenität und Schichtdicke, wurden mehrere Methoden entwickelt, wobei jede für einen begrenzten Schichtdickenbereich gültig ist.

- **Optische Methode:** Sind sowohl Substrat als auch Schicht für Licht transparent, so kann über die Absorption des Lichts mithilfe dem Beer-Lambertschen Gesetz bei bekanntem Brechungsindex des Schichtmaterials die Schichtdicke berechnet werden. Die Software

„DiamondView“, von Harald Mahr entwickelt, erlaubt die weitgehend automatisierte Berechnung von Schichtdicke und Schichtdickenverteilung aus Bildern, die mit dem Durchlicht-Mikroskop aufgenommen wurden. Diese Methode findet ihre Anwendung, wenn die Transparenz gegeben ist, und ist somit auf Schichten, abhängig vom Material, von bis zu 40 nm limitiert.

- **Elektronenmikroskop:** Am Elektronenmikroskop kann bei geeigneter Präparation die Schichtdicke am Schliff direkt untersucht werden. Hierbei ist bei ausreichend Materialkontrast die minimal messbare Schichtdicke nur von der Auflösung des Rasterelektronenmikroskops begrenzt, welche wenige Nanometer beträgt. Im Transmissionselektronenmikroskop ist das Auflösungsvermögen zwar ungemein höher, der Aufwand in der Probenvorbereitung jedoch ebenfalls. Da meist nur einzelne beschichtete Körner vermessen werden, ist die Statistik sehr begrenzt.
- **Schichtdicke mittels EDX:** Die energiedispersive Röntgenspektroskopie macht sich die Eigenschaft zu Nutze, dass Atome mittels eines Elektronenstrahls angeregt werden und charakteristische Röntgenstrahlung emittieren. Abhängig von der Eindringtiefe des Elektronenstrahls erhält man somit auch eine gewisse Tiefeninformation. Wächst somit bei gleichbleibender Eindringtiefe der Anregungsbirne des Elektronenstrahls die Schichtdicke, so ist ein in Abhängigkeit der Beschichtungszeit linear zunehmender Schichtanteil aus der chemischen Zusammensetzung zu beobachten. Limitiert wird diese Methode durch das Verwenden einer geringen Beschleunigungsspannung (5kV), um oberflächensensitiv zu sein (Schichten sind nur einige nm dick). Dadurch können nur Elemente mit geringen Anregungsenergien gemessen werden. Zusätzlich muss das Substrat noch mitgemessen werden (die Schicht also vollständig durchdrungen werden), um über das Verhältnis von Schichtsignal zu Substratsignal mit einer Kalibrierung einer beliebig anderen Messmethode auf die Schichtdicke schließen zu können.
- **Gravimetrische Methode:** Bei der gravimetrischen Methode wird der Massezuwachs des Substrats durch Wiegen vor und nach der Beschichtung gemessen. Bei bekanntem mittleren Substratdurchmesser, Menge des eingefüllten Substrats und Dichte des beschichteten Materials kann durch geometrische Überlegungen die Masse zu gleichen Teilen auf die gesamte Anzahl der Körner verteilt werden. Limits der Anwendbarkeit zeigt diese Methode bei sehr geringen Massezuwächsen, da hier der Fehler der Waage die berechenbare Schichtdicke massiv beeinflusst. Weiters muss garantiert werden, dass keine Partikel aus der Schale ejektiert werden sowie das gesamte eingefüllte Pulver gewogen wird.

Da sich bei Granulaten insgesamt sehr große totale Oberflächen und damit zusammenhängend sehr lange Beschichtungszeiten ergeben, wird der Bedarf einer Vorhersage der Beschichtungszeit oder Schichtdicke deutlich. Es wurde ein semi-analytisches Modell erstellt, welches mit nur wenigen essenziellen Eingabeparametern äußerst exakte Abschätzungen zulässt. Die vorab zu ermittelnden Parameter wären hierbei: Mittlerer Korndurchmesser, Beschichtungsrate am planen Substrat, zu beschichtendes Volumen, Sphärizität der Partikel (Abweichung der Form von einer Kugel) sowie Packungsdichte des Pulvers. Durch die Abschätzung der exponierten Oberfläche über ein 3-dimensionales CAD-Modell der Beschichtungsgeometrien sowie einem zugehörigen experimentell bestimmten Korrekturfaktor, der im Wesentlichen vom spezifischen Rieselverhalten des Pulvers abhängt, wird das Theoriemodell komplettiert.



**Abbildung 162** Verschiedene Messmethoden an unterschiedlichen abgeschiedenen Kupfer-Schichtdicken auf einem Liter Mikrohohlglaskugeln

Werden die hier vorgestellten Messmethoden (Gravimetrisch, EDX-Messung, SEM-Aufnahmen am Querschnitt und optische Auswertung am Durchlichtmikroskop) und das Theoriemodell kombiniert, ergibt sich ein äußerst konsistentes Bild für die Ermittlung der Schichtdicke, wobei jede Methode ihre Limits hat und nur in gewissen Schichtdickenbereichen anwendbar ist. Anhand der Beschichtungsreihe von Kupfer, abgeschieden bei 2x 1000 W auf einem Liter Mikrohohlglaskugeln in der SuperBowl-Geometrie kann dies verdeutlicht werden (**Abbildung 162**). Besonders guten Aufschluss über die Homogenität der Schichtdicken, sowohl auf einzelnen Körnern als auch die Schichtdickenverteilung im kompletten beschichteten Volumen, gibt hier die optische Methode. Die Abweichungen befinden sich in einem Fehlerbereich von etwa  $\pm 3$  nm.

Zur Substratvorbereitung wurde im zentralen Kegel der SuperBowl ein Magnetron installiert, das durch Anlegen einer Gleichspannung ein Seesternförmiges Plasma in Substratnähe zündet und die Substratoberfläche durch Ionenbombardement reinigt.

Abschließend wurden einige Applikationen für beschichtetes Granulat identifiziert, die im Folgenden stichwortartig aufgelistet werden:

- Haftvermittler auf granularen Materialien: Insbesondere für Diamanten relevant, die in der Schleifmittelindustrie für Beton- oder Gesteinsbohrer verwendet werden. Ebenfalls relevant sind Haftvermittler auf keramischen Partikeln, welche in Hochleistungsstähle durch Sintern eingearbeitet werden.
- Pulverförmiges Ausgangsmaterial von Lithium-Ionen-Akkus: Herkömmliche Li-Ionen-Akkus werden mit pulverförmigem Ausgangsmaterial hergestellt. Durch gezielte Beschichtung können Steigerungen in der Kapazitäts- sowie Leistungsdichte erzielt werden.
- Leitfähige Additive: Leitfähig beschichtete Mikrohohlglaskugeln stellen eine leichte Alternative zu Vollmetallpartikeln als Additive für Kleber, Lacke und Farben sowie Kunststoffbauteile dar.
- Steigerung des Infrarotreflexionsvermögens: Partikel, die Licht und im Speziellen Infrarotstrahlung reflektieren können, sind nicht nur für Sicherheitsmerkmale interessant, sondern auch in der Baubranche, um Energiekosten für Heizung oder Kühlung zu sparen.

## 8. Ausblick

Verbesserungsbedarf besteht sowohl im Beschichtungsprozess als auch in der Auswertung der Schichtdicke sowie dem Theoriemodell zur Vorhersage der Schichtdicke. Die Potentiale sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Für die Schichtabscheidung ist die Substrattemperatur ein entscheidender Faktor beispielsweise für die Haftung oder Ausbildung spezieller Phasen oder Kristallstrukturen. Um die Substrattemperatur zu regulieren, könnte eine Schale, bei der Kanäle innerhalb der Schalenwand verlaufen, über eine zentral gelagerte Hohlwelle mit Kühlwasser gespeist werden und damit optional auch beheizt werden.

Granulate im Allgemeinen haben bei konstantem totalen Volumen und kleiner werdenden Durchmessern stark anwachsende Oberflächen. Die eigentliche Limitierung der minimalen mittleren Korngröße für dieses System stellt die maximal abscheidbare Schichtdicke dar, die ihrerseits wiederum über die einsetzbare Targetdicke sowie Anzahl limitiert ist. So ist für einen Liter Mikrohohlglaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von  $19\ \mu\text{m}$  und dem Einsatz von zwei Kupfertargets eine maximale Schichtdicke von  $50\ \text{nm}$  möglich. Möchte man diese erhöhen, so kann entweder die Targetanzahl erhöht werden oder die Targets näher an das Substrat herangeführt werden.

Ähnlich eines Roll-to-Roll-Beschichtungsverfahrens für Folien scheint vermutlich ein kontinuierlicher Prozess die vernünftigste Möglichkeit, um den Durchsatz weiter zu erhöhen. Eine Schneckenförderung wird hier als geeigneter Ansatz angedacht, bei der man horizontal in das Pulverbett sputtern kann. Die Quellenanzahl kann somit beliebig über die Länge der Schnecke variiert werden.

Für die Substratvorbehandlung, im Speziellen das magnetron-unterstützte Ionenätzen, wurde bereits ein geeigneter Ansatz vorgestellt. Verbesserungspotential liegt hier vor allem in der Kombination mit der Schalenkühlung und somit auch in der Kühlung des Magnetsystems. Über die erwähnte, zentrale Lagerung der Schale mit geeigneter Durchführung des Kühlmediums über eine Hohlwelle lässt sich ebenfalls das Magnetron im Inneren des Kegels drehbar ausführen. Ein Effekt des drehbaren bzw. statisch im Verhältnis zur Schale stehenden Magnetrons könnte beispielsweise eine stabilere Entladung sein. Eine weitere Optimierung des Magnetrons und Erweiterung auf die Außenwand der Schale würde ebenfalls die Effizienz steigern. Auch ein intelligenteres Design des Magnetrons in Form einzelner, in sich geschlossener Magnetschleifen könnte für eine stabilere Entladung sorgen und würde bei einer Unterbrechung des über die gesamte Kegeloberfläche geschlossenen Ringstromes nicht zum kompletten Erlöschen der Entladung führen.

Für die Durchmischung des Granulates während dem Ätzen wurde das Getriebe und die Aufhängung ausreichend elektrisch isoliert. Der Schlagmechanismus hat diesbezüglich jedoch noch Verbesserungsbedarf. Den Hammerkopf selbst könnte man deshalb aus einem Isolatormaterial, wie z. B. Teflon, ausführen und durch Abschattung vor dem Beschichten und damit dem Leitfähig-werden schützen. Eine weitere Möglichkeit wäre es, den Hammer weiterhin aus Aluminium auszuführen, um der mechanischen Beanspruchungen besser standhalten zu können und die elektrische Isolierung über die Grundplatte sowie die Getriebegruppe vorzunehmen.

Messtechnisch ist die optische Messung der Schichtdicke in den Fokus zu rücken, um vor allem bei geringeren Schichtdicken zuverlässigere Ergebnisse zu erlangen. Durch den Vorteil der statistischen Relevanz ist die Aussagekraft dieser Messmethode theoretisch am höchsten, sofern eine transparente Schicht und Substrat vorliegt. Durch die Reduzierung von Mehrfachreflexionen sowie Optimierung des Strahlenganges des Lichts wurden zumindest auf der Hardwareseite bereits erste Schritte zur Verbesserung unternommen. Auf der Softwareseite kann über eine beliebige Vielzahl aus Kombinationen von Substrat und Schichtmaterial eine geeignete Basis zur Kalibrierung erstellt werden.

Das vorgestellte semi-analytische Vorhersagemodell für die Schichtdicke bzw. für die Beschichtungszeit hätte insofern noch Optimierungsbedarf, als dass die exponierte Oberfläche noch mit experimentell bestimmten Korrekturfaktoren versehen ist. Hauptsächlich hängen diese vom Rieserverhalten des Granulates ab und lassen sich wie folgt zusammenfassen: Je kleiner der mittlere Durchmesser und je geringer die Dichte eines Pulvers ist, umso schlechter ist das Rieserverhalten. Dies wiederum bedeutet, dass das Pulver besser in der Beschichtungsschale haftet und somit die effektive exponierte Oberfläche, im Vergleich zur Modellannahme, das Pulver wie eine Flüssigkeit zu betrachten, vergrößert.

Durch die aufgezählten Verbesserungen lässt sich das in dieser Arbeit entworfene, ohnehin schon sehr zuverlässige, wenn auch teilweise limitierte System noch verbessern. Insgesamt lässt sich festhalten, dass man Schichten mit wohldefinierten Dicken an Kleinserien von bis zu einem Liter Granulat pro Charge abscheiden kann.

## Literaturverzeichnis

- [1] J. Hell, Diplomarbeit: Aufbau und Charakterisierung einer PVD- Beschichtungsanlage zur Beschichtung granularer Materialien, Wien: Technische Universität Wien, 2009.
- [2] J. Bauer, Diplomarbeit: Beschichtung von hohlen Mikroglasskugeln mit Katalysatoren für die Hydrolyse von Natriumborhydrid (NaBH<sub>4</sub>) mittels Magnetron-Sputtering, Wien: Technische Universität Wien, 2016.
- [3] A. Eder, Diplomarbeit: Herstellung und Untersuchung bleifreier tribologischer Beschichtungen auf Silberbasis, Wien: Technische Universität Wien, 2013.
- [4] R. Hefer, Oberflächen und Dünnschichttechnologie, Berlin Heidelberg: Springer, 1987.
- [5] G. Kienel, Vakuumbeschichtung 4: Anwendungen Teil 1, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
- [6] N. Matsunami, Y. Yamamura und et. al., „Energy Dependence of the Yields of Ion-Induced Sputtering of Monatomic Solids“ *IPPJ-AM*, Bd. 32, (1983).
- [7] J. Lindhard und M. Scharff, „Energy Dissipation by Ions in the keV Region“ *Phys. Rev.*, Bd. 124, 128, (1961).
- [8] „Institut für Angewandte Physik“ [Online]. Verfügbar: <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>. [Zugriff am 14. 11. 2016].
- [9] L. Maissel und R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, New York: McGraw-Hill Book Company, 1970.
- [10] H. Frey, Vakuumbeschichtung 1: Plasmaphysik - Plasmadiagnostik - Analytik, Düsseldorf: VDI-Verlag, 1995.
- [11] I. N. Stranski und L. Krastanow, „Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander“ *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, Bd. 71, 351-364, (1937).
- [12] G. Kienel und K. Röhl, Vakuumbeschichtung 2: Verfahren und Anlagen, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1995.
- [13] J. A. Thornton, „Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings“ *Journal of Vacuum Science & Technology*, Bd. 4, 830, (1975).
- [14] „Webelements“ [Online]. Verfügbar: <http://www.webelements.com/>. [Zugriff am 09. 01. 2013].

- [15] A. Anders, „A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching” *Thin Solid Films*, Bd. 518, 4087-4090, (2010).
- [16] M. M. Hawkeye, M. T. Taschuk und M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition of Thin Films*, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- [17] Y.-P. Zhao, D.-X. Ye, G.-C. Wang und T.-M. Lu, „Designing Nanostructures by Glancing Angle Deposition” *Proc. of SPIE*, 59-73, (2003).
- [18] K. D. Harris und J. C. Sit, „Fabrication and Optical Characterization of Template-Constructed Thin Films With Chiral Nanostructure” *IEEE Transactions on Nanotechnology*, Bd. 1, 122-128, (2002).
- [19] K. Robbie und M. J. Brett, „Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications” *J. Vac. Sci. Technol. A*, Bd. 15, 1460-1465, (1997).
- [20] S. Berg und T. Nyberg, „Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes” *Thin Solid Films*, Bd. 476, 215-230, (2005).
- [21] D. Depla und S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition*, Berlin: Springer-Verlag, 2008.
- [22] P. K. Shukla und A. A. Mamun, *Introduction to Dusty Plasma Physics*, London: IOP Publishing Ltd, 2002.
- [23] D. A. Mendis, „Dust in Cosmic Plasma Environments” in *Invited contribution to the Proceedings of a Workshop on Thermodynamics and Kinetics of Dust Formation in the Space Medium*, Houston, 1987.
- [24] V. E. Fortov und G. Morfill, *Complex and Dusty Plasmas*, Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2010.
- [25] A. Bouchoule, „Dusty plasmas” *Physics World*, Bd. 6, 47-51, (1993).
- [26] H. Kersten, H. Deutsch und G. M. W. Kroesen, „Charging of micro-particles in plasma-dust interaction” *International Journal of Mass Spectrometry*, Bd. 233, 51-60, (2004).
- [27] H. Kersten, H. Deutsch, W. Stoffels und G. Kroesen, „Plasma-powder interaction: trends in applications and diagnostics” *International Journal of Mass Spectrometry*, Bd. 223, 313-325, (2003).
- [28] H. Kersten, P. Schmetz und G. Kroesen, „Surface Modification of powder particles by plasma deposition of thin metallic films” *Surface and Coatings Technology*, Bd. 108, 507-512, (1998).
- [29] H. Kersten, H. Deutsch, E. Stoffels, W. Stoffels, G. Kroesen und R. Hippler, „Micro-Disperse Particles in Plasmas: From Disturbing Side Effects to New Applications” *Contrib. Plasma Phys.*, Bd. 41, Nr. 6, 598-609, (2001).

- [30] R. J. Seeböck, W. Böhme, W. E. Köhler, M. Fömheld und S. Veprek, „The dynamics of dust particles in silane glow discharges between parallel plates” *Plasma Science and Technology*, Bd. 3, 359-368, (1994).
- [31] J. Kang, R. N. Carlile, J. F. O’Hanlon und S. M. Collings, „Mapping of radio frequency plasma potential throughout a particle trapping region using an emissive probe” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Bd. 14, 639-643, (1996).
- [32] H. R. Maurer und H. Kersten, „On the heating of nano- and microparticles in process plasmas” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 44, 174029, (2011).
- [33] G. H. P. M. Swinkels, H. Kersten, H. Deutsch und G. M. W. Kroesen, „Microcalorimetry of dust particles in a radio-frequency plasma” *Journal of Applied Physics*, Bd. 88, Nr. 4, 1747-1755, (2000).
- [34] W. Paul und H. Steinwendel, „Verfahren zur Trennung bzw. zum getrennten Nachweis von Ionen verschiedener spezifischer Ladung“. Deutschland Patent 944900, 28. 06. 1956.
- [35] K. Jousten, Wutz Handbuch Vakuumtechnik, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2010.
- [36] F. M. Penning, „Ein neues manometer für niedrige gasdrucke, insbesondere zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-5}$  mm” *Physica*, Bd. 4, Nr. 2, 71-75, (1937).
- [37] „Institut für Photovoltaik, UNI Stuttgart” [Online]. Verfügbar: <http://www.ipv.uni-stuttgart.de/forschung/messtechnik/REM.html#Theorie>. [Zugriff am 08. 01. 2013].
- [38] H. Günzler und H. U. Gremlich, IR-Spektroskopie eine Einführung, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [39] P. R. Griffiths und J. A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [40] W. Demtröder, Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 2006.
- [41] D. Hacman, „Optische Messwerte an Metallaufdampfschichten im Dickengebiet bis zur Grenze der Durchsichtigkeit” in *Balzers Fachbericht*, 1965.
- [42] H. Mahr, Dissertation: Bis zum Zeitpunkt der Abgabe nicht fertiggestellt, Wien: Technische Universität Wien, 2017.
- [43] M. Smolle, Diplomarbeit: Optische Eigenschaften von beschichteten transparenten Granulaten mit beliebiger Form, Wien: Technische Universität Wien, 2014.
- [44] „Win X-Ray - Electron Beam Scattering Modeling” [Online]. Verfügbar: <http://montecarlomodeling.mcgill.ca/software/winxray/download.html>. [Zugriff am 05. 10. 2016].

- [45] F. Eggert, Standardfeie Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Norderstedt: Books on Demand GmbH, 2005.
- [46] K. Kanaya und S. Okayama, „Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets“ *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bd. 4, 43, (1972).
- [47] „Duran Group“ [Online]. Verfügbar: <http://www.duran-group.com/de/ueber-duran/duran-eigenschaften.html>. [Zugriff am 08. 06. 2015].
- [48] L. Smith und P. Midha, „Computer simulation of morphology and packing behaviour of irregular particles, for predicting apparent powder densities“ *Computational Materials Science*, Bd. 7, 377-383, (1997).
- [49] G. Scott und D. Kilgour, „The density of random close packing of spheres“ *Brit. J. Appl. Phys.*, Bd. 2, 863-866, (1969).
- [50] M. Zogg, Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik, Stuttgart: B.G. Teubner, 1993.
- [51] G. Schmid, Dissertation: A hybrid hydrolytic hydrogen storage system based on catalyst sputter-coated hollow glass microspheres, Wien: Technische Universität Wien, 2016.
- [52] M. Paunovic und M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- [53] C. M. Yu und J. D. Illige, „Apparatur for electroplating particles of small dimension“. US Patent 4.316.786, 23. 02. 1982.
- [54] F. M. Gilbert, „Plating of small parts“. US Patent 3.397.126, 13. 08. 1968.
- [55] J. A. Patterson, „Process of coating particles with metals“. US Patent 3.577.324, 04. 05. 1971.
- [56] S. Fujii, H. Hamasaki, H. Takeoka, T. Tsuruoka, K. Akamatsu und Y. Nakamura, „Electroless nickel plating on polymer particles“ *Journal of Colloid and Interface Science*, Bd. 430, 47-55, (2014).
- [57] J. Hu, W. Li, J. Chen, X. Zhang und X. Zhao, „Novel plating solution for electroless deposition of gold film onto glass surface“ *Surface & Coatings Technology*, Bd. 202, 2922-2926, (2008).
- [58] Z. Yan, Z. Tong, Z. Run, C. Jiping und D. Yuexin, „Hollow Ceramic Microsphere Coated with Co by Electroless Plating and Its Electromagnetic Properties“ *Rare Metal Materials and Engineering*, Bd. 39, Nr. 4, 587-592, (2010).
- [59] G. O. Mallory und J. B. Hajdu, Electroless Plating: Fundamentals And Applications, Norwich, New York: Noyes Publications/ William Andrew Publishing, LLC, 1990.

- [60] M. E. Ayturk und Y. H. Ma, „Electroless Pd and Ag deposition kinetics of the composite Pd and Pd/Ag membranes synthesized from agitated plating baths” *Journal of Membrane Science*, Bd. 330, 233-245, (2009).
- [61] C. Chen, C. H. Chen, S. Cherng und T. Wei, „Electroless deposition of platinum on indium tin oxide glass as the counterelectrode for dye-sensitized solar cells” *Materials Chemistry and Physics*, Bd. 124, 173-178, (2010).
- [62] Y. Kobayashi, Y. Ishii, H. Yamane, K. Watanabe, H. Koda, H. Kunigami und H. Kunigami, „Fabrication of TiO<sub>2</sub>/Pt core-shell particles by electroless metal plating” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Bd. 448, 88-92, (2014).
- [63] S. S. Kim, S. T. Kim, J. M. Ahn und K. H. Kim, „Magnetic and microwave absorbing properties of Co-Fe thin films plated on hollow veramic microspheres of low density” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Bd. 271, 39-45, (2004).
- [64] X. A. Li, X. J. Han und P. Xu, „Microstructure evolution and magnetic properties of Co-B coatings electrolessly plated on hollow microspheres” *Applied Surface Science*, Bd. 255, 6125-6131, (2009).
- [65] X. Li, Y. X. Duan, Y. Zhao und L. Zhu, „Effects of heat treatment on magnetic properties of Co - Fe-plated hollow ceramic microspheres” *Progress in Natural Science: Materials International*, Bd. 21, 392-400, (2011).
- [66] W. J. Kim und S. S. Kim, „Preparation of Ag-coated hollow microspheres via electroless plating for application in lightweight microwave absorbers” *Applied Surface Science*, Bd. 329, 219-222, (2015).
- [67] S. Shukla, S. Seal, J. Akesson, R. Oder, R. Carter und Z. Rahmann, „Study of mechanism of electroless copper coating of fly-ash cenosphere particles” *Applied Surface Science*, Bd. 181, 35-50, (2001).
- [68] S. M. Nyale, O. O. Babajide, G. D. Birch, N. Böke und L. F. Petrik, „Synthesis and characterization of coal fly ash-based foamed geopolymer” *Procedia Environmental Sciences*, Bd. 18, 722-730, (2013).
- [69] S. Zhang, *Nanostructured Thin Films and Coatings - Functional Properties*, Boca Raton, Florida, USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.
- [70] L. Wang, L. Liu, D. Xue, H. Kang und C. Liu, „Wet routes of high purity BaTiO<sub>3</sub> nanopowders” *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 440, 78-83, (2007).
- [71] M. Liu, D. Xue und K. Li, „Soft-chemistry synthesis of LiNbO<sub>3</sub> crystallites” *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 449, 28-31, (2008).

- [72] C. D. E. Lakeman und A. Payne, „Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics“ *Materials Chemistry and Physics*, Bd. 38, 305-324, (1994).
- [73] M. Guglielmi, G. Kickelbick und A. Martucci, *Sol-Gel Nanocomposites*, New York: Springer Science, 2014.
- [74] L. Sun, S. Wan, Z. Yu und L. Wang, „Optimization and modeling of preparation conditions of TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated on hollow glass microspheres using response surface methodology“ *Separation and Purification Technology*, Bd. 125, 156-162, (2014).
- [75] C. Shifu und C. Gengyu, „Photocatalytic Oxidation of Nitrite by Sunlight using TiO<sub>2</sub> supported on Hollow Glass Microbeads“ *Solar Energy*, Bd. 73, Nr. 1, 15-21, (2002).
- [76] J. Cho, Y. J. Kim und B. Park, „Novel LiCo<sub>2</sub> Cathode Material with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coating for a Li Ion Cell“ *Chem. Matter.*, Bd. 12, 3788-3791, (2000).
- [77] M. Haraguchi, F. Komatsu, K. Tajiri, T. Okamoto, M. Fukui und S. Kato, „Fabrication and optical characterization of a TiO<sub>2</sub> thin film on a silica microsphere“ *Surface Science*, Bd. 548, 59-66, (2004).
- [78] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*, Norwich, New York, USA: Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, 1999.
- [79] R. F. Bunshah, *Handbook of Hard Coatings*, Norwich, New York, USA: Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, 2001.
- [80] C. Vahlas, B. Caussant, P. Serp und G. N. Angelopoulos, „Principles and applications of CVD“ *Materials Science and engineering*, Bd. 53, 1-72, (2006).
- [81] M. Karches, M. Morstein, P. R. v. Rohr, R. L. Pozzo, J. L. Giombi und M. A. Baltanas, „Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination“ *Catalysis Today*, Bd. 72, 267-279, (2002).
- [82] M. Morstein, M. Karches, C. Bayer, D. Casanova und P. R. Rohr, „Plasma CVD of Ultrathin TiO<sub>2</sub> Films on Powders in a Circulating Fluidized Bed“ *Chemical Vapor Deposition*, Bd. 6, Nr. 1, 16, 2000.
- [83] M. Karches, M. Morstein und P. R. v. Rohr, „Encapsulation of abrasive particles by plasma CVD“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 169, 544-548, (2003).
- [84] M. Quitzau, M. Wolter und H. Kersten, „Plasma Treatment of Polyethylen Powder Particles in a Hollow Cathode Glow Discharge“ *Plasma Processes and Polymers*, Bd. 6, 392-396, (2009).
- [85] M. Quitzau, M. Wolter, V. Zaporojtchenko, H. Kersten und F. Faupel, „Modification of polyethylen powder with an organic precursor in a spiral conveyor by hollow cathode glow discharge“ *The European Physical Journal D*, Bd. 58, 305-310, (2010).

- [86] H. Lee, M. Y. Song, J. Jurng und Y. K. Park, „The synthesis and coating of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using CVD process“ *Powder Technology*, Bd. 214, 64-68, (2011).
- [87] P. J. Kelly und R. D. Arnell, „Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications“ *Vacuum*, Bd. 56, 159-172, (2000).
- [88] I. Safi, „Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 127, 203-219, (2000).
- [89] J. Xu und K. Kato, „The effect of water vapor on the agglomeration of wear particles of ceramics“ *Wear*, Bd. 202, 165-171, (1997).
- [90] X. Yu und Z. Shen, „Photocatalytic TiO<sub>2</sub> films deposited on cenosphere particles by pulse magnetron sputtering method“ *Vacuum*, Bd. 85, 1026-1031, (2011).
- [91] X. Yu, Z. Shen, Z. Xu und S. Wang, „Fabrication and structural characterization of metal films coated on cenosphere particles by magnetron sputtering deposition“ *Applied Surface Science*, Bd. 253, 7082-7088, (2007).
- [92] X. Yu, Z. Xu und Z. Shen, „Metal copper films deposited on cenosphere particles by magnetron sputtering method“ *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bd. 40, 2894-2898, (2007).
- [93] X. Yu, Z. Shen und Z. Xu, „Preparation and characterization of Ag-coated cenospheres by magnetron sputtering method“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Bd. 265, 637-640, (2007).
- [94] X. Yu und Z. Shen, „The electromagnetic shielding of Ni films deposited on cenosphere particles by magnetron sputtering method“ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Bd. 321, 2890-2895, (2009).
- [95] X. Yu und Z. Shen, „Metal copper films coated on microparticle substrates using an ultrasonic-assisted magnetron sputtering system“ *Powder Technology*, Bd. 187, 239 - 243, 2008.
- [96] X. Yu, Z. Shen und C. Cai, „Millimeter wave electromagnetic interference shielding by coating expanded polystyrene particles with a copper film using magnetron sputtering“ *Vacuum*, Bd. 83, 1438-1441, (2009).
- [97] T. Eiki, „Process and apparatus for coating fine powders“. US Patent 4.940.523, 10. 7. 1989.
- [98] R. E. Toth, „Apparatus and method of treating fine powders“. US Patent 0.193.978 A1, 31. 8. 2006.
- [99] D. M. Makowiecki und J. A. Kerns, „Sputtering process and apparatus for coating powders“. US Patent 6.355.146 B1, 12. 3. 2002.

- [100] W. Ensinger und H. R. Müller, „Noble metal deposition on aluminium oxide powder surfaces by ion beam sputtering“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Bd. 141, 693-698, (1998).
- [101] W. Ensinger und H. R. Müller, „The rotating wing drum: An apparatus for ion beam treatment of powders“ *Review of Scientific Instruments*, Bd. 65, 2963-2967, (1994).
- [102] T. Abe, S. Akamura und K. Watanabe, „Surface modification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic grains using a new RF sputtering system developed for powdery materials“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 377, 194-201, (2004).
- [103] T. Abe, S. Akamura, K. Watanabe und Y. Honda, „Surface modification of polymer microparticles using a hexagonal-barrel sputtering system“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 402, 227-232, (2005).
- [104] S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara und T. Abe, „Surface coating of small SiO<sub>2</sub> particles with TiO<sub>2</sub> thin layer by using barrel-sputtering system“ *Thin Solid Films*, Bd. 513, 103 - 109, (2006).
- [105] T. Abe, H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara und S. Akamaru, „Surface coating of small SiO<sub>2</sub> particles with a WO<sub>3</sub> thin film by barrel-sputtering method“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 441, 157-161, (2007).
- [106] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara und T. Abe, „Surface coating with various metals on spherical polymer particles by using barrel sputtering technique“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 441, 162-167, (2007).
- [107] 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, 575-578, (2009).
- [108] H. Kersten, G. M. W. Kroesen und R. Hippler, „On the energy influx to the substrate during sputter deposition of thin aluminium films“ *Thin Solid Films*, Bd. 332, 282-289, (1998).
- [109] H. Kersten, H. Deutsch, E. Stoffels, W. Stoffels, G. Kroesen und R. Hippler, „Micro-Disperse Particles in Plasmas“ *Contrib. Plasma Phys.*, Bd. 41, Nr. 6, 598-609, (2002).
- [110] J. H. Day, „Thermochromism of inorganic compounds“ *Chemical Reviews*, Bd. 68, Nr. 6, 649-657, (1968).
- [111] C. B. Greenberg, „Optically switchable thin films: a review“ *Thin Solid Films*, Bd. 251, 81-93, (1994).
- [112] S. Kozo und F. Yutaka, *Inorganic Thermochromism*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1987.
- [113] P. Bamfield, *Chromic Phenomena; The Technological Applications of Colour Chemistry*, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, (2001).

- [114] C. G. Granqvist, „Window coatings for the future“ *Thin Solid Films*, Bd. 193, 730-741, (1990).
- [115] M. E. A. Warwick und R. Binions, „Advances in thermochromic vanadium dioxide films“ *Journal of Materials Chemistry A*, Bd. 2, 3275-3292, (2014).
- [116] „Orf - News“ [Online]. Verfügbar: <http://steiermark.orf.at/news/stories/2616480/>. [Zugriff am 23. 03. 2015].
- [117] „ASFINAG“ [Online]. Verfügbar: [http://www.asfinag.at/newsroom/wssarchiv/-/asset\\_publisher/3037242/content/pilotprojekt-zaubermarkierung-?p\\_o\\_p\\_id=56\\_INSTANCE\\_pjTWXODDm3vD](http://www.asfinag.at/newsroom/wssarchiv/-/asset_publisher/3037242/content/pilotprojekt-zaubermarkierung-?p_o_p_id=56_INSTANCE_pjTWXODDm3vD). [Zugriff am 13. 09. 2016].
- [118] G. V. Jorgenson und J. C. Lee, „Doped vanadium oxide for optical switching films“ *Solar Energy Materials*, Bd. 14, 205-214, (1986).
- [119] M. A. Sobhan, R. T. Kivaisi, B. Stjerna und C. G. Granqvist, „Thermochromism of sputter deposited WxV1-xO2 films“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Bd. 44, 451-455, (1996).
- [120] J. Ma, G. Xu, L. Miao, M. Tazawa und S. Tanemura, „Thickness - Dependent Structural and Optical Properties of VO2 Thin Films“ *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 50, 020215, (2011).
- [121] P. Jin und S. Tanemura, „Formation and Thermochromism of VO2 Films Deposited by RF Magnetron Sputtering at Low Substrate Temperature“ *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 33, 1478-1483, (1994).
- [122] N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson und C. G. Granqvist, „Thermochromic multilayer films of VO2 and TiO2 with enhanced transmittance“ *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Bd. 93, 1685-1687, (2009).
- [123] E. Kusano, J. A. Theil und J. A. Thornton, „Deposition of vanadium oxide films by directcurrent magnetron reactive sputtering“ *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Bd. 6, 1663-1667, (1988).
- [124] E. Abele, P. Kuske und H. Lang, Schutz vor Produktpiraterie, Heidelberg: Springer-Verlag, (2011).
- [125] C. Rozo, D. Jaque, L. F. Fonseca und J. G. Sole, „Luminescence of rare earth-doped Si-ZrO2 co-sputtered films“ *Journal of Luminescence*, Bd. 128, 1197-1204, (2008).
- [126] C. Rozo, L. F. Fonseca, D. Jaque und J. G. Sole, „Luminescence of Er-doped silicon oxide-zirconia thin films“ *Journal of Luminescence*, Bd. 129, 696-703, (2009).
- [127] E. Coetsee, J. J. Terblans, H. C. Swart, J. M. Fitz-Gerald und J. R. Botha, „Luminescence of Y2SiO5:Ce Nanocrystalline Thin Films“ *Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Bd. 7, 369-374, (2009).

- [128] G. Franzo, V. Vinciguerra und F. Priolo, „The excitation mechanism of rare-earth ions in silicon nanocrystals“ *Applied Physics A*, Bd. 69, 3-12, (1999).
- [129] Z. Ma, J. Zhou, Z. Chen und E. Xie, „Luminescence properties of terbium-doped SiCN thin films by rf magnetron reactive sputtering“ *Diamond & Related Materials*, Bd. 20, 475-479, (2011).
- [130] Y. Fujimoto und M. Nakatsuka, „Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass“ *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 40, 279-281, (2001).
- [131] M. Peng, C. Zollfrank und L. Wondraczek, „Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 21, 285106, (2009).
- [132] L. Zhang, G. Dong, J. Wu, M. Peng und J. Qiu, „Excitation wavelength-dependent near-infrared luminescence from Bi-doped silica glass“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 531, 10-13, (2012).
- [133] Z. Song, Z. Yang, D. Zhou und a. et., „The effect of P2O5 on the ultra broadband near-infrared luminescence from bismuth-doped SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO glass“ *Journal of Luminescence*, Bd. 131, 2593-2596, (2011).
- [134] B. Xu, J. Hao, S. Zhou und J. Qiu, „Ultra-broadband infrared luminescence of Bi-doped thin-films for integrated optics“ *Optics Express*, Bd. 21, Nr. 15, 18532-18537, (2013).
- [135] E. Hagen und H. Rubens, „Das Reflexionsvermögen einiger Metalle für ultraviolette und ultrarote Strahlen“ *Annalen der Physik*, Bd. 8, Nr. 5, 1-21, (1902).
- [136] „Sigma-Aldrich“ [Online]. Verfügbar: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/electrode-materials-for-lithium-ion-batteries.printerview.html>. [Zugriff am 02.05.2017].
- [137] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [138] D. Zuo, G. Tian, X. Li, D. Chen und K. Shu, „Recent progress in surface coating of cathode materials for lithium ion secondary batteries“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 706, 24-40, (2017).
- [139] G. H. S. Schmid, „A method for uniformly coating powdery substrates by“ *Surface & Coatings Technology*, Bd. 236, 253-360, (2013).
- [140] G. Schmid, C. Eisenmenger-Sittner, J. Hell und M. Quirchmair, „Vorrichtung zum Beschichten eines Substrates“. Österreich Patent AT 513 037 B1 2014-01-15, 15. 01. 2014.
- [141] G. Schmid, Diplomarbeit: Beschichten von Mikroglasskugeln zur Wasserstoffspeicherung in Verbindung mit NaBH<sub>4</sub>, Wien: Technische Universität Wien, 2009.

- [142] G. Schmid, C. Eisenmenger-Sittner, J. Hell, M. Horkel, M. Keding und H. Mahr, „Optimization of a container design for depositing uniform metal coatings on glass microspheres by magnetron sputtering“ *Surface & Coatings Technology*, Bd. 205, 1929-1936, (2010).
- [143] AJA. [Online]. Verfügbar: <http://www.ajaint.com/hv-rd-sputtering-sources-stillette-series.html>. [Zugriff am 29. 12. 2016].
- [144] „FerroTec“ [Online]. Verfügbar: <http://www.ferrotec-europe.de/de/htmls/ft.overview.php>. [Zugriff am 27. 10. 2014].
- [145] „ERIKS“ [Online]. Verfügbar: <http://www.eriks.de/medien/738/datei/65/Technisches-Handbuch-O-Ringe-neu.pdf>. [Zugriff am 17. 04. 2014].
- [146] J. Andersson, R. Erck und A. Erdemir, „Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres“ *Wear*, Bd. 254, 1070-1075, (2003).
- [147] Chen Yang, [Online]. Verfügbar: <http://www.smcomagnets.de/Index.htm>. [Zugriff am 27. 07. 2015].
- [148] S. Bissinger, Diplomarbeit: Plasmacharakterisierung eines Stabmagnetron, Wien: Technische Universität Wien, 2009.
- [149] S. Brandstätter, Bachelorarbeit: Magnetfeldmessung von Magnetrons, Wien: Technische Universität Wien, 2016.
- [150] MKS Instruments Deutschland GmbH, Multi Channel Flow Ratio/Pressure Controller Type 647C Instruction Manual, 2012-06.
- [151] „VAT - Das passende Ventil für jede Anwendung“ [Online]. Verfügbar: [http://www.vatvalve.com/de/products/catalog/A/010\\_1\\_V](http://www.vatvalve.com/de/products/catalog/A/010_1_V). [Zugriff am 22. 09. 2013].
- [152] „Mks Instruments“ [Online]. Verfügbar: <http://www.mksinst.com/product/product.aspx?ProductID=184>. [Zugriff am 19. 09. 2013].
- [153] M. Quirchmair, Diplomarbeit: Herstellung von Titandioxid-Schichten in anataser Phase auf Mikrogaskugeln mit Hilfe von reaktivem Pulsed-DC-Sputtern, Wien: Technische Universität Wien, 2012.
- [154] „Lascarelectronics“ EasyLog, [Online]. Verfügbar: <https://www.lascarelectronics.com/easylog-data-logger-el-usb-tc/>. [Zugriff am 10. 01. 2017].
- [155] „World Sustainable Energy Days 2015“ [Online]. Verfügbar: <http://amanac.eu/workshops/wsed2015/?b5-file=1980&b5-folder=1981>. [Zugriff am 27. 03. 2017].

- [156] M. L. Schmitt, J. E. Shelby und M. M. Hall, „Preparation of hollow glass microspheres from sol-gel derived glass for application in hydrogen gas storage“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 352, 626-631, (2006).
- [157] C. D. Hendricks, *Engineered Materials Handbook Volume 4*, Ohio, USA: ASM International, 1991.
- [158] S. A. Sherif, D. Yogi Goswami, E. K. Stefanakos und A. Steinflod, *Handbook of Hydrogen Energy*, Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014.
- [159] R. B. Castle, „Fused glassy particulates obtained by flame fusion“. US Patent 6.254.981, 03. 07. 2001.
- [160] P. Garnier, „Process for producing glass microspheres“. US Patent 4.661.137, 21. 06. 1985.
- [161] W. R. Beck, S. Paul und D. L. O'Brien, „Glass bubbles prepared by reheating solid glass particles“. USA Patent 3.365.315, 23. 01. 1968.
- [162] P. A. Howell und S. Paul, „Glass bubbles of increased collapse strength“. US Patent 4.391.646, 05. 07. 1983.
- [163] H. J. Marshall, „Glass microbubbles“. US Patent 4.767.726, 30. 08. 1988.
- [164] F. Podczeczek und Y. Miah, „The influence of particle size and shape on the angle of internal friction and the flow factor of unlubricated and lubricated powders“ *International Journal of Pharmaceutics*, Bd. 144, 187-194, (1996).
- [165] K. Meyer und I. Zimmermann, „Effect of glidants in binary powder mixtures“ *Powder Technology*, Bd. 139, 40-54, (2004).
- [166] S. Jonat, S. Hasenzahl, M. Drechsler, P. Albers, K. G. Wagner und P. C. Schmidt, „Investigation of compacted hydrophilic and hydrophobic colloidal silicon dioxides as glidants for pharmaceutical excipients“ *Powder Technology*, Bd. 141, 31-43, (2004).
- [167] „3M - Datasheet - S38HS“ [Online]. Verfügbar: <http://multimedia.3m.com/mws/media/6943630/3m-glass-bubbles-s38hs.pdf>. [Zugriff am 27. 03. 2017].
- [168] „3M - Datasheets“ [Online]. Verfügbar: <http://multimedia.3m.com/mws/media/8603190/datasheet-glassbubbles-im16k-final-lr-pdf.pdf>. [Zugriff am 28. 12. 2016].
- [169] „Sigmund Lindner“ [Online]. Verfügbar: [http://www.sigmund-lindner.com/fileadmin/user\\_upload/downloads/pds\\_de/PDS\\_de\\_SiLibeads\\_Typ\\_S.pdf](http://www.sigmund-lindner.com/fileadmin/user_upload/downloads/pds_de/PDS_de_SiLibeads_Typ_S.pdf). [Zugriff am 27. 03. 2017].

- [170] S. Martin und et. al., „Reinforcing Mechanism of Mg-PSZ Particles in Highly-Alloyed TRIP Steel“ *steel research int.*, Bd. 82, Nr. 9, 1134-1140, (2011).
- [171] „Sigma-Aldrich“ [Online]. Verfügbar: <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/stockroom-reagents/learning-center/technical-library/particle-size-conversion.html>. [Zugriff am 21. 12. 2015].
- [172] „BASF - NCM-Pulver“ [Online]. Verfügbar: [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/11/f19/Fetcenko%20-%20Industry%20Partners%20Panel\\_0.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/11/f19/Fetcenko%20-%20Industry%20Partners%20Panel_0.pdf). [Zugriff am 27. 03. 2017].
- [173] J. Wang, S. Yao, Y. Yu, T. Fu, P. Zhang und J. Zhao, „Improving the stability properties of 5V lithium nickel manganese oxide spinel by surface coating with cobalt aluminium oxides for lithium ion batteries“ *Electrochimica Acta*, Bd. 208, 310-317, (2016).
- [174] D. Penther, Diplomarbeit: Modifizierung der Adhäsionsmechanismen an der Grenzfläche zwischen CrMnNi TRIP-Stahl und ZrO<sub>2</sub> durch Verwendung Ti-beschichteter Mg-PSZ-Pulver, Freiberg: Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2016.
- [175] D. Böhm, Diplomarbeit: Bis zum Zeitpunkt der Abgabe nicht fertiggestellt, Wien: Technische Universität Wien, 2017.
- [176] C. Artini, M. L. Muolo und A. Passerone, „Diamond-metal interfaces in cutting tools: a review“ *Journal of Materials Science*, Bd. 47, 3252-3264, (2011).
- [177] D. Rommel, F. Scherm, C. Kuttner und U. Glatzel, „Laser cladding of diamond tools: Interfacial reactions of diamond and molten metal“ *Surface & Coatings Technology*, Bd. 291, 62-69, (2016).
- [178] D. Böhm, Projektarbeit: Messung der Infrarotreflektivität von beschichteten granularen Medien, Wien: Technische Universität Wien, 2017.
- [179] „Hellma GmbH“ [Online]. Verfügbar: [http://www.hellma-analytics.com/downloads/256/de/dl\\_kat,2/bestseller-katalog-2017.html](http://www.hellma-analytics.com/downloads/256/de/dl_kat,2/bestseller-katalog-2017.html). [Zugriff am 16. 05. 2017].
- [180] „RefractiveIndex“ [Online]. Verfügbar: [refractiveindex.info](http://refractiveindex.info). [Zugriff am 12. 06. 2017].
- [181] Y. P. Mamunya, H. Zois, L. Apekis und E. V. Lebedev, „Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites“ *Powder Technology*, Bd. 140, 49-55, (2004).
- [182] A. Celzard, J. F. Mareche, F. Payot und G. Furdin, „Electrical conductivity of carbonaceous powders“ *Carbon*, Bd. 40, 2801-2815, (2002).
- [183] J. Sanchez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, M. Alexandre-Franco und V. Gomez-Serrano, „Electrical conductivity of carbon blacks under compression“ *Carbon*, Bd. 43, 741-747, (2005).

- [184] W. -. J. Kim und S. -. S. Kim, „Preparation of Ag-coated hollow microspheres via electroless plating for application in lightweight microwave absorbers” *Applied Surface Science*, Bd. 329, 219-222, (2015).
- [185] M. Stabentheiner, Bachelorarbeit: Aufbau einer Anordnung zur Leitfähigkeitsmessung an beschichteten Mikrohohlglaskugeln, Wien: Technische Universität Wien, 2015.
- [186] C. Tscherne, Bachelorarbeit: Leitfähigkeitsmessungen an kupferbeschichteten Mikrohohlglaskugeln, Wien: Technische Universität Wien, 2015.
- [187] M. Rössel, Bachelorarbeit: Leitfähigkeitsmessung kupferbeschichteter Mikrohohlglaskugeln in Abhängigkeit der Messgeometrie, Wien: Technische Universität Wien, 2015.
- [188] D. Böhm, Projektarbeit: Automatisierung des Messstandes zur Widerstandsmessung an beschichteten Mikrohohlglaskugeln, Wien: Technische Universität Wien, 2016.
- [189] L. Stöttinger, Diplomarbeit: Bis zum Zeitpunkt der Abgabe nicht fertiggestellt, Wien: Technische Universität Wien, 2017.
- [190] M. Schlesinger und M. Paunovic, *Modern Electroplating*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.
- [191] M.-T. Smolle, Diplomarbeit: Optische Eigenschaften von beschichteten transparenten Granulaten mit beliebiger Form, Wien: Technische Universität Wien, 2014.
- [192] S. Martin, S. Richter, S. Decker, U. Martin, L. Krüger und D. Rafaja, „Reinforcing Mechanism of Mg-PSZ Particles in Highly-Alloyed TRIP Steel” *Steel research international*, Bd. 82, Nr. 9, 1133-1140, (2011).
- [193] J. Xu und K. Kato, „The effect of water vapor on the agglomeration of wear particles of ceramics” *Wear*, Bd. 202, 165-171, (1997).

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schematische Darstellung eines Sputterprozesses in Planargeometrie [4] .....	3
Abbildung 2 Grafiken zum Thema Sputtern	
a) Schematische Bewegung des Elektrons unter Anwesenheit eines Magnetrons [4]	
b) Sputterausbeute $Y$ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Targetmaterials [5] .....	4
Abbildung 3 Sputteryields verschiedener Materialien für ein Ar – Ion bei unterschiedlichen Energien [8].....	5
Abbildung 4 Räumliche Verteilung des Dampfstroms [9].....	6
Abbildung 5 Schichtwachstum und Strukturmodell.....	7
Abbildung 6 Strukturzonenmodell nach Anders [15].....	8
Abbildung 7 Schematische Darstellung der Phasen des Schichtwachstums [9].....	8
Abbildung 8 a) Schematische Darstellung der Glancing Angle Deposition (GLAD) [16]	
b) Schichtstruktur mit GLAD-Verfahren abgeschieden – Planares Substrat [17]	
c) Skizze von Beschichtung von sphärischem Substrat im statischen Fall .....	9
Abbildung 9 Grafiken zum Thema Reaktivsputtern; abgeändert aus [20]	
a) Typische Hysterese beim Reaktivgassputtern der Erosionsrate über dem Reaktivgasfluss	
b) Typische Hysterese beim Reaktivgassputtern des Drucks über dem Reaktivgasfluss .....	9
Abbildung 10 Schematische Darstellung der Wechselwirkungen des Plasmas mit einem Partikel [32].....	10
Abbildung 11 Elektrodenanordnung in einem Quadrupol, Ionenflugrichtung entlang der x-Achse [34].....	11
Abbildung 12 Auszüge aus [35] a) Aufbau eines Wärmeleitvakuummeters	
b) Wärmeflüsse in einem Wärmeleitvakuummeter	
c) Wärmeleitung in Abhängigkeit vom Druck d) Wärmeleitung in Abhängigkeit der Gasart .....	12
Abbildung 13 Ursprünglicher Entwurf eines Ionisationsvakuummeters nach Penning [36] .....	13
Abbildung 14 Querschnitt einer Baratron-Messzelle [35].....	14
Abbildung 15 a) Schematische Darstellung eines SEM [37]	
b) Anregungsbirne des Elektronenstrahls [37].....	15
Abbildung 16 Typisches Spektrum einer EDX-Messung am Beispiel der Probe SB-Cu-26 .....	15
Abbildung 17 Schematischer Aufbau eines Infrarotspektrometers [38].....	16
Abbildung 18 Michelson-Interferometer mit Fourier Transformation FT. Aus dem Interferogramm werden mittels FT die Einkanalspektren errechnet (EP und ER) und das IR-Spektrum gebildet [38] .....	16
Abbildung 19 Transmission in Abhängigkeit der Schichtdicke bei $\lambda = 550 \text{ nm}$ [41] .....	18
Abbildung 20 Arbeitsschritte zur optischen Schichtdickenbestimmung im Programm „DiamondView“	
a) Objekterkennung mittels Threshold                      b) Kantendetektion	
c) Objektgrößenselektion d) Objekt Freistellung e) Rand Entfernung .....	19
Abbildung 21 a) Schichtdickenverteilung von gleichmäßig beschichtetem Granulat; Inset: Bild der Probe	
b) Schichtdickenverteilung von ungleichmäßig beschichtetem Granulat; Inset: Bild der Probe .....	20

Abbildung 22 a) Schichtdickenverteilung auf Folie bei 4“ Quellen, 18cm Abstand zu den Quellen	
b) Skizze der Beschichtungsgeometrie für großflächige Folien .....	21
Abbildung 23 Reichert-Jung Polyvar MET mit Durchlichtaufbau und X-Y-Probentisch .....	21
Abbildung 24 a) Schematische Darstellung des Mikroskop Messaufbau	
b) Schematische Darstellung der Verbesserungen am Messaufbau .....	22
Abbildung 25 a) Reflexionsmessung des Photokartons mit Ulbricht-Kugel	
b) Quantifizierung der Messergebnisse .....	23
Abbildung 26 a) Schematische Darstellung des Mikroskopaufbaus mit Klarglas und Kollimator	
b) Helligkeitsverlauf des Aufbaus mit Kollimator entlang der Roten Linie	
c) Vergleich der Messmethoden und Messaufbauten .....	24
Abbildung 27 Schichtdickenmessung an einer Bruchkante .....	25
Abbildung 28 a) EDX bei unterschiedlichen Vergrößerungen bei Probe SB-Cu-10	
b) Bildausschnitt bei 2500x Vergrößerung.....	25
Abbildung 29 a) Eindringtiefe bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen in Cu [44]	
b) Auswirkung der Beschleunigungsspannung auf die chemische Analyse .....	26
Abbildung 30 a) Chemische Zusammensetzung bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV	
b) Kupfergehalt in Schichtdicke umgerechnet, verglichen mit optischen Messungen bei 5 kV.....	27
Abbildung 31 a) Chemische Zusammensetzung bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV	
b) Kupfergehalt in Schichtdicke umgerechnet, verglichen mit optischen Messungen bei 3 kV.....	28
Abbildung 32 Skizze einer beschichteten Kugel .....	29
Abbildung 33 a) Berechnete Schichtdicke bei unterschiedlichen Packungsdichten	
b) Schichtdicke berechnet mittels Gleichung (11) bzw. Gleichung (25) mit jeweils linearem Fit.....	31
Abbildung 34 Unterschiedliche Darstellungen von Diamanten .....	34
Abbildung 35 Beispiele für Sphärizität und Formfaktor im Verhältnis zu einer Sphäre mit $\Psi = 1$ nach Zogg [50].....	35
Abbildung 36 Hauptblatt des Beschichtungsrechners gegliedert in Input und Output.....	36
Abbildung 37 Datensätze bekannter Substrate, gegliedert in „Input“ und „Output“ .....	39
Abbildung 38 Beschichtungsraten verschiedenster Materialien in unterschiedlichen Geometrien .....	40
Abbildung 39 Funktionen für das Verhältnis von Füllvolumen zu exponierter Oberfläche .....	41
Abbildung 40 Wägungs-Arbeitsblatt im Beschichtungsrechner .....	42
Abbildung 41 a) Elektrochemische Zelle für Deposition von einem Metall M aus einer wässrigen Lösung mit dem Metallsalz MA [52]	
b) Schematischer Aufbau einer Beschichtungsanlage für Granulat mittels Elektroplattieren [53].....	44
Abbildung 42 Elektrochemische Zelle für stromlose Beschichtung eines Metalls M aus einer wässrigen Lösung mit gelösten Metallsalzen MA mithilfe eines Reduktionsmittels Red [52].....	45
Abbildung 43 a) Produktionsschritte zur Beschichtung von Cenosphären mittels stromloser Galvanik [67] I-III Aktivierung der Oberfläche; IV Schichtabscheidung	
b) FIB-Schnitt an stromlos beschichteten Cenosphären, sehr poröse 1,2 $\mu\text{m}$ dicke Cu-Schicht [67] .....	46

Abbildung 44 a) Arbeitsschritte (1) bis (5) für Beschichtung von MHGs mit TiO <sub>2</sub> mittels Sol-Gel-Verfahren [77]	
b) TiO <sub>2</sub> beschichtete MHG im Überblick (1) und mit vergrößerter Oberfläche (2) [77] .....	48
Abbildung 45 Schematische Darstellung einer konventionellen CVD-Beschichtung [79].....	49
Abbildung 46 a) Versuchsaufbau von Lee [86] zur Beschichtung von TiO <sub>2</sub> auf Glaskugeln	
b) Unterschiedliche Schichtdicken auf Glaskugeln; (1) Unbeschichtet; TiO <sub>2</sub> Beschichtung bei Beschichtungszeiten: (2) 10 min (3) 60 min (4) 120 min [86].....	50
Abbildung 47 a) Experimenteller Aufbau von Yu zur Granulatbeschichtung [90]	
b) Beschichtete Cenosphären mit Co (1), Ni (2), Cu (3) und Ag (4) [91] .....	51
Abbildung 48 a) Schematischer Aufbau zur Granulatbeschichtung nach Makowiecki und Kerns [99]	
b) Innenaufbau der Beschichtungstrommel [99] .....	53
Abbildung 49 Konische Trommel mit Metalleinsätzen zur besseren Durchmischung des Pulvers [100].....	53
Abbildung 50 Aufbau der Beschichtungsanlage von Abe [103].....	54
Abbildung 51 Beschichtete PMMA-Partikel aus [106]; SEM-Aufnahmen von	
a) unbeschichtet; b) Cu beschichtet und	
c) EDX-Messung der Oberfläche der beschichteten Partikel.....	54
Abbildung 52 a) Beschichtungsanlage von Kersten zum Einschluss von Partikeln [108]	
b) Al-beschichtete Fe-Partikel mit Schichtdicken von ca. 150 – 200 nm [28] .....	56
Abbildung 53 a) Transmissivität und Reflektivität von VO <sub>2</sub> -Schichten in Abhängigkeit der Wellenlänge [121]	
b) W-Dotierung der VO <sub>2</sub> -Schicht und Abhängigkeit der Temperatur des Phasenwechsels in Relation zur chemischen Zusammensetzung [119].....	57
Abbildung 54 a) Schichtdickenabhängiges Transmissionsvermögen von VO <sub>2</sub> -Schichten [120]	
b) Einfluss der Substrattemperatur auf VO <sub>2</sub> -Schichten [121].....	58
Abbildung 55 Abbildungen zur Infrarotaktivität von Bismut dotiertem Glas von Zhang [132]	
a) Lumineszenzspektrum von Bi-dotiertem Glas bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen	
b) Fluoreszenz Abklingzeit bei 1240 nm Emissionswellenlänge	
c) Fluoreszenz Abklingzeit bei 1130 nm Emissionswellenlänge	
d) Energieniveaudiagramm für Bi <sup>+</sup> und Bi <sup>0</sup> .....	60
Abbildung 56 a) Lumineszenz von Bi-dotierten Glasschichten bei einer Anregung mit 350 nm [134]	
b) Effekt der Temperaturbehandlung bei 450 °C nach der Beschichtung [134] .....	60
Abbildung 57 Prinzipieller Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkus im Entladevorgang [137].....	61
Abbildung 58 a) Alterung eines Akkus durch Beschädigung des Aktivmaterials [137]	
b) Alterung eines Akkus durch Unterbrechung der elektrischen Leitpfade [137].....	62
Abbildung 59 a) Querschnitts der Anlage mit Top-Down-Sputtergeometrie; Angaben in mm [1]	
b) Aufbau der Anlage von Hell mit drei Mischschalen auf rotierender Grundplatte [1]	
c) Verbesserung der Schallengeometrie von Schmid [139]	
d) Bewegung der Substratschale (grau gefärbt) auf dem Drehteller (weiß) beim Beschichten [139] I: Schale ruht zwischen den Bolzen; II: Schale wird angehoben; III: Schwerpunkt der Schale überschreitet den Bolzen; IV: Schale gleitet ab und trifft auf den Rand des Drehtellers; V: Schalenbewegung startet vom Anfang .....	64
Abbildung 60 Prozessdiagramm der Anlage.....	65
Abbildung 61 a) Gerendertes Modell der Vakuumanlage mit maximierter Beschichtungsschale	
b) Gerendertes Modell des Deckkelflansches mit Blick auf die Atmosphäreseite.....	66

Abbildung 62 a) Gerendertes Modell des Deckelflansches mit Blick auf die Vakuumseite	
b) Aufhängung des Deckelflansches mit eingesetzten 4"-Sputterquellen.....	67
Abbildung 63 Bodenflansch.....	68
Abbildung 64 a) Herstellerangaben zur maximalen Leistung pro Fläche	
b) Maximale Leistung über Wärmeleitfähigkeit für unterschiedliche Materialien .....	69
Abbildung 65 a) Winkelverstellbare 4"-Sputterquelle von AJA [143]	
b) Unterlegscheibe (links) mit Kupfertarget (rechts) nach 14,5h Beschichtungszeit bei P = 1 kW.....	69
Abbildung 66 Photo des Aufbaus für die winkelverstellbare AJA 2-Zoll-Quelle .....	70
Abbildung 67 a) Gerenderte Abbildung der Aufhängung und des Getriebes	
b) Neigungswinkel $\alpha$ der Schale.....	71
Abbildung 68 a) Ferrofluiddurchführung im Querschnitt [144]	
b) Drehdurchführung und Motoraufhängung	
c) Motoraufhängung belastet mit maximalem Drehmoment 6 Nm .....	72
Abbildung 69 a) Theoretische maximierte Version der vorhandenen Schale nach Schmid [51]	
b) Prototyp der Schale und des Tellers.....	74
Abbildung 70 a) Querschnitt der Prototypschale mit eingezeichneten Schwerpunkten bei 0,5 l Füllvolumen	
b) Bewegung und Verschiebung der Schale normal zum Teller bei unterschiedlicher Bolzenanzahl .....	74
Abbildung 71 a) Geometrische Relation zwischen Verschiebung normal zur Oberfläche und Hub	
b) Tabelle mit Hub-Distanzen der großen Schale bei unterschiedlichen Neigungswinkeln.....	75
Abbildung 72 a) Verbesserte Version der Schale mit abgeschrägtem Rand Spitzname: SuperBowl	
b) Vergleich von exponierter Oberfläche zu Füllvolumen unterschiedlicher Schalengeometrien	
c) Vergleich der Schalenränder (gerade & abgeschrägt)	
d) Vergleich der exponierten Oberfläche zu Füllvolumen für unterschiedliche Neigungswinkel mit Partikeldeflektor .....	77
Abbildung 73 a) Abstände zwischen Substrat und Target bei verschiedenen Winkeln und Füllständen	
b) Abhängigkeit der Rate zum Winkel und dem damit verbundenen Abstand .....	78
Abbildung 74 a) Mittelgroße Schale (SuperBowl 50% hinunter skaliert)	
b) Querschnitt der 100 ml-Schale	
c) Vergleich von exponierter Oberfläche zu Füllvolumen unterschiedlicher Neigungswinkel d) Vergleich der maximalen Schichtdicken unterschiedlicher Schalengrößen bei 2 x 1000 W Cu .....	79
Abbildung 75 Für Plasmaätzen modifizierte Aufhängung .....	80
Abbildung 76 a) Magnetron 3D-Konstruktion	
b) Photo des Magnetrons in Betrieb mit $p_{Ar} = 1,6 \text{ Pa}$ und $U = 500 \text{ VDC}$	
c) FEM-simulierte Projektion des Magnetfeldes auf der Kegeloberfläche	
d) Messung der Radialkomponente des B-Feldes des Magnetrons [149].....	82
Abbildung 77 Typische Regelkreis eines Flussreglers [150] .....	83
Abbildung 78 a) Schaltbild zur Steuerung des Ventils vom Baratron	
b) Frontpanel der Sputteranlage mit neu hinzugefügter Baratron-Ventilsteuerung .....	84
Abbildung 79 a) Prozessgasanalysator schwingungsfrei angebracht am Vakuumrezipienten	
b) Quadrupol Microvision 2 mit Messkopf [152]	
c) Mit dem Quadrupol gemessene typische Gaszusammensetzung .....	85

Abbildung 80 a) Rückseite des Signal Conditioners 270D		
b) Pinbelegung des analogen Einganges am Microvision 2		
c) Pinbelegung des 9-poligen Ausgangs am Signal Conditioner .....	86	
Abbildung 81 Prozess Eye - Baratron Einbettung im Trend-View .....	87	
Abbildung 82 Benutzeroberfläche der LabView-Steuerung der Anlage unterteilt in 1) U, I, P von Quelle A	2) U, I, P von Quelle B 3) Drucksteuerung Kanal 1 & 2 4) Manueller Setpoint von Kanal 2 – Reaktivgas 5) Temperatur Messungen an unterschiedlichen Positionen 6) Aufzeichnung Erschütterungssensor 7) Akustische Warnungen bei Störung 8) Speichern der Daten und Beenden der Software	89
Abbildung 83 Blockschaltbild der LabView-Steuerung der Anlage 1) Öffnen der Ports und Erstellen des Logfiles		
2) Signalprozessierung 3) Manuelles Regeln der Ventile 4) Alarm bei Fehlfunktion 5) Steuerung Quelle A		
6) Steuerung Quelle B .....	90	
Abbildung 84 a) Position Thermoelement Typ-K am Rezipienten		
b) Temperaturverlauf während Beschichtung 2x 1000 W (Probe: SB-Cu-11) .....	91	
Abbildung 85 a) Position Thermoelement Typ-K an den Kühlleitungen		
b) Temperaturverlauf während Beschichtung 2x 1000 W (Probe: SB-Cu-11) .....	91	
Abbildung 86 Thermoelement für Temperaturmessung des Substrates beim Abkühlvorgang .....	93	
Abbildung 87 Temperaturmessung mit Thermoelement während dem Beschichten und der Abkühlung; Inset: Kontaktierung nach Beschichtung in der Schale.....	93	
Abbildung 88 Temperatur-Datalogger EL-USB-TC [154].....	94	
Abbildung 89 a) Verdrahtungsplan von Beschleunigungssensor ADXL337 und NI-Messkarte		
b) Photo der Sensorbox mit Positionierung am Rezipienten .....	96	
Abbildung 90 Kombinationen aus Target und Substrat; grünes Markierungen wurde experimentell durchgeführt .....	98	
Abbildung 91 Partikelverteilungen nach Zogg [50]; häufigster Durchmesser $d_{pH}$ & mittlerer Durchmesser $d_{pm}$ a) Normalverteilung nach Gauß mit $d_{pH} = d_{pm}$ b) Logarithmische Normalverteilung mit $d_{pH} < d_{pm}$ .....	99	
Abbildung 92 a) Schematische Darstellung der Produktion von MHGs mittels Flammopyrolyse [158]		
b) Prozesskammer zur industriellen Herstellung von MHGs [159].....	101	
Abbildung 93 Mikrohohlglaskugeln nach der Herstellung (links) und nach dem Anbringen des Anti-Caking-Agents (rechts) [155] .....	102	
Abbildung 94 a) Größenverteilung (Lognormalverteilung) der Mikrohohlglaskugeln S38 & S38HS ermittelt mit ImageJ an beschichteten MHGs		
b) Chemische Zusammensetzung eines typischen Borsilikatglases [47] .....	102	
Abbildung 95 a) SEM-Aufnahme, unbeschichtete S38 Mikrohohlglaskugel, 4000 x Vergrößerung		
b) SEM-Aufnahme, unbeschichtete S38 Mikrohohlglaskugel, 16000 x Vergrößerung.....	103	
Abbildung 96 Oberfläche von S38HS MHGs in 20k x Vergrößerung; Inset: 80k x Vergrößerung.....	103	
Abbildung 97 a) Starke Agglomeration von iM16K-ZF-Pulver im optischen Mikroskop; große Splitter im Pulver		
b) Größenverteilung (Gaußsche Normalverteilung) ermittelt mit ImageJ an beschichteten MHGs		
c) Oberfläche eines iM16K-ZF-Korns ohne Beschichtung, dadurch starke Aufladungen im SEM.....	104	
Abbildung 98 a) Typ-S Granulat im Lichtmikroskop		
b) Größenverteilung von Typ-S Mikrovollglaskugeln bestimmt mit ImageJ an beschichteten MVGs		
c) SEM-Aufnahme einer Typ-S Mikrogaskugel.....	105	

Abbildung 99 a) Lichtmikroskop-Aufnahmen von Mg-PSZ	
b) Größenverteilung mit eingezeichnetem oberflächengew. mittleren Durchmesser, ermittelt mit ImageJ	
c) Elektronenmikroskop Aufnahmen von Mg-PSZ	
d) Chemische Zusammensetzung gemessen mittels EDX.....	106
Abbildung 100 a) Lichtmikroskop Aufnahme von D126 Diamanten von „elementsix“	
b) ImageJ Auswertung der Diamanten mit errechneten Kugeldurchmessern als Overlay.....	107
Abbildung 101 a) Größenverteilung von D126 Diamanten mit eingezeichnetem mittleren Durchmesser, ermittelt mit ImageJ	
b) SEM-Aufnahme eines unbeschichteten Diamanten.....	108
Abbildung 102 a) Aufnahmen von NCM-523 Pulver im Lichtmikroskop	
b) Größenverteilung mit oberflächengewichtetem mittleren Durchmesser von 8,65 µm, ermittelt mit ImageJ	
c) SEM-Aufnahme eines unbeschichteten NCM-Korns [173] .....	109
Abbildung 103 a) Aufnahmen von Aluminium-Pulver im Lichtmikroskop; Agglomerationen deutlich sichtbar	
b) Größenverteilung mit oberflächengewichtetem mittleren Durchmesser von 14,62 µm, ermittelt mit ImageJ	
c) SEM-Aufnahme eines unbeschichteten Aluminiumpulvers im Querschnitt; Zur Verfügung gestellt von der TU Chemnitz	
d) Oberfläche des Aluminiumpulvers; Inset: Vergrößerung der Oberfläche .....	110
Abbildung 104 a) Vorderseite des unbefüllten Aufbaus in Plexiglasrohr an Atmosphäre	
b) Rückseite der Aufhängung mit Getriebe.....	111
Abbildung 105 a) Schale angehoben auf die oberste Position mit 6 Bolzen kurz vor dem Abgleiten am Drehteller	
b) Schale in der untersten stabilen Position zwischen zwei Bolzen kurz nach dem Abgleiten.....	112
Abbildung 106 Schichtdickenverteilung bei 45° Neigungswinkel der SuperBowl ohne Substrat	
a) Obere Position, Vordere Quelle (A): Annähernd symmetrisches Verteilungsprofil	
b) Obere Position, Hintere Quelle (B): Shift des Beschichtungsmaximums Richtung Mitte	
c) Untere Position, Vordere Quelle(A): Annähernd symmetrisches Profil	
d) Untere Position, Hintere Quelle (B): Shift mit geringerer Intensität .....	113
Abbildung 107 a) Einbaulage der Folie: eben bei Neigungswinkel $\alpha = 45^\circ$ ; statischer Fall	
b) Verteilung der Beschichtung wenn Folie wie in a) gezeigt ausgerichtet ist	
c) Einbaulage der Folie: 30° gedreht bei Neigungswinkel $\alpha = 45^\circ$ ; dynamischer Fall	
d) Verteilung der Beschichtung wenn Folie wie in c) gezeigt ausgerichtet ist .....	114
Abbildung 108 Verteilung der Dampfstrahlen bei 28° Neigungswinkel und zwei 4“ Quellen .....	115
Abbildung 109 a) Schichtwachstum in Abhängigkeit der Menge von MHGs bei 2x 1000 W Cu und Neigungswinkel von 45°; Zum Vergleich: Funktionen der exponierten sowie totalen Oberfläche des Substrates	
b) Spezifische Oberfläche bei unterschiedlichen Substraten.....	116
Abbildung 110 a) Partiiell oxidierte Probe, belüftet ohne Auskühlung, teilweise kupferfarbener äußerer Rand	
b) Vollständig oxidierte Probe, kein typisch kupferfarbener Bereich	
c) Probe bei Raumtemperatur belüftet, keinerlei Oxidation, gleichmäßige Kupferfarbe.....	117
Abbildung 111 a) Ungleichmäßig beschichtetes Granulat	
b) Bimodale Verteilung der Schichtdicke der Sphären gezeigt in a).....	118
Abbildung 112 a) Beschichtung mit 30 ml MHGs und die Positionen der Schichtdickenmessung	
b) Ergebnisse der positionsbezogenen Schichtdickenmessung aus a)	
c) Beschichtung mit 1000 ml MHGs und die Positionen der Schichtdickenmessung	
d) Ergebnisse der positionsbezogenen Schichtdickenmessung aus c).....	119
Abbildung 113 Lineares Wachstum der Schichtdicke bei längerer Beschichtungszeit, Neigungswinkel 45° bei einem Füllvolumen von einem Liter.....	120

Abbildung 114 SEM-Bilder der Oberflächen der MHGs bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten und im Inset jeweils eine höhere Auflösung  
 a) Beschichtungszeit 1,5h; Schichtdicke:  $5 \pm 1$  nm (SB-Cu-13)  
 b) Beschichtungszeit 5,5h; Schichtdicke:  $13,6 \pm 3,3$  nm (SB-Cu-19; Reproduktion)  
 c) Beschichtungszeit 9,5h; Schichtdicke:  $23,3 \pm 3,8$  nm (SB-Cu-14); Inset: beschichteter Anti-Caking-Agent ... 121

Abbildung 115 a) Linearer Anstieg der Schichtdicke bei Erhöhen der Beschichtungszeit; Kippwinkel  $28^\circ$   
 b) 9,5 h beschichtete MHGs, Agglomerationen brechen während dem Beschichten auf; Füllvolumen jeweils 1 Liter..... 122

Abbildung 116 Querschnitt von unterschiedlichen Cu-Schichtdicken im SEM Beschichtungszeiten: a) 7,5 h; b) 13,5 h ..... 122

Abbildung 117 Auswertung der mit aluminium-beschichteten MHGs, Füllvolumen jeweils 1 Liter..... 123

Abbildung 118 Ansteigende Al-Schichtdicken auf S38HS MHGs unterschiedlich ausgewertet, Füllvolumen 1 Liter..... 124

Abbildung 119 a) Bild der Schale nach der Beschichtung (8 h Beschichtungszeit, Al-Beschichtung)  
 b) Beschichtete Glaskugeln unter dem Durchlichtmikroskop, kein optisch erkennbarer Gradient ..... 125

Abbildung 120 a) 8 h Al S38HS – Übersicht; Inset: Detail-Aufnahme der Oberfläche  
 b) 16 h Al S38HS – Übersicht; Inset: Detail-Aufnahme der Oberfläche  
 c) 21 h Al S38HS – Übersicht; Inset: Detail-Aufnahme der Oberfläche..... 125

Abbildung 121 a) Makroskopische Brocken nach der Beschichtung  
 b) 5,5h Al-beschichtete iM16K-ZF (0,5 Liter); Probenname: Bay-SB-Al-04..... 126

Abbildung 122 a) Beschichtungsversuch von iM16K-ZF; 4h Beschichtungszeit, Füllvolumen 1 Liter  
 b) Beschichtungsversuch von iM16K-ZF; 12h Beschichtungszeit; Agglomerationen ca. 2 cm  $\varnothing$   
 c) Aufgebrochene Agglomeration; Schale/Kern-Struktur deutlich sichtbar  
 d) Ansteigende Schichtdicke mit zunehmender Beschichtungszeit..... 127

Abbildung 123 a) 4 h Al iM16K-ZF – Übersicht;  
 b) 8 h Al iM16K-ZF – Übersicht; Inset: Detailaufnahme der Oberfläche  
 c) 12 h Al iM16K-ZF – Übersicht; Inset: Detailaufnahme der Oberfläche..... 128

Abbildung 124 a) Beschichtungsversuch Typ-S; 1 h; kaum Agglomeration; Füllvolumen 100 ml  
 b) Beschichtungsversuch Typ-S; 2 h; wenig Agglomeration; Füllvolumen 100 ml ..... 129

Abbildung 125 a) Beschichtungsversuch Typ-S; 4 h; fortgeschrittene Agglomeration; Füllvolumen 100 ml  
 b) Auswertung der Beschichtungsversuche mit Typ-S-Substrat..... 130

Abbildung 126 a) 1 h Al TypS – Übersicht; Inset: Detailaufnahme aufgenommen am Querschnitt  
 b) 2 h Al TypS – Übersicht; Inset: Detailaufnahme der Oberfläche  
 c) 4 h Al TypS – Übersicht; Inset: Detailaufnahme der Oberfläche ..... 130

Abbildung 127 a) Hysterese beim reaktiven Sputtern von Al; Spannung in Abhängigkeit des  $O_2$ -Flusses  
 b) Hysterese beim reaktiven Sputtern von Al; Druck in der Kammer in Abhängigkeit des  $O_2$ -Flusses..... 131

Abbildung 128 a) Beschichtung von MHGs mit Aluminium bei unterschiedlichem  $O_2$ -Fluss  
 b) Unterschiedlich reaktiv beschichtete MHGs im Lichtmikroskop  
 c) Unterschiedlich reaktiv beschichtete MHGs im Rasterelektronenmikroskop..... 133

Abbildung 129 Unterschiedlich lang beschichtetes NCM-Pulver im SEM a) Unbeschichtet;  
 b) 4,3 h beschichtet; c) 8,6 h beschichtet..... 134

Abbildung 130 a) FIB-Schnitt auf einem mit Ti beschichteten Mg-PSZ-Korn  
 b) Querschliff der eingebetteten Probe; Schicht nicht eindeutig sichtbar  
 c) EDX-Messbereiche am Schliff d) EDX-Ergebnisse am Schliff..... 136

Abbildung 131 a) TEM-Bild, Schichten v. l. n. r.: Mg-PSZ-Substrat, Ti-Schicht, C- und Pt-Schutzschicht [174]	
b) HR-TEM-Bild, Schichten v. l. n. r.: Mg-PSZ-Substrat, Ti-TiO <sub>x</sub> -Schicht, Pt-Schutzschicht [174]	
c) STEM-EDX-Linescan entlang des Schichtsystems [174]	
d) Leitfähigkeitsmessung mit 5 ml des mit 20 nm Ti-beschichteten Pulvers.....	137
Abbildung 132 a) Unbeschichtetes Mg-PSZ-Korn	
b) Beschichtetes Mg-PSZ-Korn (Schichtdicke: 20 nm).....	138
Abbildung 133 Mit Kupfer beschichtete Diamanten a) Überblick über homogene Beschichtung	
b) Abrieb an den Kanten in der Vergrößerung.....	138
Abbildung 134 a) EDX-Messstellen mit zugehörigem Ergebnis in Tabelle	
b) bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{acc} = 15$ kV.....	139
Abbildung 135 a) FIB-Querschnitt	
b) EDX-Ergebnisse von Messung am Querschnitt.....	139
Abbildung 136 a) Ti-beschichtete Diamanten zur Verfügung gestellt von der Uni Bayreuth (Daniel Rommel)	
b) Zu den Messstellen aus a) zugehörige EDX-Messungen (15 kV Beschleunigungsspannung).....	140
Abbildung 137 Beschichtete Diamanten mit a) Ti b) Cr.....	141
Abbildung 138 Beschichtete Diamanten mit a) W und b) Mo.....	142
Abbildung 139 a) FIB-Schnitt eines mit Wolfram beschichteten Diamanten	
b) An den FIB-Schnitten ermittelte mittleren Schichtdicken.....	142
Abbildung 140 Partiiell aufgeschmolzenes Bi-Target.....	143
Abbildung 141 Ungleichmäßige Beschichtung von Bi auf MHGs.....	144
Abbildung 142 Gebogene Mo-Platte von AlB <sub>12</sub> a) Target 1 und b) Target 2 im Vergleich zu	
c) einem herkömmlichen Al-Target.....	145
Abbildung 143 a) Abgeplatze Schicht in Form von Flocken im Substrat	
b) Ausgesiebte AlB <sub>12</sub> Flocken.....	145
Abbildung 144 a) Al-Pulver im unbeschichteten Zustand; Inset höhere Vergrößerung	
b) Al-Pulver mit AlB <sub>12</sub> beschichtet, Inset; höhere Vergrößerung.....	146
Abbildung 145 a) Linearer Anstieg der Silberschichtdicke auf S38 MHGs bei Erhöhen der Beschichtungszeit	
b) Ungleichmäßige Beschichtung der Probe mit 20 Minuten Beschichtungszeit.....	147
Abbildung 146 a) Zunehmende Koaleszenz der Schichten bei zunehmender Schichtdicke	
b) Querschnitt einer 37 nm dicken Silberschicht.....	148
Abbildung 147 a) Linearer Anstieg der Silberschichtdicke auf S38HS MHGs bei Erhöhen der Beschichtungszeit	
b) Linearer Anstieg der Silberschichtdicke auf Typ-S MVGs bei Erhöhen der Beschichtungszeit.....	149
Abbildung 148 a) Zunehmende Koaleszenz der Schichten auf Typ-S bei zunehmender Schichtdicke	
b) Oberfläche von Silber-beschichteten Typ-S Glaskugeln.....	150
Abbildung 149 Verwendete Substrate und Schichtmaterialien für die IR-Reflektivitätsmessungen [178].....	151
Abbildung 150 a) Küvette im leeren und befüllten Zustand [178]	
b) Schematische Darstellung der Mehrfachreflexionen beim Messaufbau mit Küvette [178].....	151
Abbildung 151 IR-Reflektivität von silberbeschichteten S38 MHGs [178].....	152

Abbildung 152 a) Klebeband mit aufgebrachtem Substrat und Substrathalter des Spektrometers [178]	
b) Schematische Darstellung des Messaufbaus mit Klebestreifen [178].....	152
Abbildung 153 a) Intensitäten vom Klebestreifen im Vergleich mit unbeschichtetem Pulver [178]	
b) Reflektivität bei zunehmender Schichtdicke [178]	
c) Reflektivität bei unterschiedlichen Korndurchmessern und gleicher Schichtdicke (21 nm) [178] .....	153
Abbildung 154 a) Messprinzip der elektrischen Leitfähigkeit an Pulvern	
b) Typische Kurvenverläufe von Leitfähigkeitsmessungen an Cu-beschichteten MHGs in Abhängigkeit der Schichtdicke, Daten entnommen aus [185] und modifiziert .....	154
Abbildung 155 a) Verbesserter Aufbau zur automatisierten Leitfähigkeitsmessung an Granulaten [175]	
b) Logarithmisch dargestellter Abfall des Widerstandes; gemessen mit dem automatisierten Aufbau [175]..	156
Abbildung 156 Schichtdickenabhängiger Verlauf bei unterschiedlichen Materialien sowie homogen und inhomogener Beschichtung .....	157
Abbildung 157 Alternativer Schlagmechanismus zur Unterdrückung der Agglomeration von Granulat.....	158
Abbildung 158 Reinigung von Stahlsubstraten aus [3]	
a) Ungereinigte Oberfläche eines Stahlsubstrates (Dunkle Fläche: Kohlenstoffablagerungen)	
b) Gereinigte Oberfläche mit Richtwert 10 Wmin/cm <sup>2</sup>	
c) Überätzte Oberfläche des Stahlsubstrates bei höherer Vergrößerung .....	159
Abbildung 159 Vorreinigung von 600 ml S38 MHGs a) Gezündetes Plasma über zentralem Kegel	
b) Partielle Entladung über dem zentralen Kegel; Entladungen am Substrat auf der Schalenwand .....	160
Abbildung 160 a) Vereinfacht dargestelltes, mäanderförmiges Plasma	
b) Vereinfacht dargestelltes Plasma mehrerer Einzelschleifen .....	160
Abbildung 161 a) Unbeschichtete, ungeätzte MHGs S38	
b) Unbeschichtete, 40 Minuten geätztes Substrat	
c) 30 Minuten Cu-Beschichtung mit Hammermechanismus	
d) 3 Stunden Cu-Beschichtung mit Schlagmechanismus.....	161
Abbildung 162 Verschiedene Messmethoden an unterschiedlichen abgeschiedenen Kupfer-Schichtdicken auf einem Liter Mikrohohlglaskugeln .....	165

# Anhang

## Teileliste

**Sputterquellen 4“:** AJA ST40, IN-SITU TILT

**Sputterquellen 2“:** AJA ST20

**Restgasanalysator:** MKS Instruments Microvision 2 Restgasanalysator

**O-Ring Boden & Deckelflansch:** Persicaner & CO.; Art. Nr.: ORV468.76X6.99GP3

**Kegelzahnrad Stahl von Getriebe 30 Zähne:** RS-Components; Bestell-Nr.: 521-5982

**Kegelzahnrad Stahl von Getriebe 15 Zähne:** RS-Components; Bestell-Nr.: 521-5976

**Kegelzahnrad Delrin von Getriebe 30 Zähne:** TAT; Artikelnr.: 001.0024115200

**Kegelzahnrad Delrin von Getriebe 15 Zähne:** TAT; Artikelnr.: 001.0014115200

**Ferrofluiddurchführung:** Ferrotec; Art. Nr.: 0-043653; Ferrofluiddurchführung DN-40, 12 mm Welle

**Kugellager von Getriebe:** Kutzendörfer u. Dworak; Art. Nr.: 6000; SKF Rillenkugellager 10x26x8

**Motor von Schalenantrieb:** Conrad; Bestell-Nr.: 198317 - 62

**Federungskörper DN 80 ISO-K – kippbare Quelle:** Pfeiffer Vacuum; Art. Nr.: 320SFK080-130

**Federungskörper DN 40 CF – von RGA:** Pfeiffer Vacuum; art. Nr.: 420SFK040-160

**N-Stecker für Anschluss an Sputterquelle:** RS-Components; Bestell-Nr.: 295-6769

**Plexiglasrohr für Quellenaufbewahrung:** KUS-Kunststofftechnik Art. Nr.: 910499; Plexiglas Rohr  $\varnothing$  450/442 mm,  
L = 400 mm

**Strömungswächter:** Industrieregler Vertriebs – GmbH; DUM-14, ¼“ Innengewinde

**Thermoelement: Kühlwasser & Rezipiententemp.:** Typ –K; RS-Components; Bestell-Nr.: 621-2287

**37- Pin Sub-D Stecker für Spannungsversorgung:** RS-Components; Bestell-Nr.: 692-7807

**NI-Module:** Temperaturmessung: NI 9211  
Spannungsmessung 4-Kanäle: NI 9215

**Zeitrelais:** RS-Components; Bestell-Nr.: 221086

**Installationsrelais:** RS-Components; Bestell-Nr.: 511-1161

**Klemmring Edelstahl für Shutter 4“-Quelle:** RS-Components; Bestell-Nr.: 6931966

**Temperaturmessstreifen:** Kager; Artikelnummer: TK90010B0000  
TK90010C0000  
TK90010D0000

**Datalogger:** RS-Components; Bestell-Nr.: 126717

**Teflon für Aufhängung:** ktn Kunststoff-Technik Nettetal; PTFE-Plattenzuschnitt

**Kapton-Lackdraht:** VACOM; Artikelnr.: KAP-D-100

**Permanentmagnete:** Chen Yang; SmCo Blockmagnet S240 - 10x5x4 mm  
SmCo Scheibenmagnet S240 – D5x4 mm

**Eisenkern für Magnetron:** Fixmetall; AtrikelNr.: ST37H9100

**Beschleunigungssensor:** Physical Computing; Artikel-Nr.: A-10524; Beschleunigungssensor ADXL 337

**Bismuth Target:** MaTeck; Reinheit 99,9+% Durchmesser 101,6 mm Dicke 6,3 mm