



Intelligente Schichtentwicklung mit dem Excimerlaser

Ralph Delmdahl und Bernd Schey

Der Einsatz der gepulsten Laserdeposition (PLD, Pulsed Laser Deposition) als Vakuumbeschichtungsverfahren im Bereich der Schichtentwicklung und des Material-Screenings eröffnet dem Anwender unbegrenzte Möglichkeiten auf dem Gebiet des intelligenten Schichtdesigns: den Zugang zum Rapid Protocoating. Voraussetzungen sind speziell konzipierte und automatisierte Anlagen sowie stabile Lasersysteme mit hohen Pulsenergien im ultravioletten Bereich. Erst dann wird es möglich, Schichtsysteme, die aus den unterschiedlichsten Materialklassen bestehen, gezielt und in kürzester Zeit zu entwickeln, sei es für Anwendungen im Maschinenbau, in der Medizintechnik, Mikrosystemtechnik oder Optik.

Prinzip der PLD

Beim PLD-Verfahren wird ein Laserstrahl hoher Energie auf das abzuscheidende Ausgangsmaterial (Target) fokussiert (Abb. 1). Da eine breite Palette an Materialien eine hohe Absorption bei gleichzeitig minimaler Reflexion im UV-Spektrum aufweist, ermöglichen UV-Laser als Energiequelle einen effizienten Materialabtrag. Das gepulste UV-Laserlicht wird in einem oberflächennahen Volumenbereich absorbiert, wodurch das Targetmaterial explosionsartig abgetragen wird, und zwar im Gegensatz zu langwelligem Licht im nicht-thermodynamischen Gleichgewicht. Dadurch wird es möglich, mehrkomponentige Ausgangsmaterialien unter Beibehaltung ihrer Elementverteilung (stöchiometrisch) als dünne Schichten kontrolliert auf einem Substrat zu deponieren [1, 2].

Da der Materialabtrag lediglich auf der Wechselwirkung zwischen Target und Excimerlicht basiert, eröffnen sich nahezu unbegrenzte Möglichkeiten hinsichtlich der einsetzbaren Targetmaterialien: Isolatoren (Oxide, Nitride, Carbide), Metalle, komplexe Keramiken, Polymere (PTFE) sowie Halbleiter [3]. Die hohe Flexibilität hinsichtlich der Beschichtungsmaterialien, die auch während des Depositionsprozesses variiert werden können, ermöglicht auf einfache Weise die

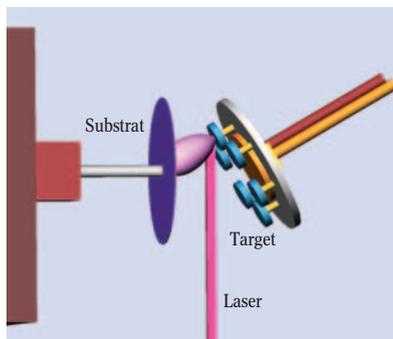


Abb. 1: Bei der gepulsten Schichtabscheidung mit dem Excimerlaser (PLD-Verfahren) verdampft der Laser das Targetmaterial, das auf dem Substrat deponiert wird.

Abscheidung von Multischichtsystemen. Damit ist das PLD-Verfahren ein ideales, kostengünstiges und schnelles Tool im Bereich der Schicht- und Materialentwicklung.

Zusätzlich lassen sich bei der Laserdeposition verschiedenste Prozessgase (inert oder reaktiv) vom Ultrahochvakuum bis hin zu einigen mbar einsetzen. Gerade diese Eigenschaft des PLD-Verfahrens erlaubt es im Gegensatz zu anderen Beschichtungsmethoden, die Teilchenenergien des abgetragenen Targetmaterials zu variieren und somit die Schichteigenschaften (z. B. Haftung, Wachstum, Dichte etc.) auf dem Substrat über die Kontrolle weniger Parameter (Laserenergiedichte, Target-Substrat-Abstand, Hintergrundgasdruck, Substrattemperatur) gezielt einzustellen.

Ein PLD-System zur gezielten und effizienten Schichtentwicklung setzt sich aus wenigen Hauptkomponenten zusammen: Vakuumrezipient, Targetwechsler, Substrathalter, UV-Optik, Laser. Die Anforderungen an das Lasersystem sind einerseits eine variabel wählbare Laserenergie und Repetitionsrate sowie andererseits eine hohe Energiekonstanz, um eine konstante Depositionsrate und damit homogene Schichteigenschaften erzielen zu können. Industrielle PLD-Systeme in der Massenfertigung nutzen bereits das Rolle-zu-Rolle-Verfahren und lassen hohe Depositionsraten sowie Vorschubgeschwindigkeiten zur flächigen Bearbeitung zu [4].

Excimerlaser

Excimerlaser sind die leistungsfähigsten gepulsten Strahlquellen im UV- und im tiefen UV-Bereich. Sie emittieren je nach Betriebs-gas bei kürzesten Wellenlängen von 351 nm, 308 nm, 248 nm, 193 nm und 157 nm. Die entsprechend hohen Photonenenergien übertreffen den Bereich 3,5–7,9 eV und erlauben es bei ausreichender Pulsenergie und daraus resultierender Energiedichte, verschiedenste harte oder auch optisch transparente Targetmaterialien, wie Metalle, Polymere und

Gläser, mit hoher lateraler Präzision und Tiefenauflösung zu ablatieren [5].

Der Excimerlaser COMPexPro (Abb. 2, rechts) zeichnet sich durch eine besonders kleine Standfläche (ca. 0,5 m²) und einfache Integrierbarkeit in Ablationssysteme aus. Er lässt sich bei Puls wiederholraten von bis zu 20 Hz luftgekühlt betreiben, darüber bis zu 100 Hz mit Wasserkühlung. Das kompakte Gehäuse sowie der modulare Aufbau des Lasers ermöglichen den schnellen Zugriff auf optische und elektrische Komponenten über Justage- und Wartungspanels. Neben einfacher Bedienbarkeit zeichnet sich der COMPexPro durch eine deutlich gesteigerte Performance gegenüber den Vorgängermodellen aus. Dank der aus dem Industrielaserbereich stammenden, patentierten Keramikvorionisierung wird eine sanftere und gleichmäßigere Vorionisierung des durch die Hauptelektroden gebildeten Entladevolumens erreicht. Dies führt zu einer äußerst homogenen räumlichen Energieverteilung (Abb. 2, links), die einen gleichmäßigen Materialabtrag auf dem Target zur Folge hat.

Aus der Oberflächen-geführten Keramikvorionisierung des COMPexPro resultiert zudem eine ausgezeichnete zeitliche Puls-zu-Puls-Stabilität der Energie. Die für verschiedene Entladespannungen erhaltenen Energieverteilungen über jeweils 1000 Laserpulse bei 248 nm und 10 Hz demonstrieren eine Standardabweichung der Energiewerte von unter 0,5 % (1 Sigma) fast über den gesamten nutzbaren Entladespannungsbereich. Diese hohe Puls-zu-Puls-Stabilität des

Dr. Ralph Delmdahl ist Produktmanager bei Coherent Lambda Physik in Göttingen

Dr. Bernd Schey ist Geschäftsführer und Mitbegründer der Firma AxynTeC in Augsburg

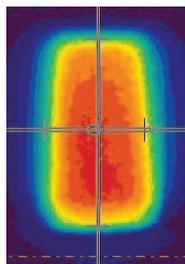


Abb. 2: Der Excimerlaser COMPexPro weist Pulsenergien von bis zu 800 mJ auf zur kontrollierten Ablation über das gesamte Materialspektrum. Die homogene räumliche Energieverteilung über den Strahlquerschnitt (links) ermöglicht eine gleichmäßige Deposition der Laserpulsenergie auf dem Target.



Abb. 3: Das kompakte vollautomatisierte PLD-System AXPLORER. Der COMPexPro Laser inklusive Optik sowie das Vakuumsystem plus Steuerung sind im unteren Teil des Gehäuses integriert. Die Beschichtungskammer ist über eine große Beladungstür zugänglich. Die Parameter des Beschichtungsprozesses können über das Touch-Panel eingegeben und überwacht werden.

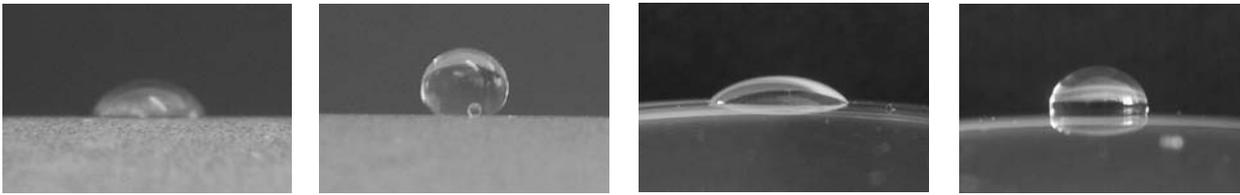


Abb. 4: Wassertropfen auf jeweils einer unbeschichteten (1. und 3. v.l.) und einer PTFE-beschichteten (2. und 4. v.l.) rauen Kunststoffoberfläche (links) sowie einer polierten Glasoberfläche (rechts). Die PTFE-Beschichtung führt in beiden Fällen zu einer deutlichen Erhöhung des Kontaktwinkels. Auf der rauen Oberfläche (2. v. l.) beträgt der Kontaktwinkel ca. 145°, auf der Glasoberfläche ca. 110° (4. v. l.).

COMPexPro wird selbst noch im Burstbetrieb und bei einer Wiederholfrequenz von nur 1 Hz erreicht. Die hohe räumliche und zeitliche Stabilität des COMPexPro-Laserstrahls in Verbindung mit der hohen Reproduzierbarkeit des kompakten PLD-Systems AXPLORER (Abb. 3) sind unabdingbare Voraussetzungen für den kontrollierten Materialabtrag und das darauf folgende homogene Schichtwachstum, welches wiederum die hohe Eigenschaftstreue der hergestellten Ein- oder Mehrschichtensysteme sicherstellt.

PLD-System

Gerade für eine systematische und effiziente Schichtentwicklung an Universitäten, in Forschungseinrichtungen oder Industrie ist es unumgänglich, vollautomatisierte PLD-Systeme einzusetzen, die sich durch einfaches Handling sowie hohe Reproduzierbarkeit auszeichnen. Aus diesem Grund wurde das AXPLORER-System (Abb. 3) entwickelt, das auf einer quaderförmigen Beschichtungskammer ($400 \times 400 \times 500 \text{ mm}^3$) basiert, in der Substrate bis zu einem Durchmesser von 6" beschichtet werden können. Das Targetwechslersystem lässt sich mit bis zu sechs Targets bestücken, wobei die kleinen Targetdimensionen (Durchmesser: 20 mm) kostengünstige Material-Screenings erlauben.

Sämtliche Komponenten zur Vakuumherzeugung, die Einheit zur Automatisierung des Systems über eine moderne SPS-Steuerung, die optischen Komponenten sowie der Excimerlaser sind dabei in ein kompaktes Gehäuse integriert.

Schichtsysteme in der Anwendung

Die hohe Flexibilität des PLD-Verfahrens hinsichtlich der Beschichtungsmaterialien eröffnet für das AXPLORER-System viele Anwendungsbereiche in Branchen wie der Mikrosystem- und Halbleitertechnik, dem klassischen Maschinenbau, der optischen Industrie oder der Medizintechnik.

Großes Interesse sowohl im Maschinenbau als auch in der Entwicklung optischer Komponenten finden Beschichtungen mit hydrophoben Eigenschaften, die speziell bei polaren Flüssigkeiten hohe Kontaktwinkel und zusätzlich für optische Anwendungen eine hohen Grad an Transparenz aufweisen. Polytetrafluorethylen (PTFE) ist ein Material, das starkes hydrophobes Verhalten zeigt und auch als dünne Schicht transparent ist. Die Vielseitigkeit des PLD-Verfahrens zeigt sich darin, dass sich langkettiges PTFE in Form dünner Schichten abscheiden lässt, was mit anderen PVD-Verfahren nicht möglich ist. Schon die Deposition von dünnen (<

100 nm) PTFE-Schichten steigert den Kontaktwinkel auf verschiedensten Substraten deutlich (Abb. 4). Nutzt man zusätzlich die Rauigkeit des Substrates selbst aus, so lassen sich sogar Kontaktwinkel durch die PTFE-Beschichtung erreichen, die größer sind als die des Ausgangsmaterials (ca. 110°, Abb. 4, 2. v. l.). Gleichzeitig zeigen diese Schichten eine für optische Anwendungen ausreichende Transparenz von über 98 %, sodass sich diese Beschichtungen beispielsweise auch als „selbstreinigende“ Oberflächen auf Brillengläsern eignen.

Ein weiteres Einsatzgebiet des PLD-Verfahrens ist die Entwicklung neuer Schichtsysteme für die Medizintechnik. Beim Design und der Herstellung neuer Humanimplantate ist es ausschlaggebend, dass diese einen hohen Grad an Biokompatibilität aufweisen, um eventuellen Abstoßungsreaktionen im menschlichen Körper entgegenzuwirken. Dies lässt sich mit Implantaten aus biokompatiblen Grundmaterialien erreichen (z. B. Hüftstiele aus Ti). Allerdings reichen die mechanischen Eigenschaften dieser Grundmaterialien für spezielle Anwendungen nicht aus, wie beispielsweise bei der Herstellung von Gefäßimplantaten (Stents). Diese sehr filigranen Implantate (Abb. 5, oben) werden per Katheter in den Körper eingebracht und dort aufgedehnt, wo sie aufgrund ihrer mechanischen Steifigkeit z. B. verengte Blutgefäße auf Dauer aufweiten müssen. Materialien, die die dafür notwendigen mechanischen Eigenschaften aufweisen, sind jedoch nicht immer bioverträglich und rufen Abwehrreaktionen im Körper hervor, die wiederum zu einem erneuten Zuwachsen (Restenose) des behandelten Gefäßes führen. Deshalb wird nach Beschichtungen gesucht, die zum einen bioverträglich sind und zum anderen bei den enormen Dehnungen gute Schichthaftung mit dem Grundmaterial zeigen. Die Materialklasse der Metalloxide erfüllt diese Eigenschaften. Bei der Beschichtung der Stents ist es wichtig, den kompletten Stent, der im unaufgedehnten Zustand einen Außendurchmesser von wenigen Millimetern besitzt und eine Länge von 1–3 cm, sowohl außen als auch innen zu beschichten. Mittels PLD lässt sich eine homogene, biokompatible und sehr gut haftende Beschichtung realisieren und damit eine wichtige Anforderung für den Einsatz dieses Implantats erfüllen. Selbst bei den durch das Aufdehnen der Implantate auf das Vierfache ihres Anfangsdurchmessers auftretenden enormen Schub- und Zugspannungen wird durch die gute Haftung der PLD-Schicht und durch ihre Mikrostruktur die mechanische Energie gleichmäßig verteilt, sodass es lediglich zu einer feinen Rissbildung (< 100 nm) ohne Abplatzungen in der Metalloxidschicht kommt (Abb. 5, unten). Diese minimale

Rissbildung beeinträchtigt nicht die medizinische Anwendung, was durch entsprechende Untersuchungen nachgewiesen wurde. Die abgeschiedene Schichtdicke beträgt hier ca. 250 nm, die eine Depositionszeit von wenigen Minuten benötigt. Die kurzen Beschichtungszeiten bei gleichzeitig hervorragenden Schichteigenschaften zeigen das Potenzial des AXPLORER-Systems, für diese Art von Werkstück auch in der Produktion eingesetzt zu werden. Dabei kann ohne weiteren Hochskalierungsschritt eine Produktion von Stents im Inline-Prozess durchgeführt werden.

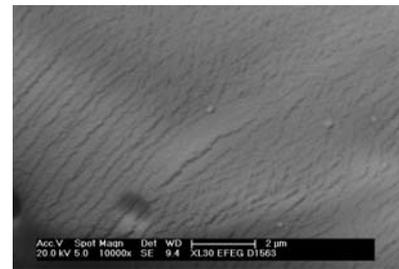
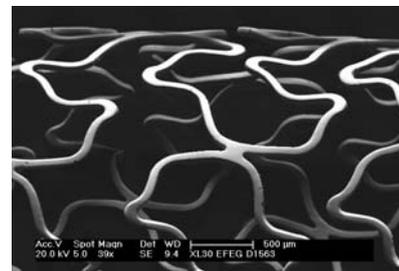


Abb. 5: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen eines aufgedehnten Gefäßimplantats (Stents). Die feine Rissbildung an den gedehnten Bereichen des Stents belegt die hervorragende Schichthaftung der per PLD deponierten Metalloxidschicht auch bei der hohen mechanischen Belastung, die beim Aufdehnen auf die Schichten wirkt (unten).

Zusammenfassung

Durch die Entwicklung flexibler PLD-Systeme in Verbindung mit leistungsfähigen Excimerlasern stehen Forschern und Entwicklern aus nahezu allen Anwendungsbereichen kompakte, kostengünstige und zuverlässige Tools für eine effiziente und intelligente Schichtentwicklung zur Verfügung. Konstante Laserpulsenergien sowie gezielt programmier- und regelbare Prozessabläufe garantieren eine hohe Reproduzierbarkeit. Diese Reproduzierbarkeit kombiniert mit der elektronischen Dokumentation des gesamten Prozessablaufs machen die Schichtentwicklung mit dem PLD-Verfahren nicht zuletzt auch für die industrielle Kleinserienproduktion attraktiv.

- [1] B. Schey et al., Appl. Phys. A69, 4/9 (1999)
- [2] M. N. R. Ashfold et al., Chem. Soc. Rev. 33, 23 (2005)
- [3] M. Peruzzi et al., Europhys. Lett. 65, 652 (2003)
- [4] S. Hahakura et al., SEI Tech. Rev. 59, 14 (2005)
- [5] R. Delmdahl, Physik Journal, Juni 2003, S. 53