

Fraunhofer IST
Name der Forschungsstelle(n)

15615N /
AiF-Vorhaben-Nr. / GAG
01.05.2008 - 31.10.2010
Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 01.05.2008-31.10.2010

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Partikelarme Beschichtungsprozesse zur Herstellung funktionaler
Dünnschichtsysteme für industrielle Anwendungen "PartiPro"

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- ist beigefügt
 liegt bereits vor
 wird fristgerecht nachgereicht

Braunschweig, 10.02.2011
Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Laser Zentrum Hannover
Name der Forschungsstelle(n)

15615N /
IGF-Vorhaben-Nr. / GAG
01.05.2008 - 31.10.2010
Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 05.2008 - 10.2010

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Partikelarme Beschichtungsprozesse zur Herstellung funktionaler
Dünnschichtsysteme für industrielle Anwendungen "PartiPro"

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigelegt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Hannover, 22.02.2011

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Fraunhofer IFAM
Name der Forschungsstelle(n)

15615 N /
IGF-Vorhaben-Nr. / GAG

1. 5. 2008 - 31. 10. 2010
Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 1. 5. 2008 - 31. 10. 201

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Partikelarme Beschichtungsprozesse zur Herstellung funktionaler
Dünnschichtsysteme für industrielle Anwendungen "PartiPro"

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- ist beigefügt
 liegt bereits vor
 wird fristgerecht nachgereicht

Bremen, 11. 2. 2011

Ort, Datum


Unterschrift der/des Projektleiter(s)

„Partikelarme Beschichtungsprozesse“

für den Zeitraum 01.05.2008 – 31.10.2010

Braunschweig, den 15. März 2011

Ausführende Stellen:

Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST
Bienroder Weg 54E
38108 Braunschweig
Dr. Michael Vergöhl

Laserzentrum Hannover e.V.
Hollerithallee 8
30419 Hannover
Dr. Kai Starke

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte
Materialforschung IFAM
Wiener Straße 12
28359 Bremen
Dr. Peter Plagemann

Projektleitung:

Dr. Michael Vergöhl, IST

Inhalt

1	Zusammenfassung	3
1.1	Allgemeine Projektziele	3
1.2	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen	4
1.3	Auswirkungen der Projektergebnisse auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt	4
1.4	Nutzen für kmU	4
1.5	Verwendung der Zuwendungen	5
1.6	Veröffentlichung der Ergebnisse	5
1.7	Förderung	6
2	Fachlicher Teil	7
2.1	Zielstellung des Projekts	7
2.2	Ergebnisse im Detail	7
2.2.1	Modellrechnung zum Streuverhalten von prozesstypischen Partikeln (AP 1.1)	8
2.2.2	Theoretische Modellierung des winkelaufgelösten Streuverhaltens von repräsentativen Partikelgrößen auf Basis der Mie-Streuung	10
2.2.3	Defektbildung im Fertigungsablauf	60
2.2.4	Optische Eigenschaften gesputterter Schichten (AP 6)	64
2.2.5	Untersuchung des Partikeleintrages bei reaktiven Sputterprozessen	66
2.2.6	Elektrochemische Charakterisierung der Schichten	75
2.2.7	Schnelltestentwicklung	86
3	Zusammenfassung	91
4	Ausblick	94
5	Literatur	95

1 Zusammenfassung

1.1 Allgemeine Projektziele

Das Ziel des Vorhabens lag in der Erforschung der Einflüsse, die bei reaktiven Magnetron-Sputterprozessen zur Erhöhung der Defektdichte führen. Dazu wurden bestehende Beschichtungsprozesse auf Basis des reaktiven Puls-magnetron-sputterns weiterentwickelt, so dass optische Multischichten mit deutlich reduzierter Defektdichte hergestellt werden können. Das Vorhaben setzte an den Schlüsselkomponenten Pulsversorgung, Quellendesign und –umgebung einschließlich des Targetmaterials sowie der Prozessführung an. Die Arbeiten konzentrierten sich schwerpunktmäßig auf Schichtmaterialien für optische Anwendungen, d.h. SiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 und auch TiO_2 . Dabei sollte sowohl der Einfluss des Targetmaterials als auch die Auswirkung des Zustands auf die Defektbildung in reaktiven Prozessen für die beiden Kathodenformen - planar und zylindrisch - untersucht werden.

Notwendige Voraussetzung für das Erreichen der Prozessinnovationen war eine dem Beschichtungsprozess angepasste Partikelmesseinrichtung. Ein wesentliches Ziel des Projekts bestand daher in der Entwicklung und Qualifizierung eines praxistauglichen Partikelmessgeräts. Der Sensor sollte in der Lage sein, prozessgenerierte Partikel in einem Größenintervall von ca. 1 μm bis 100 μm nachweisen zu können und auch die Möglichkeit der in-situ Messung bieten. Des Weiteren sollte ein ex-situ Messsystem errichtet werden, welches eine quantitative Bestimmung der Defektcharakteristik erlaubt. Das Ziel war es, bei hinreichender Nachweisempfindlichkeit eine möglichst schnelle Messzeit und einfache Umsetzung zu erreichen, um die Prüfmethodik für die Optimierung der Prozessparameter einsetzen zu können.

Zur Partikelmessung sollten zwei komplementäre Schnellprüfmethoden kombiniert angewandt werden. Optisch relevante Defektparameter wurden anhand von Streumessungen bestimmt. Die Barriereigenschaften wurden mittels einer geeigneten elektrochemischen Messmethode bestimmt. Hier wurde eine potentiodynamische Methode so adaptiert, dass schnelle Messungen durchgeführt werden können.

Insgesamt können die in diesem Projekt gesammelten Ergebnisse als Grundlage zur Messung und Optimierung der Sauberkeit von optischen und funktionellen Beschichtungen dienen. Es wurden Prozesse zur Herstellung von Schichten mit einer reduzierten Partikelbelastung entwickelt, und diese können in bestehende Produktionsprozesse überführt werden.

„Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.“

1.2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen

Hauptsächliches Projektziel war, Erkenntnisse über den Einfluss von verschiedenen Beschichtungsprozessen auf die Bildung von Defekten und Partikeln in Schichten zu gewinnen. Dabei waren sowohl die Art der Sputterkathoden (planar, zylindrisch) als auch der Materialien und der Herstellungsart der Sputtertargets (metallisch, kristallin, gespritzt) von Relevanz. Wesentlicher Bestandteil der Arbeiten war auch die Entwicklung der analytischen Methoden zur schnellen Erfassung der Schichtdefekte. Mit den Ergebnissen der Untersuchungen können diese Einflüsse charakterisiert werden. Es konnten im Endergebnis Prozesse entwickelt werden, die eine signifikant verbesserte Schichtqualität von reaktiven Sputterprozessen aufweisen.

1.3 Auswirkungen der Projektergebnisse auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt

Optische und funktionelle Beschichtungen kommen in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten zum Einsatz. Für praktisch alle Beschichtungen sind Partikel nach wie vor von immenser Bedeutung. In Zukunft werden Anforderungen sowohl an die Zahl als auch an die Größe von Partikeln weiter zunehmen. Gerade bei besonderen Anforderungen sind die Aspekte, die zu einer niedrigen Defektbelastung führen, noch kaum grundlegend wissenschaftlich und systematisch untersucht. Die Ergebnisse dieses Projektes können dazu verwendet werden, den Eintrag von Partikeln von Beschichtungen gezielt zu minimieren. Dies kann dazu beitragen, bessere optische und funktionelle Beschichtungen in Anwendungsfeldern zu etablieren, die ihnen zuvor aufgrund unzureichender Eigenschaften verschlossen waren.

1.4 Nutzen für kmU

kmU können mit ihren Prozessen, nicht nur beim Einsatz von Magnetron-Sputterprozessen, erhebliche Verbesserungen erzielen. Bereits relativ einfache Maßnahmen wie der Einbau einer Flowbox sowie das strikte Einhalten von Regeln beim Handling der Proben ermöglichte es, bessere Oberflächen zu realisieren. Darüber hinaus können Prozesse optimiert werden, der Ausschuss kann reduziert werden, und letztlich wird die Konkurrenzfähigkeit weiter verbessert. Diese Maßnahmen sind auf einer kurzen Zeitskala (wenige Wochen) umsetzbar. Eine weitere Nutzung der Ergebnisse kann in einem Zeitraum von etwa einem Jahr erfolgen, indem ein Beschichtungsanlagenkonzept von einem Unternehmen realisiert wird, in das die Ergebnisse des Projekts einfließen. Entsprechende Vorarbeiten laufen hier bereits.

Auf Basis der durchgeführten Arbeiten kann nun ein Gerätehersteller für elektrochemische Potentiostaten den Beschichtern ein Tool zur Qualitätskontrolle anbieten. Hierzu ist dann jeweils

ein für das spezifische Beschichtungssystem und den Beschichtungsprozess entsprechendes Modell auf Basis gemessener Spektren zu entwerfen, an dem die Defektcharakteristik parametrisiert werden und so für die Optimierung und Kontrolle eingesetzt werden kann.

Die Arbeiten zeigten, dass neben einigen Einschränkungen, die zum Teil beherrschbar, zum Teil systemisch sind, die elektrochemische Impedanzspektroskopie ganz besondere Vorteile aufweist. So ist sie gegenüber optischen Nachweissystemen im Vorteil, weil auch sehr kleine Defekte empfindlich nachgewiesen werden können. Eine offene Frage ist es, ob die Defektcharakteristik beim Sputtern zwischen unterschiedlichen Substraten vergleichbar ist. In diesem Falle könnten beispielsweise bei Beschichtungskampagnen von glasartigen oder anderen, nichtleitenden Substraten leitfähige Prüfsubstrate dem Beschichtungsprozess beigelegt werden, um hier eine Qualitätskontrolle zu erhalten.

1.5 Verwendung der Zuwendungen

Die Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete erfolgte am Fraunhofer IST entsprechend der Zuwendung durch den Einsatz zweier wissenschaftlicher Mitarbeiter (Gruppe A.1), eines technischen Angestellten (Gruppe A.2) sowie studentischen Hilfskräften (A.3). Eine zylindrische Magnetron-Sputterquelle wurde wie geplant angeschafft. Die Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete am Laser Zentrum Hannover erfolgte durch den Einsatz eines wissenschaftlichen Mitarbeiters (Gruppe A.1) und einer studentischen Hilfskraft (Gruppe A.3). Am Fraunhofer IFAM erfolgte die Projektbearbeitung planmäßig durch den Einsatz eines wissenschaftlichen Mitarbeiters (Gruppe A.1).

1.6 Veröffentlichung der Ergebnisse

Internationale Tagung ,Optical Interference Coatings' OIC 2010:

Ein Vortrag mit dem Titel „Particle generation during reactive magnetron sputtering of SiO₂ with cylindrical and planar cathodes“ wurde auf der internationalen Tagung OIC 2010 (06.06.2010 - 11.06.2010, Tucson, USA) innerhalb der Sitzung ‚Deposition‘ (MA) gehalten. Des Weiteren wurde ein Poster mit Ergebnissen des Projektes im Rahmen der anschließenden Poster-Session präsentiert. Mit 305 Teilnehmern aus Wissenschaft und Technik war diese Tagung eine bedeutende Konferenz im Bereich der Dünnschichttechnik. Deutschland stellte mit 31 Teilnehmern das zweitstärkste Teilnehmerfeld.

2. Thüringer Kolloquium „Dünne Schichten in der Optik“

In Verbindung mit den „6. Thüringer Grenz- und Oberflächentagen“ fand am 09.09.2010 das 2. Thüringer Kolloquium „Dünne Schichten in der Optik“ mit etwa 200 Teilnehmern aus Mittelstand, Industrie und Forschung statt. Ergebnisse des Projektes wurden als Vortrag präsentiert.

V2009:

Im Rahmen der Industrieausstellung & Workshop-Woche „V2009“, Vakuumbeschichtung und Plasmaoberflächentechnik am 21. –22. Oktober 2009 in Dresden, wurde im Rahmen des Workshops „Beschichtungen für den optischen Gerätebau“ ein Vortrag gehalten.

„International Conference for Coatings on Glass and Plastics“, 8th ICCG, Braunschweig, 13.-17.Juni 2010:

Es wurde ein Poster auf der internationalen Tagung „International Conference for Coatings on Glass“, ICCG, präsentiert. Die Ergebnisse wurden auch in den Conference Proceedings zusammengefasst.

Publikationen

D. Rademacher, M. Vergöhl, B. Fritz, „ Particle generation during reactive magnetron sputtering of SiO₂ with cylindrical and planar cathodes“, *Tagungsband zur OIC 2010*, Tucson, Juni 2010

M. Vergöhl, D. Rademacher, B. Fritz, , *Tagungsband zum 2. Thüringer Kolloquium „Dünne Schichten in der Optik“*, Gera, Sept. 2010

D. Rademacher, M. Vergöhl, „Particle generation during reactive sputtering of SiO₂ with planar and cylindrical magnetrons“, in: Kondruweit, S. ; Szyszka, B. ; Pütz, J. (eds.) 8th International Conference on Coatings on Glass and Plastics, ICCG 2010. Advanced Coatings for Large Area or High-Volume Products. Proceedings, June 13-17 (2010), Braunschweig, Germany: IST 2010 ISBN: 978-3-00-031387-5

Geplante Veröffentlichungen nach Abschluss des Projekts:

D. Rademacher, M. Vergöhl, B. Fritz, „ A comparison between the particle generation during reactive sputtering of oxides using planar and cylindrical magnetrons“, Paper in Vorbereitung zur Veröffentlichung in Thin Solid Films.

Eine Veröffentlichung in der Fachzeitschrift „Vakuum in Forschung und Praxis“ ist vorgesehen.

Der Abschlussbericht sowie ein Poster mit Projektergebnissen werden auf der Internetseite der EFDS veröffentlicht.

1.7 Förderung

Das Forschungsvorhaben 15615N der „Forschungsvereinigung Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V.“ (EFDS) wurde im Programm zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert.

2 Fachlicher Teil

2.1 Zielstellung des Projekts

Das Ziel des Vorhabens lag in der Erforschung der Einflüsse, die bei reaktiven Magnetron-Sputterprozessen zur Erhöhung der Defektdichte führen. Dazu werden bestehende Beschichtungsprozesse auf Basis des reaktiven Puls-magnetron-sputterns weiterentwickelt, so dass optische Multischichten mit deutlich reduzierter Defektdichte ermöglicht werden können. Das Vorhaben setzte an den Schlüsselkomponenten Pulsversorgung, Quellendesign und –umgebung einschließlich des Targetmaterials, sowie der Prozessführung an. Die Arbeiten konzentrierten sich schwerpunktmäßig auf Schichtmaterialien für optische Anwendungen, d.h. SiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 und auch TiO_2 . Dabei soll sowohl der Einfluss des Targetmaterials als auch des Zustands auf die Defektbildung in reaktiven Prozessen für die beiden Kathodenformen - planar und zylindrisch - untersucht werden.

Notwendige Voraussetzung für das Erreichen der Prozessinnovationen ist eine dem Beschichtungsprozess angepasste Partikelmesseinrichtung. Daher besteht ein wesentliches Projektergebnis darin, ein praxistaugliches Partikelmessgerät zu entwickeln und zu qualifizieren. Der Sensor soll sich an einer für die Beschichtung repräsentativen Position in der Beschichtungsanlage befinden und in der Lage sein, prozessgenerierte Partikel in einem Größenintervall von $1\ \mu\text{m}$ bis $100\ \mu\text{m}$ nachweisen zu können. Des Weiteren soll ein ex-situ Messsystem errichtet werden, welches eine quantitative Bestimmung der Defektcharakteristik erlaubt. Es wird angestrebt, bei hinreichender Nachweisempfindlichkeit eine möglichst schnelle Messzeit und einfache Umsetzung zu erreichen, um die Prüfmethodik für die Optimierung der Prozessparameter einsetzen zu können.

Hier sollen zwei komplementäre Schnellprüfmethoden kombiniert angewendet werden. Optisch relevante Defektparameter sollen anhand von Streumessungen bestimmt werden. Hier wird bei Proben mit einem Durchmesser von bis zu $50\ \text{mm}$ eine Nachweisempfindlichkeit von weniger als $1\ \mu\text{m}$ angestrebt. Die Barriereigenschaften sollen mittels einer geeigneten elektrochemischen Messmethode bestimmt werden. Hier soll ein Messprinzip, wie z. B. EIS oder eine andere potentiodynamische Methode so adaptiert werden, dass schnelle Messungen mit geringem Aufwand möglich sind.

2.2 Ergebnisse im Detail

Im Teilvorhaben „Aufbau und Qualifizierung eines in-situ Messgeräts zur Kontrolle der Partikelgeneration in Vakuum-Beschichtungsanlagen“ des Verbundvorhabens „Partikelarme Beschichtungsprozesse zur Herstellung funktionaler Dünnschichtsysteme für industrielle

Anwendungen“ ist ein Schwerpunkt der Aufgabenstellungen die Detektion von Partikeln auf der Grundlage von Streulichtmessungen.

Die Hauptaufgabe der ersten Arbeitspakete, die durch das Laser Zentrum Hannover e.V. bearbeitet wurden, bestand in der Bereitstellung von Messverfahren zur Charakterisierung von Partikelverunreinigungen auf optischen Oberflächen. Hierzu wurden einerseits ex-situ Verfahren zur Vermessung der Partikelstatistik auf beschichteten Oberflächen qualifiziert. Andererseits wurde eine in-situ Methode entwickelt, die es ermöglicht, die Partikelgeneration während unterschiedlicher Prozessphasen näher zu untersuchen.

2.2.1 Modellrechnung zum Streuverhalten von prozesstypischen Partikeln (AP 1.1)

In diesem Kontext wird in einem ersten Arbeitspunkt der Satz möglicher Parameter bzw. Spezifikationen, die für die Beschreibung der Streuphänomene wesentlich sind, näher vorgestellt, und es werden erste Ansätze zur Simulation potenzieller Streucharakteristika beschrieben.

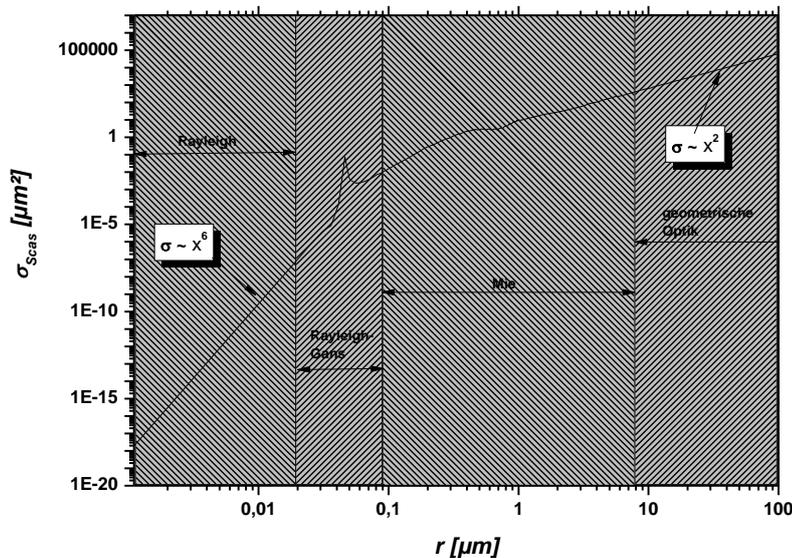


Abbildung 1: Überblick über die einzelnen Bereiche in Abhängigkeit von der Partikelgröße ($\lambda=532 \text{ nm}$, Brechwert des Partikels $n_{Part}=1,46$, Brechwert des Umgebungsmediums $n_{Med}=1$). Bedingung für Rayleigh-Gans ($(4 \cdot \pi) / \lambda \cdot d \cdot (n_{Part} - n_{Med}) \ll 1$).

Für die Beschreibung der Lichtstreuung an kleinen Partikeln existieren verschiedene Ansätze. Abhängig von dem Verhältnis des Partikeldurchmessers d zur Wellenlänge λ , von der Form und den optischen Eigenschaften gelten verschiedene theoretische Modelle. So lassen sich Partikel, die sehr klein im Vergleich zu der für die Untersuchung eingesetzten Lichtwellenlänge sind ($d \ll \lambda$),

durch die Rayleigh-Streuung beschreiben. Sollen größere Partikel, die kleiner sind als die Lichtwellenlänge ($d < \lambda$), beschrieben werden, lassen sich hierfür Modelle wie Rayleigh-Gans^[Jones95] oder diskrete Dipolnäherungen^[Bruce1994] verwenden. Die Wahl des adäquaten Ansatzes ist abhängig von den optischen Eigenschaften und der Form der Partikel. Für komplexere Geometrien, zum Beispiel Fraktale, werden im Allgemeinen diskrete Dipolnäherungen bevorzugt verwendet. Große Partikel im Vergleich zur Wellenlänge ($d > \lambda$) können mittels geometrischer Optik modelliert werden. Für sphärische, homogene, isotrope und nichtmagnetische Partikel mit Durchmessern im Bereich der Lichtwellenlänge ($d \sim \lambda$) existiert mit der Lorenz-Mie-Theorie eine exakte Lösung der Wellengleichung. Eine Übersicht über die verschiedenen Geltungsbereiche der theoretischen Modelle ist in Abbildung 1 dargestellt.

Da sich die Arbeiten im Projekt schwerpunktmäßig auf diejenigen Schichtmaterialien konzentrieren, die in der optischen Industrie eine besonders große Bedeutung haben, werden im Weiteren für die theoretische Modellierung dielektrische Partikel aus diesen Materialien in einem Größenintervall von 1 μm bis 100 μm betrachtet. Aufgrund der folgenden Annahmen wird für die Beschreibung des Streuverhaltens die Lorenz-Mie-Theorie verwendet:

- a) Partikeldurchmesser im Bereich 1 – 20 μm (durch Begrenzung aufgrund der Rechenkapazität nur Größenparameter x ; mit $x \stackrel{\text{def}}{=} (\pi \cdot d)/\lambda$, bis etwa 100)
- b) Sphärisch, homogen, isotrop, nichtmagnetisch

Inwieweit die angenommene Form den prozessgenerierten Partikeln entspricht und wie die Form dieser Partikel vom Material, Prozess etc. abhängig ist, müsste gesondert untersucht werden. Beispiele für mögliche Partikelformen, wie sie beim Sputtern auftreten können, sind in Abbildung 2 dargestellt.

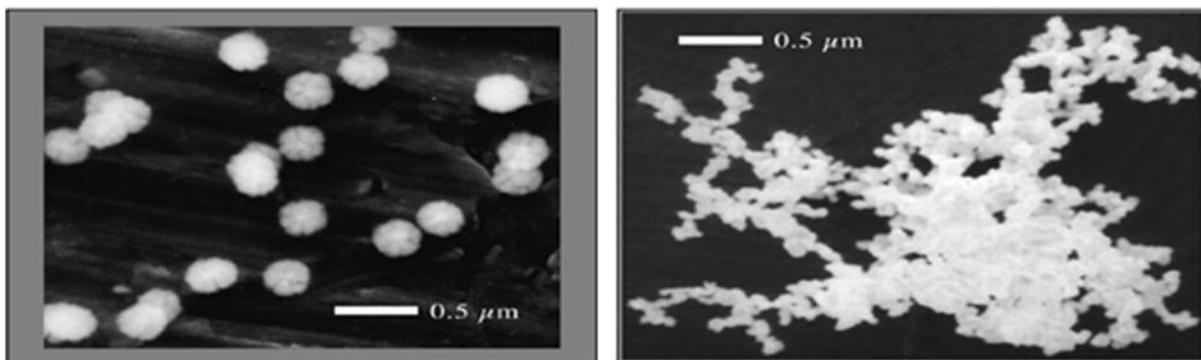


Abbildung 2: Darstellung möglicher Strukturen von Partikeln^[Goreea99]. Wie in den Aufnahmen zu sehen ist, handelt es sich bei den dargestellten Partikeln um Agglomerate von kleineren Clustern. Die Homogenität ist somit nicht gegeben. Während die Partikel in der linken Abbildung die Forderung nach Isotropie erfüllen, wird diese bei dem Partikel in der rechten Abbildung mit fraktalen Struktur verletzt.

2.2.2 Theoretische Modellierung des winkelaufgelösten Streuverhaltens von repräsentativen Partikelgrößen auf Basis der Mie-Streuung

Im Folgenden sollen zwei für die optische Beschichtung charakteristische Materialien für eine detailliertere Betrachtung herangezogen werden:

- SiO₂ (als Beispiel für ein Schichtmaterial mit einem niedrigen Brechungsindex)
- TiO₂ (als Beispiel für ein Schichtmaterial mit einem hohen Brechungsindex)

Diese beiden Materialien werden für die Berechnungen als nichtabsorbierend im betrachteten Wellenlängenbereich (250 nm – 1000 nm) angenommen. Diese Annahme weicht bei TiO₂ vom realen spektralen Übertragungsverhalten ab. Jedoch kann für die Simulation des Streuverhaltens diese Einschränkung zunächst vernachlässigt werden. Die Dispersionskurven für SiO₂ und TiO₂, wie sie in Abbildung 3 dargestellt sind, wurden mit dem Programm SPEKTRUM^[Spektrum] berechnet.

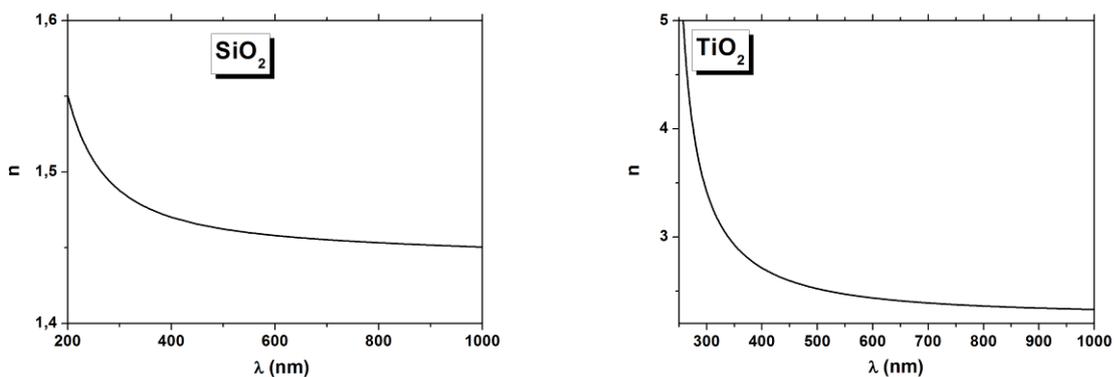


Abbildung 3: Für die Simulation verwendete Dispersionsverläufe: a) SiO₂, b) TiO₂

Für die theoretische Modellierung des Streuverhaltens wurde ein Programm basierend auf einem Mathematica-Code von A. Lompado geschrieben. Mit diesem lassen sich, ausgehend von den Parametern: Partikelradius, Wellenlänge sowie den Brechzahlen für Partikel und Medium (wobei im Weiteren die Brechzahl des Mediums, also Vakuum, identisch 1 ist), die beiden Streuamplituden S_1 und S_2 berechnen. Die beiden Streuamplituden berechnen sich dabei zu ^[Wiscombe79]:

$$S_1(r, \theta) = \sum_{n=1}^N \frac{2 \cdot n + 1}{n \cdot (n + 1)} \cdot [a_n(r) \cdot \pi_n(\theta) + b_n(r) \cdot \tau_n(\theta)]$$

$$S_2(r, \theta) = \sum_{n=1}^N \frac{2 \cdot n + 1}{n \cdot (n + 1)} \cdot [a_n(r) \cdot \tau_n(\theta) + b_n(r) \cdot \pi_n(\theta)]$$

mit dem Partikelradius r , dem Streuwinkel θ , den Mie-Koeffizienten a_n , b_n sowie den Mie-Funktionen τ_n und π_n . Die beiden Mie-Winkelfunktionen $\tau_n(\theta)$ und $\pi_n(\theta)$ ergeben sich zu ^[Liou77]:

$$\pi_n(\theta) = \frac{1}{\sin \theta} \cdot P_n^1(\cos \theta) \tau_n(\theta) = \frac{d}{d \cos \theta} \cdot P_n^1(\cos \theta),$$

wobei die $\mathbf{P}_n^1(\cos \theta)$ die assoziierten Legendre-Funktionen sind. Die Mie-Koeffizienten $a_n(r)$ und $b_n(r)$, welche hier nicht explizit angegeben werden, sind Funktionen vom Radius r , der Brechzahl N sowie der Wellenlänge λ und enthalten sphärische Besselfunktionen sowie deren Ableitungen. Sie werden durch Anpassung der einzelnen Felder an die Stetigkeitsbedingungen an der Oberfläche erhalten^[Lee08].

Die Anzahl M der für die Berechnung notwendigen Mie-Terme ergibt sich nach Wiscombe^[Wiscombe80] für Größenparameter x zwischen 8 und 4200 zu:

$$M = x \cdot K + 4.05 \cdot (x \cdot K)^{1/3} + 2$$

mit dem Größenparameter x und dem Wellenvektor K . Alle weiteren Größen lassen sich aus den Mie-Koeffizienten sowie den beiden Streuamplituden berechnen.

Bevor die winkelabhängige Streucharakteristik der Partikel dargelegt werden soll, wird der Einfluss der Parameter auf den Streuquerschnitt untersucht. Dieser gestattet eine einfache Abschätzung der zu erwartenden Streuintensitäten. Nach dem Lambert-Beer-Gesetz gilt:

$$I_t(x) = I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot n \cdot x} \approx_{\sigma \cdot n \rightarrow 0} I_0 \cdot (1 - \sigma \cdot n \cdot x),$$

wobei $I_t(x)$ die transmittierte Intensität am Ort x , I_0 die einfallende Intensität, σ der Extinktionsquerschnitt (da nichtabsorbierende Partikel betrachtet werden, ist dieser identisch mit dem Streuquerschnitt) und n die Dichte der Streuzentren ist. Mit $I_t + I_s = I_0$ und $V = \pi \cdot \omega_1 / e^2 \cdot x$ folgt hieraus:

$$I_s = I_0 \cdot \left(1 - 1 + \sigma \cdot \frac{N}{\pi \cdot \omega_1 / e^2 \cdot x} \cdot x \right) = \sigma \cdot \frac{N}{\pi \cdot \omega_1 / e^2} \cdot I_0$$

Für den Wirkungsquerschnitt σ lässt sich nach dem Optischen Theorem folgender Zusammenhang mit dem Realteil der Streuamplitude und den Mie-Koeffizienten angeben^[Jepp07]:

$$\sigma = \frac{4 \cdot \pi}{K^2} \cdot \Re(S(\delta = 0)) = \frac{4 \cdot \pi}{K^2} \cdot \sum_{n=1}^M (2 \cdot n + 1) \cdot \Re[a_n + b_n]$$

Neben dem Streuquerschnitt σ lässt sich auch die Streueffizienz Q , welche das Verhältnis zwischen dem Streuquerschnitt und dem geometrischen Querschnitt angibt, darstellen.

In Abbildung 4 und Abbildung 5 sind der Streuquerschnitt sowie die Streueffizienz von SiO₂- bzw. TiO₂-Partikeln mit Radien von 0.1 µm bis 10 µm bei einer Lichtwellenlänge von 532 nm dargestellt. Für kleine Partikel mit Größenparametern $x \ll 1$ (sogenanntes Rayleigh-Limit)^[Bohren83] erhält man für den Streuquerschnitt σ sowie für die Streueffizienz Q :

$$\sigma \sim x^6 \cdot \lambda^2 \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)^2 \quad Q \sim x^4 \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)^2$$

Für Partikel mit Größenparametern $x \gg 1$ (geometrisches Limit) skaliert der Streuquerschnitt σ mit r^2 , und die Streueffizienz Q konvergiert gegen den Wert 2. Der Streuquerschnitt nimmt für Partikel mit $x \gg 1$ somit den doppelten geometrischen Wirkungsquerschnitt an und ist unabhängig von der verwendeten Lichtwellenlänge. Der doppelte geometrische Wirkungsquerschnitt tritt aufgrund des zusätzlichen Beitrags der Beugung an den Teilchen auf [Hahn]. Diese Abhängigkeit des Streuquerschnitts vom geometrischen Wirkungsquerschnitt gilt jedoch nur für nicht-bzw. schwachabsorbierende Materialien [Nussenzeig80], d.h. für Materialien für die folgende Beziehung gilt:

$$\frac{4 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot r}{\lambda} \ll 1$$

hierbei ist κ der Extinktionskoeffizient. Für stark absorbierende Materialien verliert diese Beziehung jedoch ihre Gültigkeit. Hier ist der Streuquerschnitt identisch mit dem geometrischen Querschnitt und die Streueffizienz somit 1.

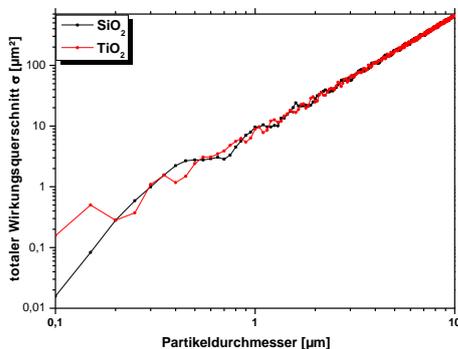


Abbildung 4: Darstellung von Streuquerschnitt und -effizienz für eine Testlaserwellenlänge von 532 nm (NSiO₂-Part=1,46, NTiO₂-Part=2,45, NMed=1): a) Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit vom Radius für $\lambda = 532$ nm,

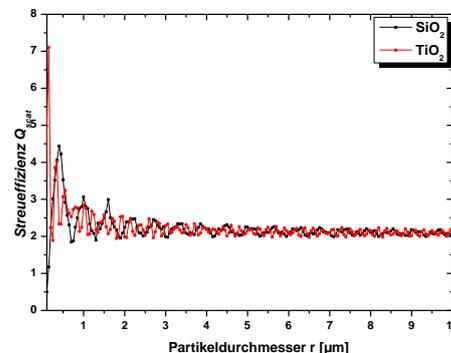


Abbildung 5: Streueffizienz in Abhängigkeit vom Radius für $\lambda = 532$ nm

Im Bereich des Mie-Regimes (etwa für Größenparameter zwischen 0,1 bis 100) oszilliert die Streueffizienz. Die auftretenden Oszillationen, welche durch Interferenz zwischen transmittierten und gebeugten Wellen generiert werden, nehmen dabei mit zunehmendem Radius ab. Die Periode der Oszillationen ist dabei bei kleineren Brechungsindizes länger als bei größeren, wie ein

Vergleich der beiden Materialien SiO_2 und TiO_2 nahelegt. Ein vergleichbares Verhalten ist bei der Abhängigkeit des Streuquerschnittes von der Wellenlänge zu beobachten. Hier werden die Oszillationen mit zunehmender Wellenlänge stärker und die Periode länger. Durch Absorption werden diese Interferenzoszillationen verringert. Die größten Streukoeffizienten werden für Größenparameter x im Bereich der Wellenlänge λ registriert. In Abbildung 6 und Abbildung 7 sind neben den Oszillationen noch kleinere wellenartige Strukturen zu erkennen. Diese Resonanzen stellen Eigenschwingungen des elektrischen Feldes im kugelförmigen Resonator dar und entstehen, wenn die Nenner in den Mie-Koeffizienten verschwinden [Schmidt01]. Die Bedingung an die Brechzahl N , für die der Nenner in $a_n(r)$ verschwindet, lautet:

$$N^2 = -\frac{n+1}{n}, \quad \text{für } n = 1, 2, 3, \dots$$

Diese Art von Resonanz wird als lokalisierte Plasmonen bezeichnet. Die maximale lokale Feldstärke ist dann auf der Oberfläche zu finden. Außerhalb der Resonanz befindet sich die maximale Feldstärke bei dielektrischen Partikeln auf der dem Strahleinfall gegenüberliegenden Seite (Schattenseite). Bei metallischen Partikeln ist die maximale Feldstärke auf der Seite des Strahleinfalls zu finden.

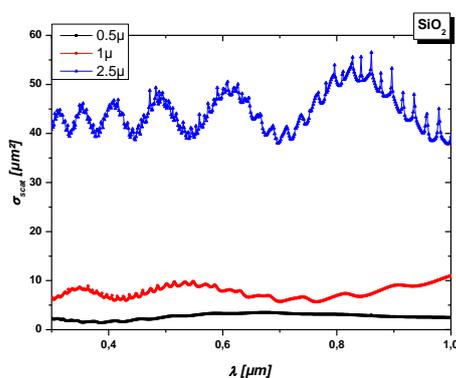


Abbildung 6: Darstellung von Streu-Querschnitt und – Effizienz für verschiedene Testlaserwellenlängen ($N_{\text{SiO}_2\text{-Part}}=1,46$, $N_{\text{Med}}=1$), a) Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit vom der Lichtwellenlänge für SiO_2 .

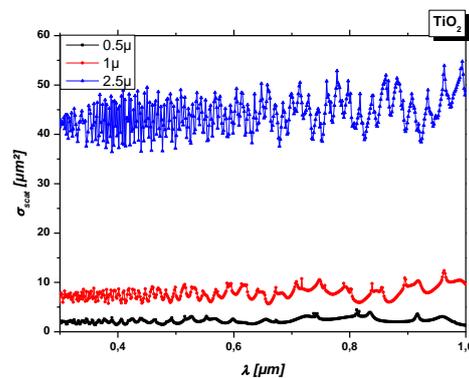


Abbildung 7: Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit vom der Lichtwellenlänge für TiO_2 .

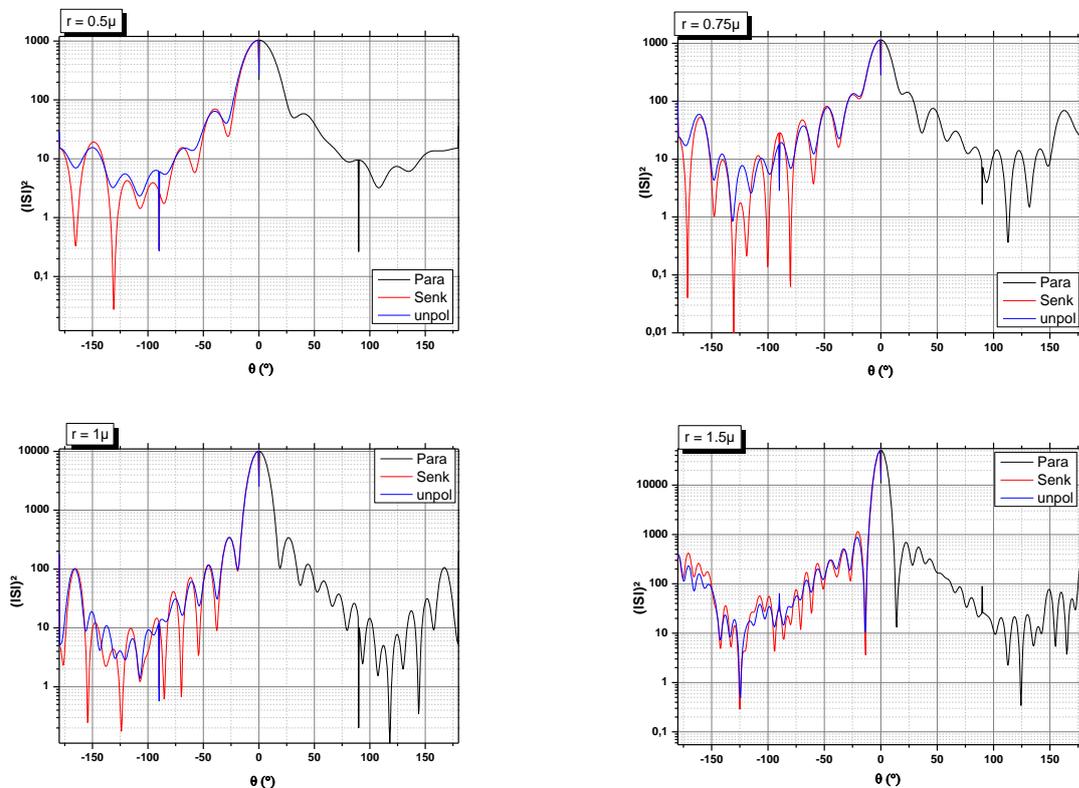
Die Abstrahlcharakteristik wird durch die beiden winkelabhängigen komplexen Streuamplituden S_1 und S_2 bestimmt. So gilt im Fernfeldbereich ($r \cdot K \gg 1$) folgende Beziehung zwischen einfallenden und gestreuten Feld [Lio77]:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel,s}(\theta) \\ E_{\perp,s}(\theta) \end{pmatrix} = \frac{e^{i \cdot k \cdot (r-z)}}{-i \cdot k \cdot r} \cdot \begin{pmatrix} S_2(\theta) & 0 \\ 0 & S_1(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel,i} \\ E_{\perp,i} \end{pmatrix},$$

wobei r der Abstand zwischen dem Detektor und dem Streukörper ist. Für die Streuintensität folgt hieraus:

$$I_{\parallel,\perp}(\theta) = E_{\parallel,\perp}(\theta) \cdot E_{\parallel,\perp}(\theta)^*$$

Für die Darstellung der Streucharakteristik werden nur die Beträge der beiden Streuamplituden S_1 und S_2 herangezogen, welche im Weiteren als Streuintensitäten bezeichnet werden. Hierbei wird durch den Betrag von S_1 die senkrecht polarisierte Komponente und durch den Betrag von S_2 die parallel zur Streuebene polarisierte Komponente beschrieben. Unpolarisiertes Streulicht lässt sich durch Mittelung der beiden Beträge darstellen. In Abbildung 8 sind für SiO_2 -Partikel mit unterschiedlichen Radien die Streuintensitäten für die einzelnen Polarisationsrichtungen dargestellt. Für die Modellierung wurde eine Wellenlänge von 532 nm gewählt. Man erkennt, dass die Anzahl der Maxima und Minima, d.h. die Frequenz der Oszillationen, in den Streuintensitäten mit zunehmender Partikelgröße zunehmen. Für Partikel mit größerem Radius wird die Abstrahlcharakteristik dadurch immer komplexer. Des Weiteren zeigt sich eine verstärkte Streuung in Vorwärtsrichtung, wobei der Abstrahlwinkel des Maximums kleiner wird. Unterschiede in den jeweiligen Polarisierungen sind in diesem Winkelbereich vernachlässigbar.



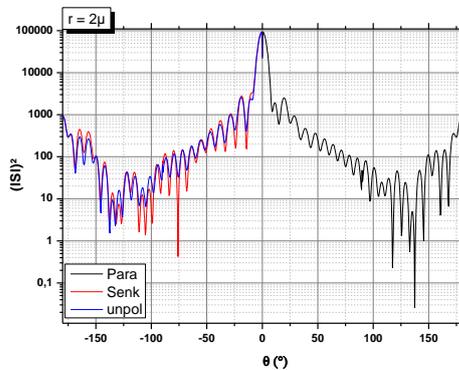


Abbildung 8: Darstellung winkelabhängige Streuintensität für verschiedene Partikelradien ($\lambda=532$ nm, $N_{Part}=1,46$, $N_{Med}=1$).

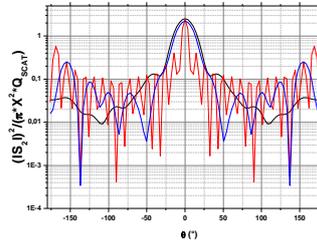
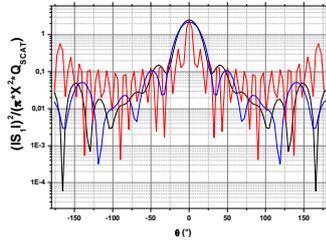
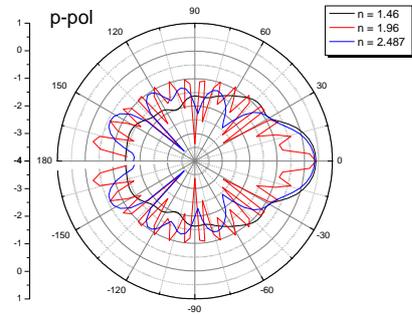
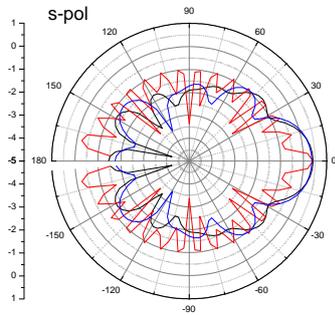
In Abbildung 9 ist die Abhängigkeit der Abstrahlcharakteristik vom Brechungsindex dargestellt. Die oberen Grafiken in den Abbildungen zeigen eine logarithmische Darstellung in Polarkoordinaten, wobei der Radius durch den Logarithmus der Streuintensität $|S_{1,2}|^2$ gegeben ist. Auch hier wird deutlich, dass die Streukeule in Vorwärtsrichtung immer größer und schmaler wird. Neben der Änderung der winkelabhängigen Streuung mit dem Größenparameter x ist aber auch eine Änderung der Charakteristik bei unterschiedlichen Brechzahlen N zu erkennen. So verschieben sich die Positionen der einzelnen Maxima und auch die Winkelfrequenz der Oszillationen ändert sich.

Weitere Größen, welche sich weiterhin darstellen ließen, wären z.B.:

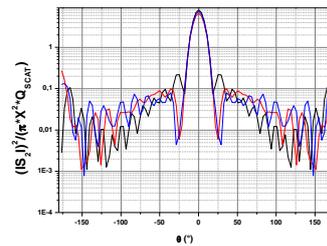
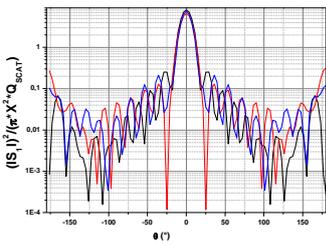
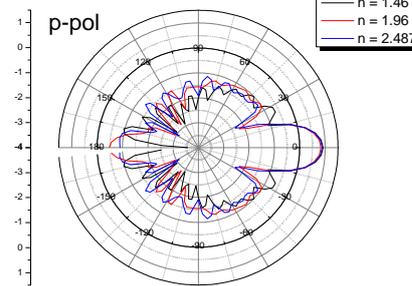
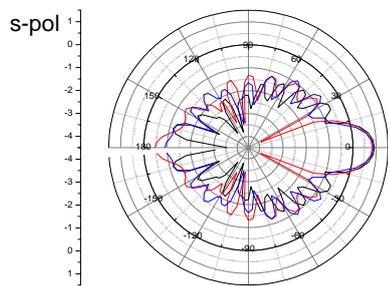
- die Albedo, die als Verhältnis zwischen Streu- und Extinktionsquerschnitt definiert ist. Da jedoch nur nichtabsorbierende Materialien dargestellt wurden sind, ist die Albedo 1.
- das Polarisationsverhältnis, das sich wie folgt bestimmen lässt:

$$P(\theta) = \frac{|S_1(\theta)|^2 - |S_2(\theta)|^2}{|S_1(\theta)|^2 + |S_2(\theta)|^2}$$

- und das Asymmetrie-Verhältnis, das das Verhältnis zwischen vorwärts- und rückwärts gerichteter Streustrahlung angibt.



$r = 0.5 \mu$



$r = 1 \mu$

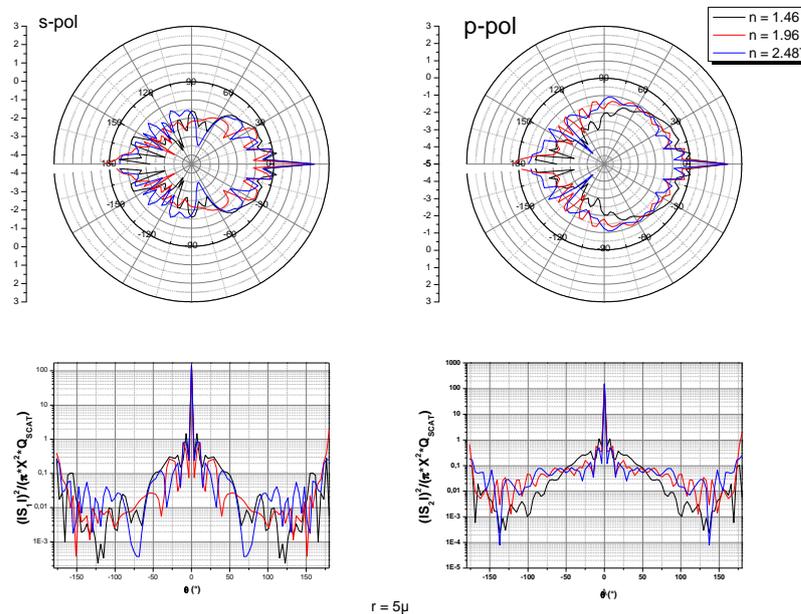


Abbildung 9: Darstellung der winkelabhängigen Streuintensität für verschiedene Partikelradien sowie Brechzahlen N_{Part} ($\lambda=532$ nm, $N_{Med}=1$).

Zusammenfassung der Modellrechnung zum Streuverhalten von prozesstypischen Partikeln
 Innerhalb dieses Kapitels wurde eine theoretische Modellierung des Streuverhaltens von repräsentativen dielektrischen Partikeln für zwei in der optischen Dünnschichttechnik häufig eingesetzten Materialien auf Basis der Mie-Streuung durchgeführt. Für die durchgeführten Simulationen mit der Lorenz-Mie-Theorie wurde die Annahme gemacht, dass die prozessgenerierten Partikel sphärisch, homogen und isotrop sind. Diese Annahme dürfte im Allgemeinen jedoch nicht erfüllt sein, wie bereits weiter oben zu sehen war. Somit sind vor allem die Aussagen über die Winkelverteilung der Streustrahlung nur begrenzt gültig.

Als Materialien in den Simulationen sind SiO_2 und TiO_2 ausgewählt worden. SiO_2 stellt mit einem Brechungsindex von 1.46 für eine Testwellenlänge von 532 nm die untere Grenze und TiO_2 mit 2.45 die obere Grenze des verfügbaren Brechzahlbereiches dar. Für die Simulationen wurden die Materialien als nicht absorbierend im untersuchten Wellenlängenbereich betrachtet.

Für die Berechnung der Streucharakteristik ist eine Parametrisierung nach dem Partikelmaterial, der Partikelgröße sowie der Wellenlänge und Polarisation des eingesetzten Testlasers durchgeführt worden. Die Beschreibung der Streucharakteristik erfolgte durch den Streuquerschnitt, die Streueffizienz und die polarisationsabhängige Winkelverteilung der Streuintensitäten. Hieraus konnte ermittelt werden, dass der Streuquerschnitt projektrelevanter Partikel nahezu unabhängig von der Wellenlänge des Testlasers und des Partikelmaterials ist und für nicht- bzw. absorbierende Materialien dem doppelten geometrischen Querschnitt entspricht. Für stark absorbierende Materialien entspricht der Streuquerschnitt dem geometrischen Querschnitt. Diese Aussage dürfte auch hinsichtlich anderer, auch komplizierter

Partikelgeometrien ihre Gültigkeit behalten. Über den Streuquerschnitt lassen sich erste Aussagen zu dem notwendigen Dynamikbereich sowie die Empfindlichkeit der notwendigen Sensoren treffen. So ergibt sich z.B. für Partikelgrößen von 1 µm bis 100 µm ein minimaler Dynamikbereich von 10^4 und die notwendige Empfindlichkeit des Detektors bei gegebener Laserleistung lässt sich aus dem Verhältnis von Streuquerschnitt zur Strahlfläche abschätzen. Ein kleiner Strahldurchmesser wirkt sich günstiger auf die Höhe des Streusignals aus. So ergibt sich bei einem Strahldurchmesser von 1 mm für ein Partikel mit einem Durchmesser von 1 µm ein Verhältnis von 10^{-6} , d.h. nur 1 ppm des Lichtes wird am Partikel gestreut.

Die Winkelverteilung der Streuintensitäten von dielektrischen Materialien weist eine Abstrahlung des Streulichtes vorzugsweise in Vorwärtsrichtung auf, wobei der bevorzugte Abstrahlwinkelbereich mit zunehmendem Partikelradius immer kleiner wird. Dieser Winkelbereich ist aufgrund der hohen Streuintensitäten bestens für die Detektion geeignet. Hinzu kommt, dass der Einfluss der Polarisation der Testlaserstrahlung auf die Streuintensitäten vernachlässigbar ist. Hinsichtlich des winkelabhängigen Streuverhaltens wurde in den Simulationen die Abhängigkeit der auftretenden Oszillationen von Partikelgröße und Brechungsindex dargelegt. Diese zeigt sich besonders in der Anzahl sowie Höhe der Minima und Maxima. So führt Absorption z.B. zu einer Abschwächung dieser Interferenzoszillationen.

Aus der winkelabhängigen Streu charakteristik lässt sich bei Kenntnis einer der Größen, Brechungsindex oder Partikelradius die andere bestimmen. So gilt für den Partikeldurchmesser d bei einem Streuwinkel θ von 0° :

$$d = 2 \cdot \lambda \cdot N_p / \alpha$$

wobei N_p die Anzahl der Maxima und α der Öffnungswinkel ist. Durch Einsatz von Fotodiodenfeldern kann somit in Vorwärtsrichtung einfach die Partikelgröße bestimmt werden.

Die Berechnungen zeigten, dass die Wellenlänge sowie die Polarisation keine signifikanten Auswahlkriterien für die Strahlquelle darstellen, wenn die Messung der Streustrahlung in Vorwärtsrichtung (Abstrahlwinkelbereich $\ll 20^\circ$) erfolgt.

Die Verwendung von Dioden-Feldern oder -Zeilen gestattet bei Kenntnis der optischen Eigenschaften der Partikel die Bestimmung deren Größe. Durch Messung der Streuintensitäten bei verschiedenen Streuwinkeln lässt sich die Größenbestimmung auch durch den Einsatz von Dioden bewerkstelligen.

Für das Partikelmessgerät, bei der die genaue Größenbestimmung der Partikel keine Rolle spielt, ist die Verwendung einer Diode ausreichend. Diese sollte so platziert sein, dass sie die Streustrahlung in Vorwärtsrichtung detektieren kann. Um einen möglichst großen Streuwinkelbereich abdecken zu können, sind möglichst Optiken mit großem Öffnungsverhältnis zu verwenden.

2.2.2 Apparative Realisierung und Qualifizierung eines prozesstauglichen Partikelmessgeräts (AP1.2)

Innerhalb des vorigen Kapitels wurde die theoretische Modellierung der Streuphänomene basierend auf der Wechselwirkung von Strahlung mit Partikeln umfassend dargestellt. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen und unter Berücksichtigung bereits bekannter prozesstechnischer Einflussgrößen wurde ein Messkonzept erarbeitet, das diesen Vorresultaten Rechnung trägt und dessen Konfiguration spätere Erweiterungen bzw. Modifikationen zulässt.

Wesentlich für die Entwicklung einer entsprechenden Messeinrichtung sind dabei die Flexibilität, die Kompatibilität und die Modularität der Komponenten. Da das Gerät unter Prozessbedingungen in verschiedenen Rezipienten eingesetzt werden soll, war darüber hinaus eine kompakte Bauform zu wählen. Durch den Beschichtungsprozess selbst besteht grundsätzlich das Risiko der Beschichtung wichtiger Komponenten dieser Apparatur, die zu entsprechenden kurzen Serviceintervallen führt und für die Praxis vermieden werden muss. Ein alternativer Weg besteht in einem Aufbaukonzept, bei dem die der Beschichtung direkt ausgesetzten Komponenten jederzeit mit geringem Aufwand austauschbar sind. Während der Beschichtung kann es zu Temperaturen im Bereich von 200°C kommen, die das Messinstrument bei der Aufnahme von Daten jederzeit tolerieren muss. Dabei ist neben der geeigneten Auswahl von Materialien, die keinerlei Ausgasverhalten zeigen sollen, auch auf eine optimierte Detektionseinheit zu achten. Prinzipiell können erhöhte Temperaturen zur Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit bei Detektoren führen, die spezifisch für den jeweiligen Detektortyp sind und prinzipiell nicht vermieden werden können. Diese Randbedingungen führen letztlich zu der Überlegung einer aktiven Temperaturkontrolle.

Weiterhin ist der Einfluss der prozessbedingten Emission von Strahlung im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich auf die Detektionseinheit auszuschließen. Hier können gegebenenfalls geeignete Filter zur Anwendung kommen, die ausschließlich für die Strahlung der installierten Laserstrahlquelle transparent sind.

Unter Berücksichtigung der entsprechenden Umgebungsbedingungen im Prozessrezipienten gliedern sich die Arbeiten zur Realisierung des Partikeldetektors in die folgenden Schritte:

- Wahl der geeigneten Strahlquelle
- Wahl der angepassten und integrierenden Abbildungselemente
- Detektorkonzept
- Datenerfassung und Datenverarbeitung

Als Strahlungsquelle wurde ein Nd:YAG-Festkörperlaser mit einer Leistung von 430 mW im kontinuierlichen Betriebsmodus gewählt. Die Strahlung wird mittels einer Lichtfaser über eine Vakuumdurchführung in die Messzelle eingekoppelt. Die Messzelle besteht aus einem zylindrischen Körper, an dem Funktionsmodule für die Strahlformung, Detektion sowie Aperturen und Strahlfallen installiert sind. Unter Berücksichtigung eines hinreichenden Messvolumens erfolgte die geometrische Konzeptionierung in der Form, dass das Zentrum der Messzelle einen Bereich ausweist, der für die Partikel als Wechselwirkungszone dient und von den strahlführenden sowie detektierenden Funktionseinheiten umschlossen wird. Hierdurch kann von jeder Seite innerhalb einer Ebene und unter einem definierten Winkel auf die Zone mit den Detektionskomponenten zugegriffen werden. Das eigentliche Messmodul ist auf einer Trägerplatte montiert, die mit Kühlwasserkanälen ausgestattet ist. Dadurch kann aktiv die Temperatur des Systems geregelt werden, um somit die eingangs erwähnten Einflüsse auf die

Messwertaufnahme deutlich zu reduzieren. Der Kühlkreislauf ist über eine Vakuumdurchführung extern an das vorhandene Kühlsystem der Beschichtungsanlagen angeschlossen (Siehe Abbildung 22). Am Laser Zentrum Hannover wurden für die Messzelle zwei Konzepte hinsichtlich der Auslegung der Strahlausbreitung und damit der aktiven Wechselwirkungszone erarbeitet und getestet. Im Folgenden werden beide Konzepte vorgestellt und im Detail beschrieben:

1- Singlepass-Konzept

In diesem Konzept ist die Strahlformung durch ein einziges optisches Element realisiert. Um die maximale Laserleistung in das Modul einkoppeln zu können, wurde eine Multimodefaser mit einem Kerndurchmesser von 500 μm verwendet. Bis auf die Fresnelverluste beim Übergang in die Faser kann die Leistung nahezu vollständig eingekoppelt werden. In der Messzelle bildet eine Zylinderlinse die Laserstrahlung nach dem Faseraustritt in eine Ereigniszone mit den Dimensionen 2,5 mm \times 12,0 mm \times 16,0 mm ab (Abbildung 10, Abbildung 11). Hinter dieser Ereigniszone ist eine Strahlfalle in Form eines langen Hohlzylinders angebracht, die das Zurückstreuen der Strahlung verhindert.

Im Fokuspunkt der Zylinderlinse ist eine kleine Blende (2 mm) positioniert, um einerseits einen Raumfiltereffekt für die Streulichtanteile zu erzielen und andererseits die Beaufschlagung der Linse mit Beschichtungsmaterial im Betrieb zu minimieren. Die Kopplung für die Faser, die Zylinderlinse und die Blenden sind als eigenständige modulare Einheit in einem Hohlzylinder installiert und können bei Bedarf ausgetauscht werden. Dieses Konzept zeigt gegenüber dem zweiten, später vorgestellten Design einen minimalen Streuuntergrund, weil nur eine einzige optisch abbildende Komponente in Kombination mit einer Blende zu dem Streustrahlungshintergrund beiträgt.

Die Integration des Streulichts kann senkrecht oder unter einem bestimmten Winkel zur optischen Achse erfolgen. Die Streustrahlung, die entgegengesetzt zur Detektionsrichtung auftritt, wird mittels eines sphärischen Spiegels (Al mit Schutzschicht) in die Richtung des Detektors reflektiert. Der Spiegel ist hochreflektierend ($R > 90\%$). Für die optimale Filterung ist ein Schmalbandfilter in die abbildende Optik vor dem Detektor integriert.

In der ersten Phase der Konstruktion wurde eine einfache Version des Singlepassmonitors ohne abbildende Elemente für die Streustrahlen realisiert. Hierbei wurden im Basismodul drei Integrationskanäle mit einem Durchmesser von 12,5 mm bei 45°, 90° und 135° zu der optischen Achse angebracht. Für die Messung bei 45° oder bei 135° werden sowohl die Streustrahlung in der Vorwärtsrichtung als auch in der Rückwärtsrichtung aufgenommen. Der Schmalbandfilter befindet sich direkt vor der Fotodiode. Diode und Filterelement bilden die Detektionseinheit. Der Vorteil dieses Aufbaus ist, dass gleichzeitig mehrere Detektoren eingesetzt werden können. Für diese Version ist nur der Einsatz von großflächigen Detektoren sinnvoll, um die aus verschiedenen Raumwinkeln resultierende, stark divergente Streustrahlung nachweisen zu können.

Mit diesem einfachen Aufbau wurden zunächst die Arbeiten zur Integration in eine Vakuumumgebung und die Entwicklung der Steuersoftware vorangetrieben.

Um die Wahrscheinlichkeit, mit der die Partikel unter Vakuumbedingungen durch die Ereigniszone fliegen, zu erhöhen, wird der Durchmesser des Wechselwirkungsbereichs (roter Kreis in der Abbildung 10) so groß wie möglich gehalten. Mit einem Durchmesser von 20 mm wird ein maximaler Flugwinkel der Partikel von etwa 38° erreicht.

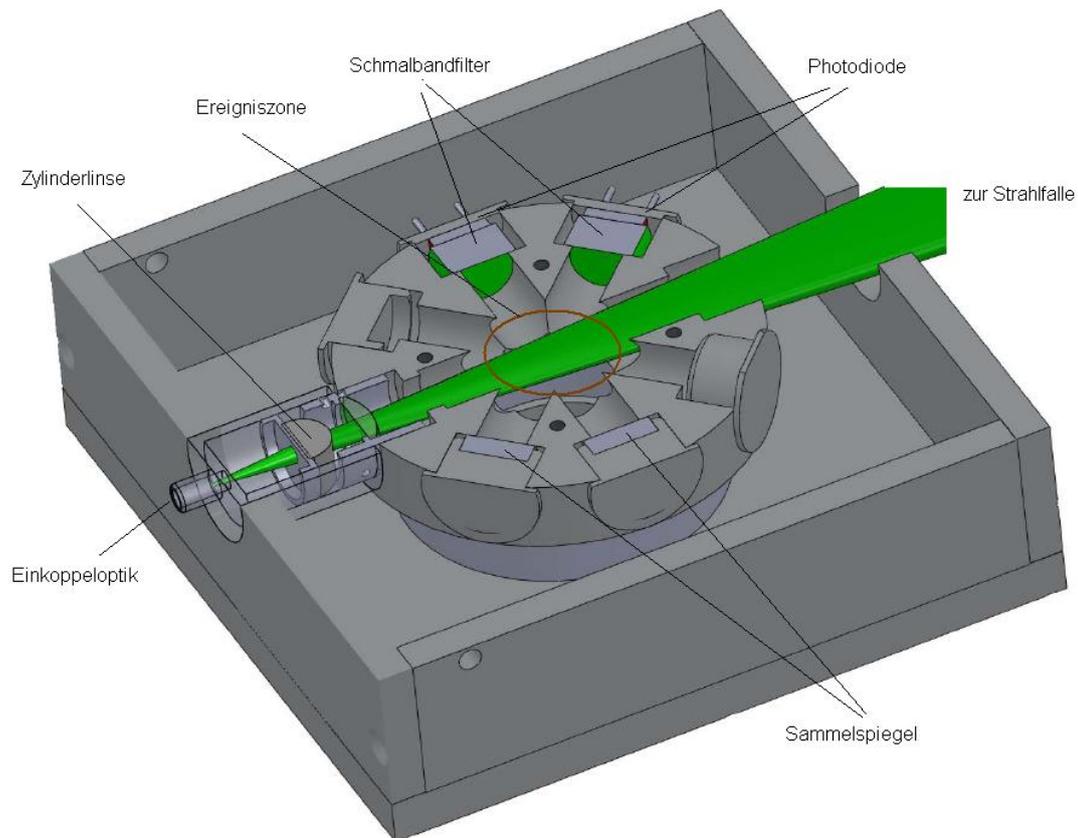


Abbildung 10: Schematischer Aufbau für die einfache Version des Singlepasskonzepts.

Als Weiterentwicklung wurde dann der Aufbau in der Abbildung 11 umgesetzt. Die Integration der Streustrahlen erfolgt ausschließlich senkrecht zur optischen Achse. Der Erfassungswinkelbereich konnte durch kommerziell erhältliche Komponenten auf ca. 30° erhöht werden, und der Durchmesser des zylinderförmigen Messvolumens wurde auf 30 mm erweitert. Der maximale Flugwinkel der Partikel zur Ereigniszone steigt damit auf 50° für diesen Aufbau. Die Abbildung der Streustrahlung erfolgt durch zwei Linsen ($\varnothing_{1,2} = 25 \text{ mm}$, $f_{1,2} = 25 \text{ mm}$). Die erste der beiden Linsen wirkt als Beleuchtungsoptik für die zweite Linse. Die vom Zentrum des Wechselwirkungsvolumens resultierende Strahlung wird kollimiert und durchsetzt die nachfolgende strahlformende Optik vollständig. Für die Erfassung der Streustrahlung in verschiedenen Raumwinkelbereichen wird jeweils ein Optiksystm mit zwei Linsen, einen Filter vor den Detektoren eingesetzt. Bei Auswahl geeigneter Brennweiten erfolgt durch die zweite Linse

die Fokussierung der Streustrahlung auf den Detektor. Andere Anteile der Streustrahlung, deren Einfallswinkel stark variieren können, werden durch die Linsenkombination ebenfalls der Fotodiode zugeführt. Da der Transmissionsgrad der Schmalbandfilter sehr stark vom Einfallswinkel der Strahlung abhängt, ist dieser zwischen den beiden Linsen positioniert. Die Abbildungskomponenten und die Filter sind als ein Modul zusammengefasst. Auch dieses Modul kann im Fall einer Degradation der optischen Komponenten leicht ausgetauscht werden.

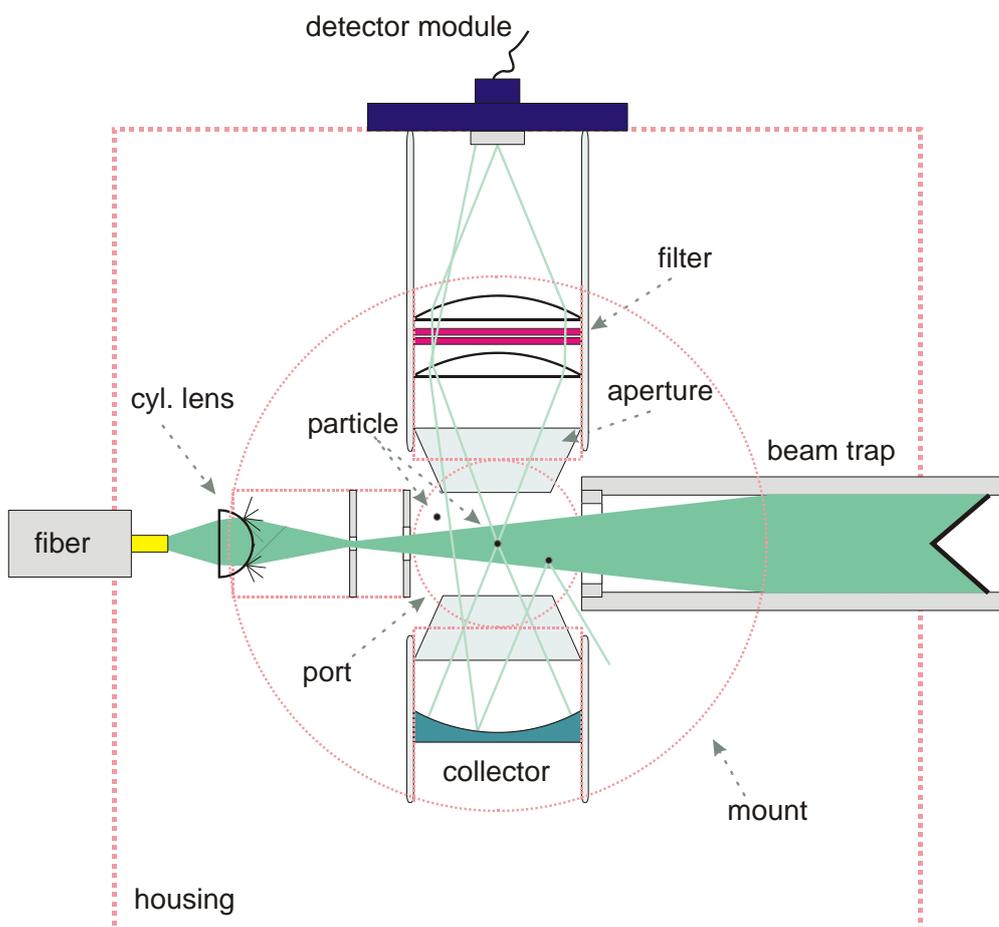


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des Singlepassmonitors für den Einsatz in Beschichtungsanlagen

Um die winkelabhängigen Verluste durch ein entsprechendes Filterelement zu minimieren, wurde ein System von 117 Wechsellagen aus Ta_2O_5/SiO_2 für die Zentralwellenlänge von 532 nm (Gesamtdicke 12,34 μm) auf einem Quarzglassträger in einer IBS-Anlage hergestellt. Bedingt durch

das Design des Filters ist bei Variation des Einfallswinkels bis zu 12° die Transmission größer als 95.5%. Die Bandbreite $\Delta\lambda$ des Filters beträgt ± 5 nm. Abbildung 12 zeigt das spektrale Transmissionsverhalten des Filters im Wellenlängenbereich 200 nm bis 1200 nm. Um die Resttransmission in den Seitenbändern des Filters zu unterdrücken wurden im Abbildungsmodul zwei Filter hintereinander geschaltet. Der Anstieg der Transmission für den Wellenlängenbereich oberhalb von 1100 nm ist nicht kritisch, weil die Empfindlichkeit der verwendeten Si-Detektoren für Strahlung in diesem Bereich vernachlässigbar klein ist.

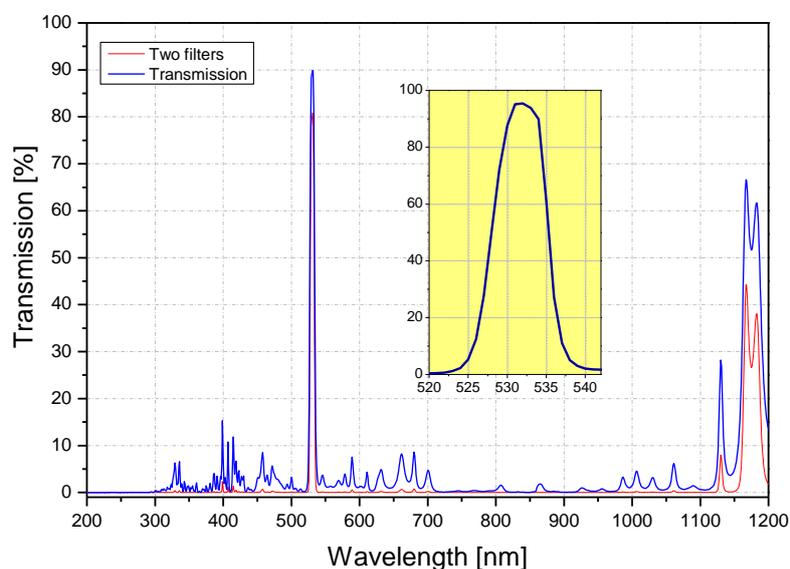


Abbildung 12: Spektrale Transmission eines einzelnen Schmalbandfilters und der Kombination von zwei Filterelementen.

2- Multipass Konzept

In einem zweiten Konzept wurde dem gewünschten hohen Kontrastverhältnis von gestreuter Strahlung und Laserstrahlung Rechnung getragen. Dabei stand die Führung der Laserstrahlung bei kleinem Strahldurchmesser durch eine adäquate Optik im Vordergrund. Im Gegensatz zu dem bereits vorgestellten ‚Single-Pass‘-Konzept, bei dem ein divergentes Strahlenbündel mit verringerter Leistungsdichte das Messvolumen durchsetzt, wird die Abdeckung dieser Zone in einem zweiten Aufbau durch die Mehrfachreflexion eines kollimierten Laserstrahls bei vergleichsweise hoher Leistungsdichte gewährleistet. Dieser Aufbau gestattet die Detektion von Streustrahlung aus einer größeren Ereigniszone.

In Abbildung 13 ist der schematische Aufbau des Konzepts dargestellt. Um eine formangepasste Kollimation zu gewährleisten, wird das Laserlicht mittels Singlemodefaser in die Strahlformungseinheit eingekoppelt. Der Einkoppelgrad in die Faser für den zweiten Aufbau liegt

bei ca. 60% und ist somit geringer als im Fall der Multimodefaser. Auf beiden Seiten der Ereigniszone sind zwei hochreflektierende Spiegel angebracht, die zu einem mehrfachen Durchlauf des Laserstrahls führen. Der kollimierte Strahl wird über ein Prisma unter einem kleinen Winkel ($< 6^\circ$) auf den ersten Spiegel gelenkt. In Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Strahlung auf diesen Spiegel passiert der Strahl die Zone mehrfach (1, 3, 5, usw.), bevor er mit einem zweiten Prisma in die Strahlfalle geleitet wird. Da der Laserstrahl auf der optischen Achse seine Richtung mehrfach ändert, ist die Unterscheidung zwischen der Vorwärts- und Rückwärtsstreuung nicht möglich. Die Separation der beiden Streulichtanteile kann, bedingt durch die Nutzung der direkten und reflektierten Streustrahlung, keines der beiden Konzepte leisten. Die Integration der Streustrahlung kann im zweiten Konzept senkrecht oder parallel zu der optischen Achse erfolgen. Für den senkrechten Teil wird die gleiche Anordnung wie im Fall der Singlepassanordnung verwendet. Der Erfassungswinkelbereich ist aufgrund der größeren Ereigniszone (4 mm × 22 mm × 25 mm) auf 70° erweitert. Die Integration parallel zur optischen Achse ist stark eingeschränkt, weil die Spiegel für die Strahlführung hierbei im Weg stehen. Streustrahlung aus dem Winkelbereich zwischen 13° bis 35° erreicht jedoch ungehindert die Sammeloptiken und wird für die Messwertaufnahme genutzt. Die Strahlung, die auf den Kollektor trifft, wird auf den Detektor fokussiert, der auf der Rückseite des Spiegels platziert ist.

Das Detektormodul

Für die Kleinsignalmessung ist die Verwendung von Photomultipliern (PMT) vorteilhaft, weil der Dynamikbereich dieser Detektoren durch die Arbeitsspannung an das zu messende Signal angepasst werden kann. Der entscheidende Nachteil dieses Detektortyps ist, dass die Dynoden bei der sekundären Verstärkung gegenüber äußeren Störungen (z.B. dynamische elektrische und magnetische Felder, Temperatur) sehr empfindlich reagieren. Diese Sensitivität bildet letztlich das Ausschlusskriterium für Photomultiplier in diesem Aufbau, weil die in Aussicht genommenen Ionen-Beschichtungsprozesse mit Ionenquellen arbeiten, die teilweise bei hohen Leistungen und mit Hochfrequenz betrieben werden. Es empfiehlt sich, für das zu erstellende Messinstrument in der Umgebung eines Beschichtungsprozesses Photodioden zu verwenden. Die geringere Störanfälligkeit von Dioden ist letztlich auch der deutlich verringerten Signalverstärkung geschuldet. Bei der Wahl eines geeigneten Detektors wurden zwei Dioden untersucht:

1- Standard Si-Fotodiode

Die verwendete Siliziumdiode der Firma Hamamatsu mit einer sensitiven Fläche von ca. 33 mm² weist eine maximale Empfindlichkeit von etwa 0,57 A/W bei der Wellenlänge 960 nm auf^[Ham]. Bei der Wellenlänge 532 nm des verwendeten Lasers reduziert sich dieser Wert auf 0,3 A/W. Nach den Herstellerangaben zeichnet sich die Diode durch einen sehr niedrigen Dunkelstrom von 50 pA und eine Anstiegszeit von 10 µs bei der Verwendung eines geeigneten Lastwiderstands aus. Für die analoge Signalverarbeitung wurde ein Vorverstärker mit einer nominellen Bandbreite von 1 MHz mit einstellbarem Offset angefertigt. Um die Bandbreite des Detektorsystems (Diode + Vorverstärker) auch messtechnisch zu erfassen, wurde die Intensität eines gepulsten UV-Lasers als Funktion der Repetitionsrate gemessen.

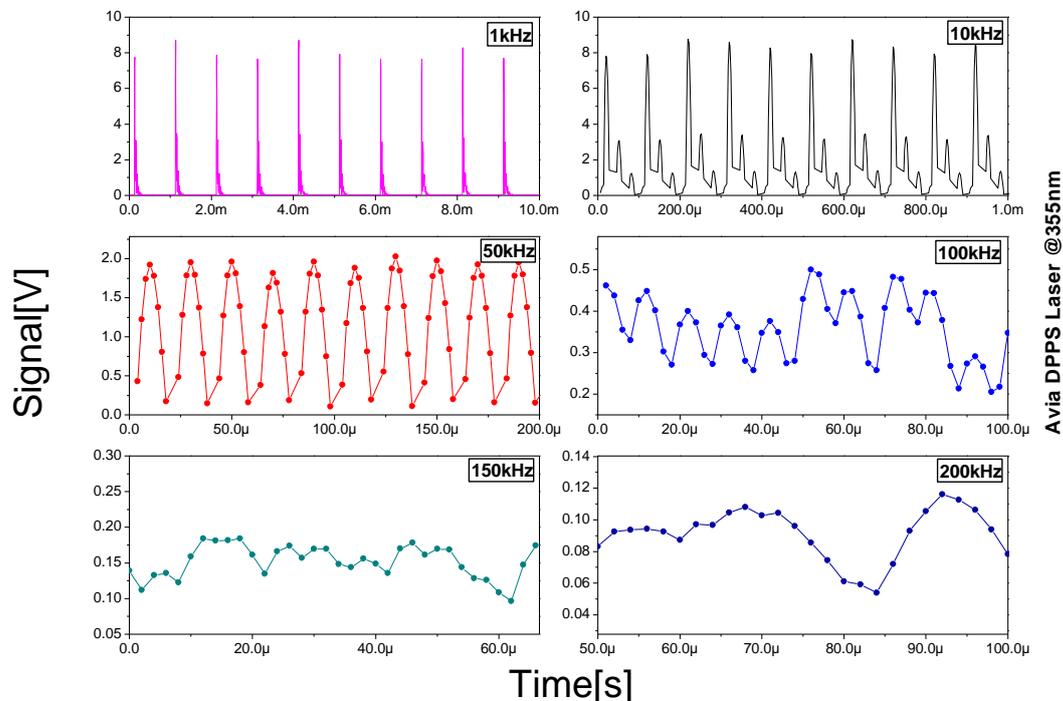


Abbildung 14: Bestimmung der Bandbreite der großflächigen Hamamatsu-Diode. Frequenzen bis zu 50 kHz können verifiziert werden.

Der Laser emittiert bei der Wellenlänge 355 nm Pulse mit einer Zeitdauer von 5 ns. Die Pulsrate kann bis zu einer Frequenz von 400 kHz eingestellt werden. Die Abtastrate der Datenaufnahme beträgt für alle Messungen 500 kHz und ist durch die verwendete A/D-Wandlereinheit bestimmt. Abbildung 14 zeigt die Messergebnisse der Pulsmessungen für die Hamamatsu-Diode. Die Zeitskala in den Diagrammen wurde so angepasst, dass eine Folge von mindestens zehn Einzelpulsen dargestellt wird. Die Messdaten zeigen ein signifikantes Nachschwingen der Diode, dessen Verhalten nicht der gepulsten Laserstrahlung zuzuordnen ist. Eine Rückkopplung bzw. Fehlanpassung der nachgeschalteten Elektronik kann nicht ausgeschlossen werden, jedoch steht eine vollständige Untersuchung der Ursachen in diesem Fall noch aus. Bei höheren Frequenzen (> 10 kHz) überlagert sich das Nachschwingen mit dem darauf folgenden Puls derart, dass die Signalgröße nicht mehr auf null sinken kann. Aufgrund der Anstiegszeit von 10 μ s der Diode müssten Frequenzen bis zu 50 kHz (gleiche Abklingzeit) mit der Diode aufgelöst werden. Dies lässt sich aus den Messdaten auch feststellen.

2- Avalanche-Diode (APD1500)

Die verwendete Diode ist eine Silizium Avalanche Fotodiode (Lawinenfotodiode) der Firma OSI Optoelectronics mit einer aktiven Fläche von ca. 1,8 mm². Mit einem Dunkelstrom von 7 nA weist sie einen deutlich höheren Dunkelstrom auf als die großflächigere Standarddiode. Bei entsprechender Beschaltung beträgt ihre mittlere Anstiegszeit etwa 2 ns und weist somit eine

höhere Bandbreite auf als der Vorverstärker. Bedingt durch das Konzept der Stoßionisation in der Sperrschicht zeigen diese Detektoren eine verhältnismäßig hohe Verstärkung, die im Fall der APD 1500 durch eine Biasspannung geregelt werden kann^[OS1]. Der durch die Biasspannung erzeugte Signaloffset wurde durch die Vorverstärkerregelung kompensiert. Der Bias für die Messungen ist auf 160 V gesetzt und somit knapp unterhalb der Durchbruchspannung. Diese Einstellung garantiert eine strahlungsproportionale Signalverstärkung. Oberhalb der Durchbruchspannung arbeitet die Diode ausschließlich im sogenannten Geiger-Modus, der Ereignisse intensitätsunabhängig detektiert. In Abbildung 16 sind die Pulsmessungen mit dieser Diode aufgetragen. Von den Messdaten lässt sich eine Anstiegszeit der Kombination Diode-Verstärker von $2,5 \mu\text{s}$ ablesen. Frequenzen bis zu 100 kHz können somit mit diesem Detektormodul eindeutig aufgelöst werden. Höhere Frequenzen bis zu 200 kHz können als eine Abfolge von Ereignissen wahrgenommen aber nicht eindeutig in allen Merkmalen aufgelöst werden.

Um das Gerät von elektromagnetischen Störfeldern, die im Beschichtungsbetrieb auftreten, entkoppeln zu können, wurde die Detektionseinheit in einem geschirmten Metallgehäuse befestigt. Durch die großflächige Verbindung an das Basismodul ist für die ausreichende Kühlung des Detektors gesorgt. Die Abbildung 17 zeigt die Umsetzung des Messkonzepts in einen entsprechenden Prototyp des Partikelmonitors.



Abbildung 15: Das Diodenmodul.

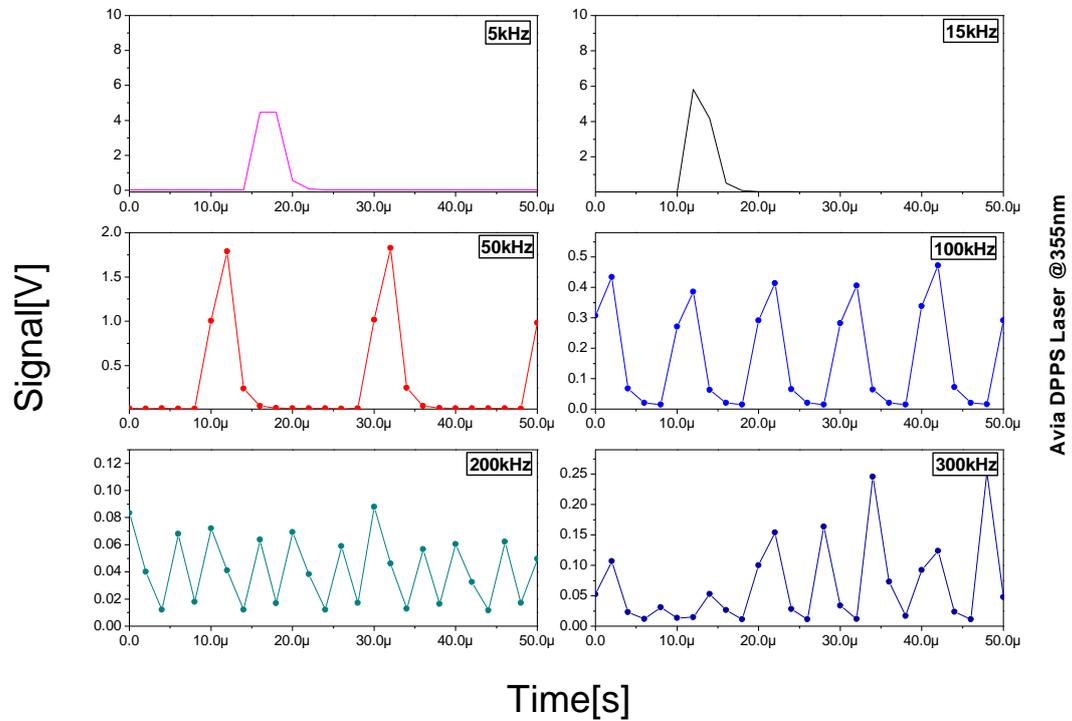


Abbildung 16: Bestimmung der Bandbreite der APD-Diode. Frequenzen bis zu 100kHz können eindeutig aufgelöst werden.

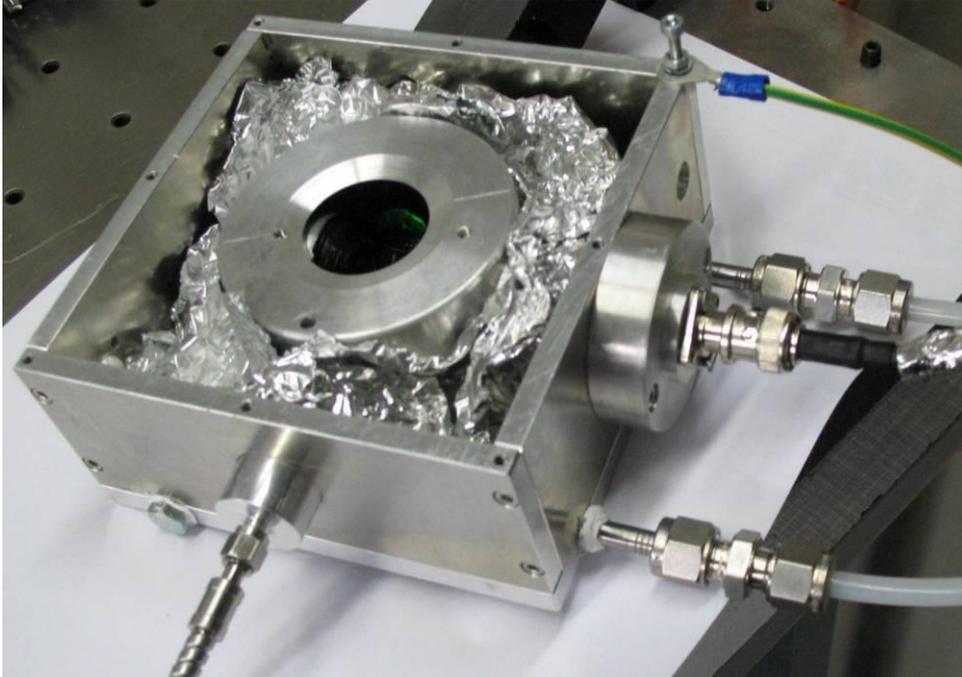


Abbildung 17: Experimenteller Aufbau des Partikelmonitors mit geeigneten Standardanschlüssen

Da die vollständige Einheit in Kombination mit der Messdatenaufnahme im Computer sehr empfindlich auf Fluktuationen elektrischer Felder bzw. Spannungsoffsets reagiert, ist es zwingend erforderlich, das System mit dem Erdungspotenzial der entsprechenden Beschichtungsanlage zu verbinden. Nur dadurch ist ein nahezu störungsfreier Betrieb der Messeinrichtung möglich.

Datenerfassung

Die Datenerfassung erfolgt durch eine AD-Wandler-Karte mit einer Auflösung von 16 Bits und einer zur Verfügung stehenden maximalen Abtastfrequenz von 500 kHz. Die Samplingfrequenz der Messkarte übersteigt die maximale Frequenz des Detektormoduls um das Fünffache und genügt somit der Bedingung zur erforderlichen Abtastrate der analogen, periodischen Signale (Nyquist-Theorem). Theoretisch gestattet die maximale Abtastfrequenz den Nachweis von Partikeln mit einer minimalen Aufenthaltsdauer (temporäres Ereignisfenster) von 2 μ s beim Durchqueren der Ereigniszone. Bei einer Höhe von 2,5 mm für die Ereigniszone (Singlepass-Konzept) können damit Streulichteffekte von Partikeln mit Geschwindigkeiten bis zu 1.000 m/s vollständig registriert werden. Ist die zeitliche Abfolge von zwei Ereignissen kürzer als das Ereignisfenster, so werden sie als ein Ereignis wahrgenommen. Die AD-Karte ermöglicht eine interne Integration der Messdaten, so dass die Breite des Ereignisfensters angepasst werden kann.

Datenverarbeitung

Die Onlineverarbeitung der großen Datenmengen, die die A/D-Karte kontinuierlich zur Verfügung stellt, ist ein wesentlicher Aspekt des Teilprojektes. Neben den Funktionalitäten für die

Archivierung der Daten und für die Berechnung der statistischen Parameter soll eine optimierte Darstellung der Daten während des Messzyklus erfolgen. Zusätzlich müssen geeignete Programmmodule für den Datenexport und für die nachträgliche Verarbeitung der Daten zur Verfügung gestellt werden. Für diese Zielsetzungen sind zwei Programme entwickelt worden. Abbildung 18 zeigt das Hauptfenster des Kontrollprogramms für die Datenaufnahme und die Datenverarbeitung.

Da die Menge der Daten bei einer Abtastfrequenz von 500 kHz sehr schnell wächst, müssen die Messwerte vor der Speicherung sinnvoll katalogisiert und verarbeitet werden. Die ersten Untersuchungen haben gezeigt, dass nicht alle aufgenommenen Daten zwangsläufig auch gespeichert werden müssen.

Die Software setzt die Messkarte in den kontinuierlichen Betriebsmodus. In Zeitabständen von 100 ms wird ein Datenpaket aus dem Speicher genommen und verarbeitet. Alle aufgenommenen Daten werden im Signalfenster (unteres Grafikenster Abbildung 18) dargestellt. Für jedes Paket werden dann die statistischen Größen Minimum, Maximum und Mittelwert bestimmt und aufgezeichnet. Die Menge dieser drei Parameter wird als „Signaldomäne“ deklariert. Jede Sekunde der Beschichtung wird somit in der Signaldomäne durch 10 Datentupel mit jeweils drei Einträgen repräsentiert. Die Signaldomäne bietet für nachträgliche Begutachtung und Auswertung einen schnellen Zugriff auf die Messdaten. Das Vorliegen eines Ereignisses ist mit der Steigung des Signalwertes korreliert. Durch die Angabe eines Schwellwertes für die minimale Signalgröße kann eine Bedingung für die Registrierung eines Ereignisses festgelegt werden. Folglich ist das Zeitintervall bzw. die Dauer eines Ereignisses durch die Überschreitung, die den Beginn der Registrierung markiert, und die spätere Unterschreitung der definierten Schwellwertbedingung bestimmt.

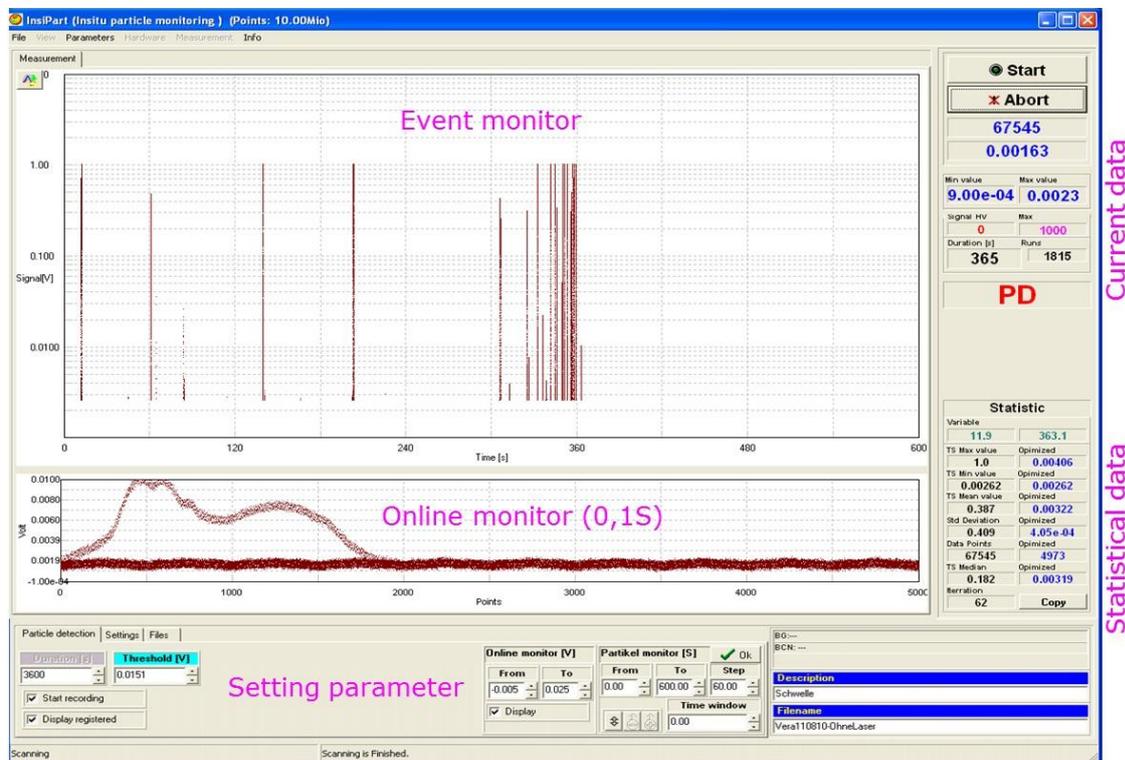


Abbildung 18: Benutzeroberfläche der im Rahmen des Teilprojektes entwickelten Software „InsiPart“ für die Datenaufnahme und Onlinedarstellung der Partikelstreuung.

Alle so erfassten Messpunkte ergeben dann die Ereignisdomäne. Diese Daten werden im Ereignismonitor (obere Grafikenfenster Bild 1.2.9) dargestellt, der eine Übersicht der registrierten Ereignisse widerspiegelt. Abbildung 20 zeigt den Zusammenhang zwischen den statistischen und den Echtzeitdaten anhand einer Beispielmessung. Um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wurde hierbei eine interne Integration bei der maximalen Abtastfrequenz eingeschaltet und das Ereignisfenster auf 40 μs gesetzt. Mit dieser Einstellung sind Partikelgeschwindigkeiten bis zu 62,5 m/s erfassbar. Gemessen wurde in der Abbildung 20 das Durchqueren von Korundpartikeln, die einen mittleren Durchmesser von 70 μm aufwiesen, durch den Partikelmonitor. Für die Schwelle ist ein Spannungswert von 2,3 mV eingestellt.

Alle Werte oberhalb der Schwelle gehören zur Ereignisdomäne und werden aufgezeichnet. Zusätzlich sind die dazugehörigen Parameter (Maximum, Mittelwert, Minimum) aus der Signaldomäne (blauer, roter und schwarzer Punkt) dargestellt. Das gesamte Ereignis dauerte 5,9 ms. In der Mitte der Abbildung ist der Durchflug des Partikels durch die Zone mit einem hohen Signal zu erkennen. Nach Berechnung der Flugzeit (360 μs) kann die Geschwindigkeit des Partikels (oder Agglomerats) mit 6,94 m/s abgeschätzt werden.

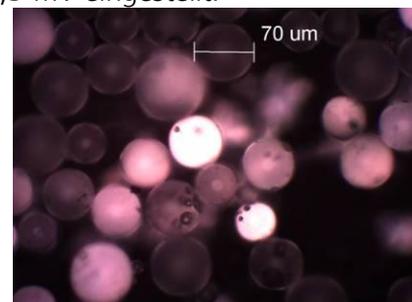


Abbildung 19: Korundpartikel zur

Überprüfung des Monitors

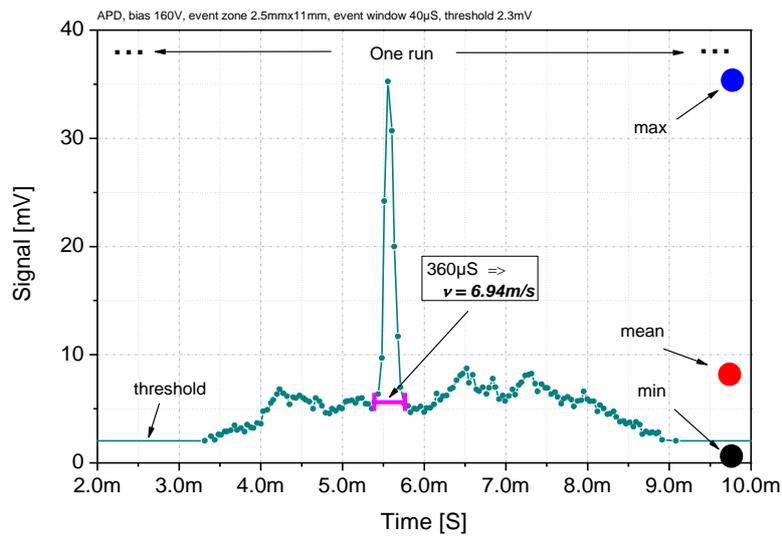


Abbildung 20: Registrierung eines Ereignisses und die Veranschaulichung der dazugehörigen statistischen Parameter:

Im Einzelfall lassen sich weitere Informationen über die dazugehörigen Merkmale aus dem Verlauf eines Ereignisses extrahieren. Eine generelle und eindeutige Zuordnung der Einzelereignisse zu den Ursachen ist aber sehr schwer, zumal die Streulichtbeiträge von Partikeln, die sich zu gleicher Zeit in der Ereigniszone befinden, addiert werden.

Ein anderer Aspekt der Datenverarbeitung ist die zeitliche Zuordnung der registrierten Ereignisse zu den Änderungen in den Umgebungsparametern. Um eine Zuordnung zu den möglichen anlagenspezifischen Ursachen machen zu können, müssen die Messungen mit der Anlagensteuerung synchronisiert werden. Hierzu wurde das Programm „EventPro“ entwickelt.

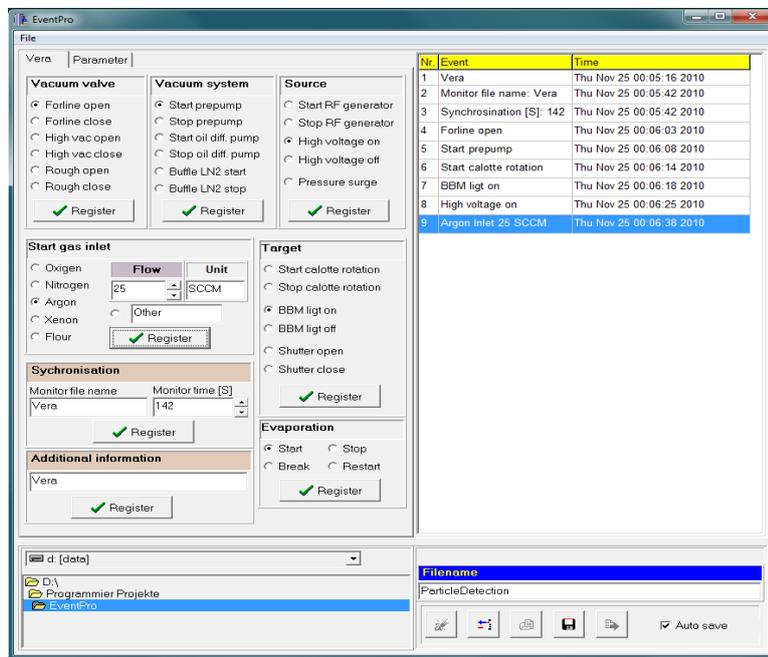


Abbildung 21: Das Programm „EventPro“ zur Protokollierung und Synchronisation der Signale bzw. Messwerte des Partikelmonitors mit der Anlagensteuerung

Diese Software wird auf dem Anlagenrechner installiert und dient zum einen der Synchronisation des Rechners des Partikelmonitors und zum anderen zur Speicherung der zeitlichen Abfolge der Anlagenaktivitäten, sofern sie nicht automatisiert von der Anlagensteuerung protokolliert werden. Die Erprobung des Partikelmonitors wurde am LZH an einer IBS-Anlage durchgeführt, die zum Teil manuell gesteuert wird. Der Operand hat jeweils die vorgenommenen Aktivitäten mit dem Programm aufgezeichnet. Hierzu wurden vordefinierte Makros erstellt, die beim Start der Aktion bestätigt werden. Das gespeicherte Protokoll wird nach der Beschichtung mit der zeitlichen Reihenfolge der Ereignisse verglichen. Für die automatisch regulierten Parameter (z.B. mittels Onlinemonitor der Anlage oder BBM) werden die erstellten Protokolle dieser Steuerkomponenten als Referenz herangezogen.

2.2.3 Monitorierung der Partikelgeneration bei Beschichtungsprozessen

Die für die Implementierung eines geeigneten Partikelmessgeräts erforderlichen Randbedingungen wurden im AP 1.2 umfassend erläutert. Die entwickelte Messeinrichtung mit ihrer kompakten Bauform ist nahezu uneingeschränkt in den am LZH betriebenen Beschichtungsanlagen platzierbar. Für die Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes wurden bei der zu Testzwecken genutzten Anlage zwei Positionen favorisiert. Abbildung 22 markiert die beiden ausgewählten Positionen.

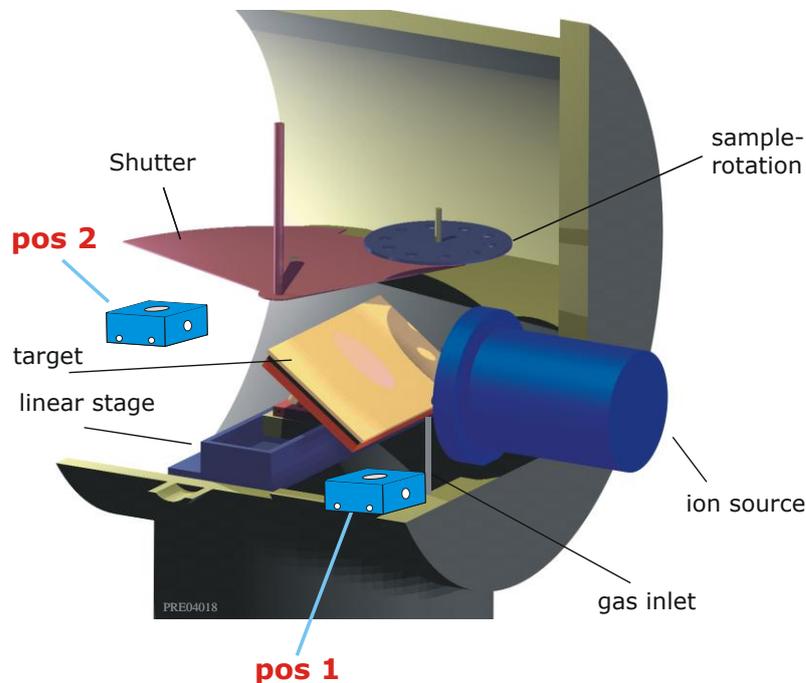


Abbildung 22: Positionen des Partikelmonitors in der IBS-Anlage

Die erste Position (pos1) ist direkt in der Umgebung der Kühlfalle, welche erst im evakuierten Zustand bei einem festgelegten Druck aktiviert wird, in Bodennähe des Rezipienten lokalisiert. Der Gaseinlas und alle elektronischen Komponenten befinden sich oberhalb dieser Monitorposition. In der zweiten Position ist der Monitor hinter dem Sputtertarget derart angebracht, dass er von den Ionen nicht direkt getroffen wird (pos2).

Zu Beginn der Anwendungsstudie standen die Überprüfung der Funktionalitäten, die Auswahl des Sensors und die Beständigkeit des Monitors beim routinemäßigen Beschichtungsbetrieb im Vordergrund. Hierzu wurden an der pos1 Messungen bei ein- und ausgekoppeltem Laserlicht durchgeführt. Ziel dieser Untersuchung war es, Störquellen zu identifizieren und ihre Auswirkungen auf den Messprozess zu bewerten. In der Abbildung 11 bis Abbildung 16 sind Messdaten (aus der Signaldomäne) für die beiden in Abschnitt AP 1.2 vorgestellten Dioden aufgetragen. Die Messung bei geblocktem Laserlicht (Abbildung 11) zeigte viele Ereignisse, die durch elektrische Störungen hervorgerufen wurden. Wie aus der Messtechnik bekannt ist, trägt jede elektromagnetische Komponente (elektronische Ventile, Elektromotoren, Vakuummessröhre usw.) einen Beitrag zum Grundrauschen bei hochfrequenter Messung von analogen Kleinsignalen bei. Dass dieser Effekt bei der niederfrequenten Messung (höhere Integrationszeiten) nicht zum Tragen kommt ist aus dem Verlauf der Mittelwerte (rote Kurve) zu beobachten. Erst nach gründlicher Erdung des Monitors bzw. der Anlage konnte der Beitrag der elektrischen Störungen minimiert werden (Abbildung 12). Ausgeprägt in den beiden Messungen ist die Störung nach dem Einschalten der Ionenquelle. Bei nicht eingeschaltetem Laserlicht werden für 85 Sekunden

Signalwerte bis zu 0,4 V registriert. Beim eingeschalteten Laserlicht wird dieser Störung mit dem Beitrag der Partikelstreuung überlagert. Es werden für 330 Sekunden Signalwerte bis zu 2,0 V generiert. Der Vergleich der beiden Fälle ist in der Abbildung 13 dargestellt.

In Abbildung 16 ist die begleitende Partikelmessung während der Herstellung einer kompletten Antireflex-Beschichtung mit der APD-Diode aufgetragen. Der Signalpegel ist gegenüber der ersten Diode zwar kleiner, die Messung aber zeigt ein deutlich niedrigeres Rauschen. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass in den Perioden Evakuierung, Beschichtung und Belüftung eine hohe Anzahl von Ereignissen vorliegt.

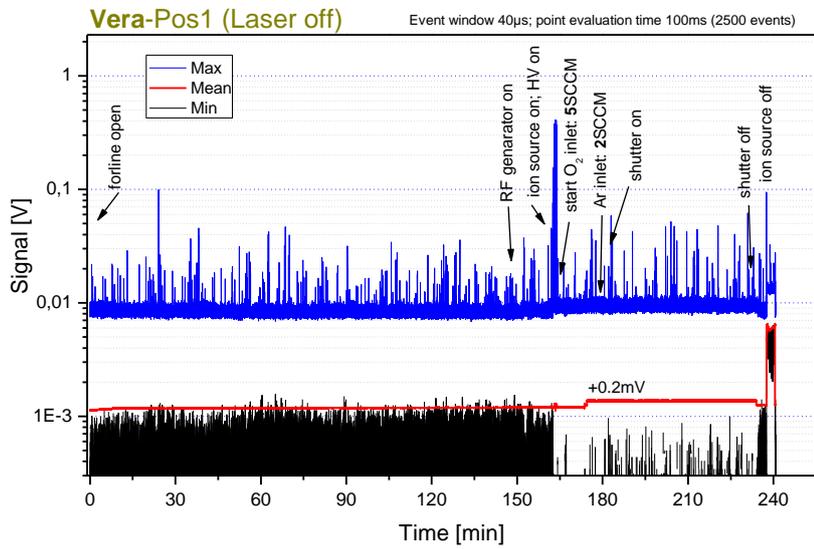


Abbildung 23: Detektortest bei ausgeschaltetem Laserlicht

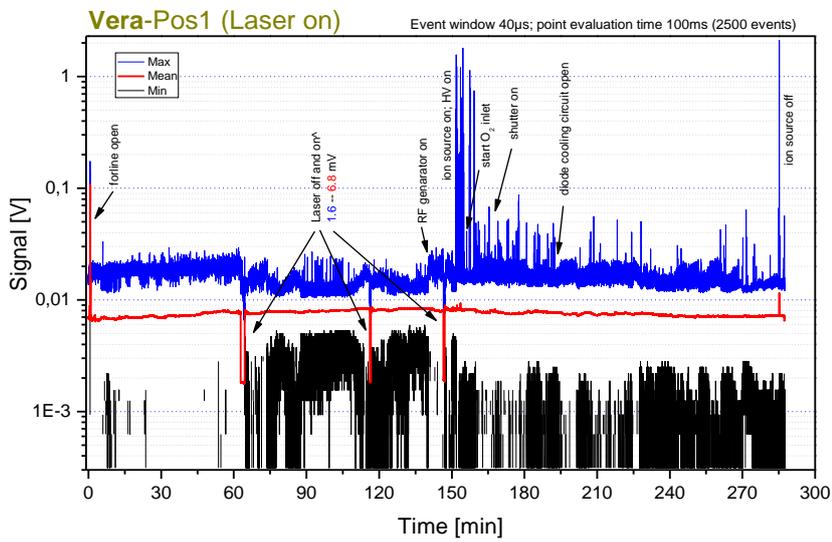


Abbildung 24: : Detektortest bei zugeschaltetem Laserlicht und optimierter Erdung.

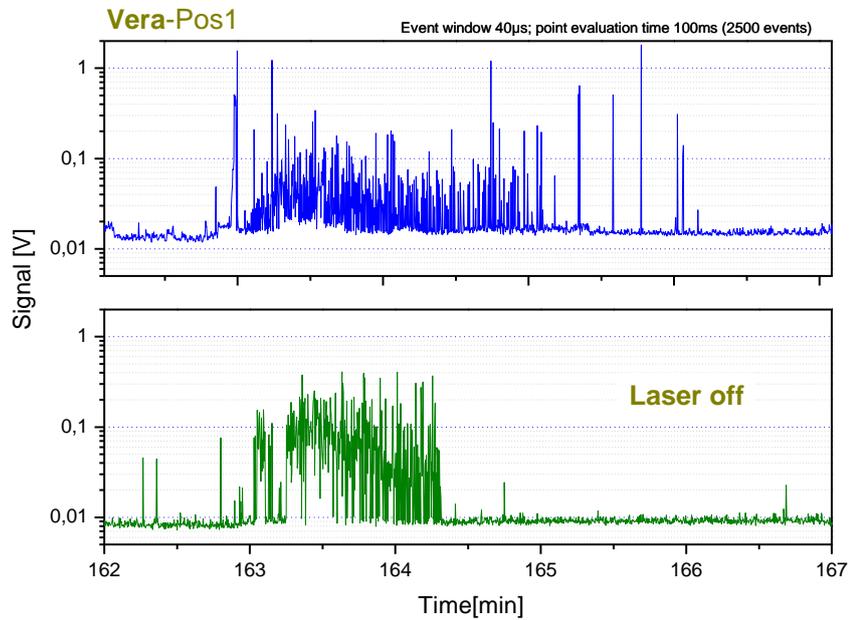


Abbildung 25: Vergrößerte Darstellung des Messbereiches beim Einschalten der Ionenquelle

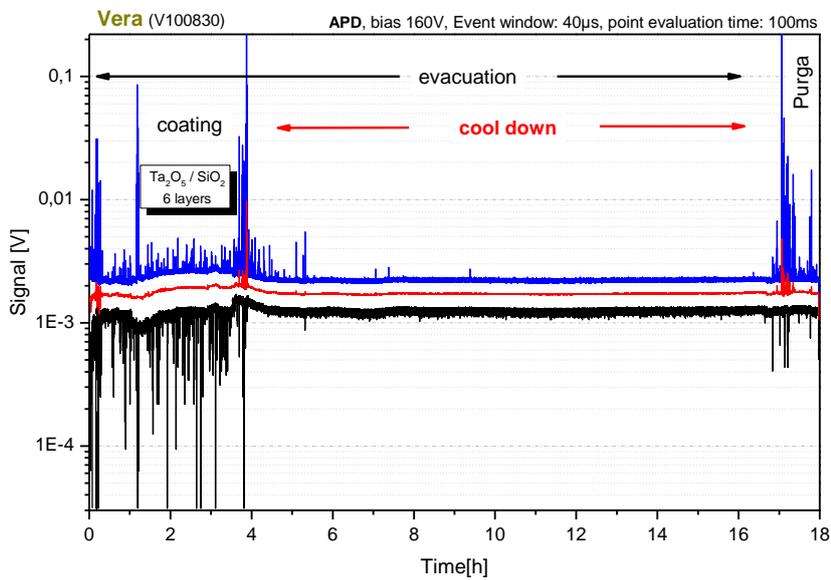


Abbildung 26: Messung mit der APD-Diode über einen kompletten Beschichtungsvorgang.

In der Abkühlphase wurden die Ionenquelle und der RF-Generator ausgeschaltet. Die Evakuierung der Anlage und der Arbeitsgaseinlass sind weitergeführt. In der Abkühlperiode ist die Anzahl der

Ereignisse deutlich reduziert. Der Signalmittelwert ist ein Maß für das Untergrundsignal des Monitors. Beim Einschalten des Lasers steigt dieser Wert von 1,6 mV auf 6,8 mV an und deutet dementsprechend auf einen Streuuntergrund hin. Während des Beschichtungsbetriebs werden die optischen Komponenten des Monitors kontaminiert bzw. mit dem Beschichtungsmaterial beaufschlagt, was eine Steigerung des Streuhintergrunds zur Folge hat. Abbildung 27 zeigt eine Mikroskopaufnahme der Zylinderlinse des Singlepassaufbaus nach 8 Beschichtungschichten. Das Untergrundsignal stieg derart an (Mittelwert > 12 mV), dass eine sinnvolle Messung nicht mehr möglich war. Die Beaufschlagung der Linse lässt sich zum größten Teil entfernen Abbildung 28. Eine Oberflächenmodifikation der Linse im Bereich des Laserstrahls ist nach der Reinigung noch erkennbar.

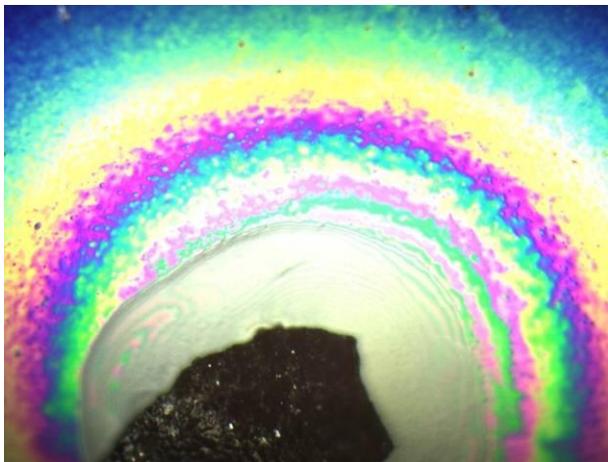


Abbildung 27: Beaufschlagung und Kontamination der Zylinderlinse.

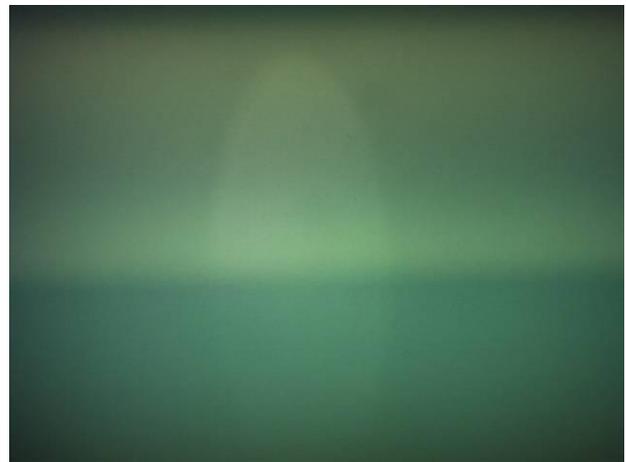


Abbildung 28: Die Beaufschlagung (links) lässt sich zum größten Teil beseitigen.

Bei den Messungen wurde festgestellt, dass die meisten Ereignisse während der Beschichtungsvorbereitung (Evakuierung, Hochfahren der Quelle und Öffnen des Shutters) registriert werden. Mit einer Anzahl von 76 Ereignissen ist die Partikelerzeugung während der Beschichtung überschaubar. Nach dem Beschichtungsvorgang nimmt die Anzahl der Ereignisse mit der Zeit ab. In der Abkühlphase werden erwartungsgemäß wenige Ereignisse registriert. Das Belüften und Öffnen der Anlage verursacht wiederum eine erhöhte Anzahl an Ereignissen. Naturgemäß kann der Partikelmonitor nur lokale Ereignisse registrieren und ist für eine vollständige Analyse der Partikelgenerationsmechanismen in der Anlage an prominenten Positionen zu platzieren. Der gleichzeitige Einbau von mehreren Monitoren wäre eine weitere Herangehensweise, die jedoch die Ressourcen des Arbeitspakets 2.1 bei weitem übersteigt und mithin zukünftigen Studien vorbehalten ist.

In der Abbildung 29 sind die Ergebnisse einer HR-Beschichtung dargestellt. Der HR-Stapel besteht aus 27 Wechselschichten aus $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ mit dem optischen Design (HL)¹³H für die Zentralwellenlänge 1064 nm. Vor dem entsprechenden Beschichtungsgang wurden an der Anlage mehrere Beschichtungschichten durchgeführt, so dass sich die Anlage nicht in einem gereinigten Zustand bei der Fertigung des Stapels befand.

Die Kalotte rotiert während der gesamten Beschichtungszeit. Das Wechseln des Targetmaterials, die Bewegung des Shutters und die Bestimmung der jeweiligen Schichtdicken erfolgte durch die Steuersoftware des Breitbandmonitors „BBM“^[BBM]. Die Schaltzeiten für die einzelnen Schichten konnte aus den BBM-Protokollen extrahiert werden. In der Grafik sind die typischen Peaks durch das Einschalten bzw. das Ausschalten der Ionenquelle zu erkennen. Zusätzlich kann einen Hub der Signalpegel während des Quellenbetriebs beobachtet werden. Die Beschichtung wurde bei einem Fluss von 2 sccm für Argon und 25 sccm für Sauerstoff durchgeführt. Erfahrungsgemäß entsteht bei derartigem Gasdruck keine Entladung auf dem Ta₂O₅-Target. Die Bedampfungsraten lag für SiO₂ bei 0,1 nm/s und bei 0,18 nm/s für Ta₂O₅. Bei jedem Schichtwechsel wird ein Vorsputtern des Targets vorgenommen um die Targetoberfläche zu reinigen. Das Vorsputtern erfolgt jeweils bei geschlossenem Shutter kurz vor Schichtbeginn und führt zu einer Belegung des Shutters, die sich während eines Beschichtungsgangs zunehmend ausprägt und zur Partikelgeneration beitragen kann.

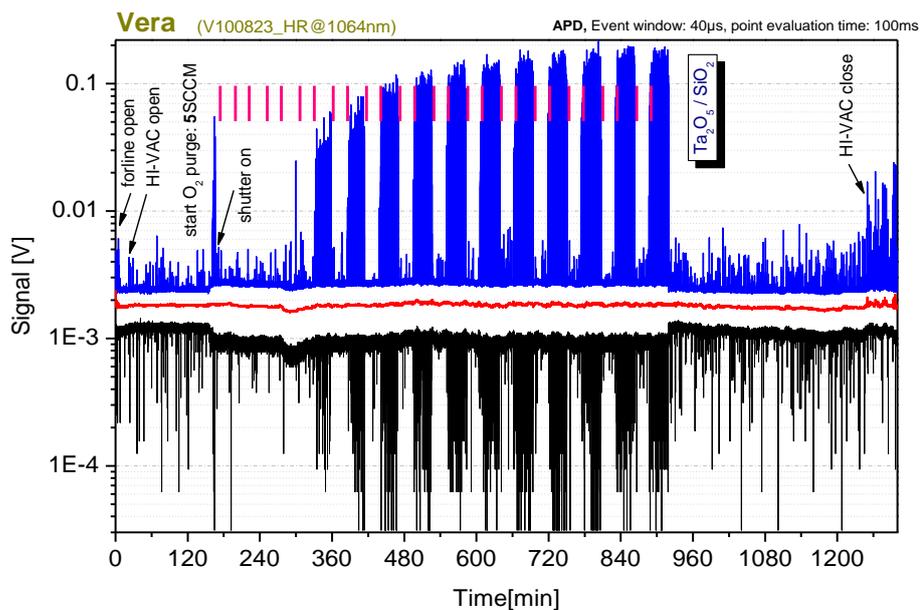


Abbildung 29: Monitorierung der Beschichtung eines HR-Stapels für 1064 nm (Daten aus der Signaldomäne)

In der Abbildung 30 sind die registrierten Ereignisse für ein Zeitintervall, das die ersten vier Schichten umfasst dargestellt. Zu beobachten ist eine Häufung der Ereignisse beim Schichtwechsel. Für weiterführende Untersuchungen sollten hier die Zeitpunkte der Targetbewegung und des Vorsputtern protokolliert werden. Mit den roten Balken ist in Abbildung 30 der Start der Schichten (Öffnen des Shutter) markiert.

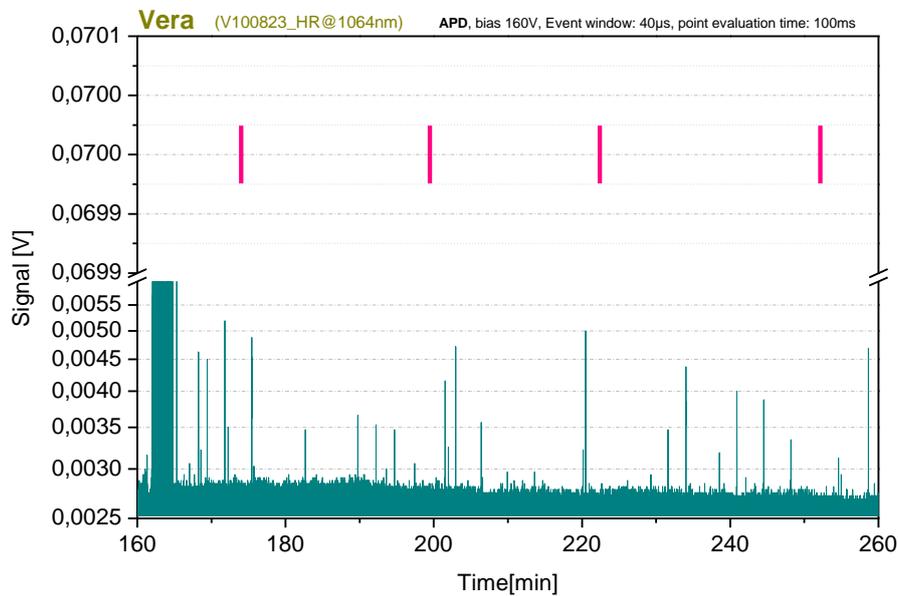


Abbildung 30: Ereignisse, die zeitnah um den Schichtwechsel generiert wurden

Ab der siebten Schicht (Ta_2O_5) werden viele Ereignisse generiert. Bei den darauf folgenden Schichten aus SiO_2 tritt dieser Effekt nicht auf. Offensichtlich nimmt die Streulichtamplitude mit steigender Schichtanzahl zu. Die Ursache für diesen Effekt kann sowohl in einem Anstieg der absoluten Partikelzahl als auch in einer Vergrößerung der Partikelkaliber gesucht werden. Eine Klärung dieser Aspekte konnte in der Projektlaufzeit nicht geleistet werden und ist auch mit Blick auf die geforderte Qualifikation des Messsystems zunächst von untergeordneter Bedeutung. Abbildung 31 dokumentiert die Ereignisse, die dem Einlass der Prozessgase zugeordnet werden können. Beim Start werden die Partikel, die in den Einlassrohren abgesetzt sind oder im Einflussbereich auf der Anlagenwand aufliegen, durch die Gasströmung in Bewegung gesetzt. Der Einströmungsdruck kann hier zusätzlich die Anzahl der aktivierten Partikel beeinflussen und sollte bei einer Optimierung der Düsenform der Auslässe berücksichtigt werden. Der mit den Strömungseffekten verbundene Anstieg der registrierten Partikel klingt jeweils im Prozess nach etwa 3 Minuten ab, weil dann der Einzugsbereich der Strömung von ablösbaren Partikeln nahezu befreit ist.

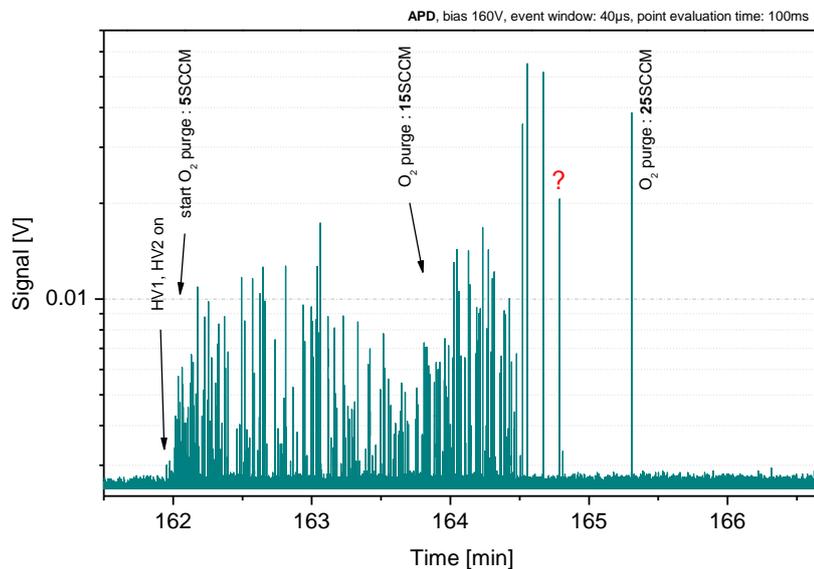


Abbildung 31: Registrierte Ereignisse beim Einlass der Arbeitsgase und bei der Änderung des Durchflusses (Daten aus der Ereignisdomäne)

2.2.4 Ex-situ-Inspektion der Partikelkontamination optischer Oberflächen (AP3)

Dieses Kapitel widmet sich im Detail der Detektion und Analyse des Streuverhaltens optischer Komponenten. Aufgabe des LZH war es hierbei, ein entsprechendes Messverfahren zu erstellen, das die Belegung bzw. Verunreinigung von Optiken in Form von Partikeln, Defekten oder gar Schädigungen nachweisen und bewerten kann. Wesentliches Merkmal des zu erstellenden Verfahrens ist die angestrebte hohe Nachweisempfindlichkeit für Partikelgrößen im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ sowie ein signifikant erhöhter Dynamikbereich im Unterschied zu der unter dem Arbeitsplatz 2 erarbeiteten Messeinrichtung. In Anlehnung an eine bestehende Apparatur, die für die Bestimmung der Totalen Streuung gemäß ISO 13696 aufgebaut wurde, ist die Überarbeitung dieser Messmethode mit dem Ziel, optische Komponenten hinsichtlich ihres Streulichtverhaltens vollständig zu kartieren, Kernpunkt dieses Arbeitspaketes. Die Untersuchungen sollen dabei sowohl an Substratmaterialien als auch an beschichteten Optiken unter dem Blickwinkel der Ursachenforschung für Partikelkontaminationen während des Beschichtungsprozesses durchgeführt werden. Dabei ist die Handhabung der Optiken und deren Verpackung bzw. Transport als weitere Einflussgrößen auf dieses Charakterisierungsverfahren als besonders kritisch zu bewerten.

Die Ausführung des Messsystems sollte in kompakter und robuster Bauform erfolgen, um gegebenenfalls bei Projektpartnern vor Ort eingesetzt werden zu können und somit die Analyse der Partikelverunreinigung unmittelbar nach dem Beschichtungsprozess zu gewährleisten. Zusätzlich sollte die Messdauer für eine Kartierung durch geeignete Maßnahmen soweit wie möglich reduziert werden, um die Anforderungen an einen hohen Probendurchsatz zu erfüllen und somit ein adäquates Messsystem für den Einsatz zur Qualitätskontrolle im industriellen Umfeld zur Verfügung zu stellen.

Apparativer Aufbau

Die Messung der Totalen Streuung (TS) ist seit vielen Jahren durch die internationale Norm ISO 13696 standardisiert. Diese Norm legt fest, dass für die Bestimmung des gestreuten Anteils von Strahlung durch die Messprobe der Winkelbereich zwischen 2° und 85° zu berücksichtigen ist (siehe Abbildung 32). Um diesen Öffnungswinkel vollständig erfassen zu können, kommen im Allgemeinen Integrationskugeln oder andere Abbildungselemente (Kollektoren) zum Einsatz. Abbildung 31 zeigt den schematischen Aufbau des TS-Messplatzes, der im Rahmen des Projektes für die schnelle Kartierung adaptiert und optimiert wurde.

Als Strahlquelle werden Laser verschiedener Wellenlänge (633 nm, 543 nm, 532 nm) verwendet, deren Strahlung durch ein angepasstes Raumfiltersystem mit einer neunfachen Verkleinerung auf die Probe fokussiert wird. Der resultierende Strahl am Probenort mit einem Durchmesser von etwa $100\ \mu\text{m}$ und einem Gauss-förmigen Intensitätsprofil gestattet eine Prüfung der Oberfläche mit hoher Ortsauflösung. Die Rayleigh-Länge des Strahls beträgt bei dieser Verkleinerung ca. 12,4 mm. Der an der Probe reflektierte Strahl wird durch die Eintrittsöffnung des Coblenz-Kollektors wieder herausgeführt. Der Durchmesser dieser Öffnung (12 mm) ist durch die untere Grenze für die Integration (2°) und durch den Kollektorradius (345 mm) festgelegt. Da der Laserstrahl diese Öffnung ungehindert passieren muss, ist eine stärkere Fokussierung aufgrund der unvermeidbar zunehmenden Beugungseffekte an den Kanten der Eintrittsöffnung nicht möglich.

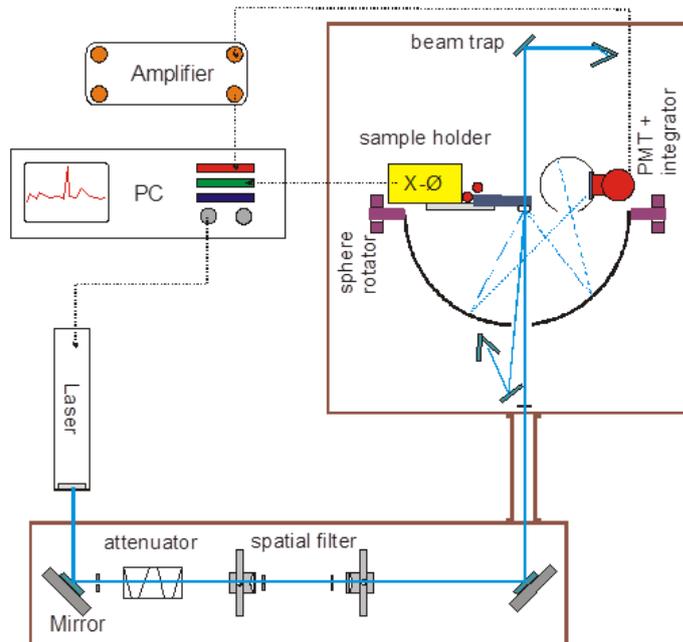


Abbildung 32: Schematischer Aufbau des TS-Messplatzes mit dem Coblenz-Kollektor.

Die TS-Messung kann sowohl in der Vorwärts- bzw. Rückwärtsrichtung erfolgen. In der Abbildung 32 ist die Anordnung der Probe, der Strahlrichtung und die Positionierung des Kollektors dargestellt. Bei der am Laser Zentrum Hannover installierten Apparatur kann zwischen den beiden Richtungen durch einfaches Schwenken der Detektions- und Integrationseinheit umgeschaltet werden. Alle Messungen, die im Rahmen des Projektes durchgeführt wurden, erfolgten in der Rückwärtsrichtung.

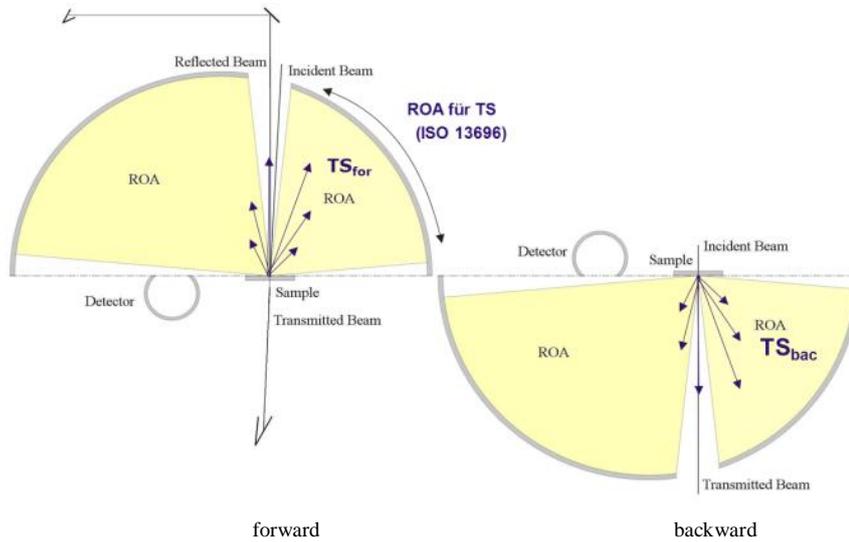


Abbildung 33: Definition der Totalen Streuung (TS) in der Vorwärts- bzw. Rückwärtsrichtung (rechts) nach ISO 13696

Typischerweise wird bei den Standardaufbauten für ein besseres Signalrauschverhältnis eine phasensensitive Signalverarbeitung mittels Lock-In-Verstärker angewandt, bei der der Verstärker das Signal über eine Zeitperiode (bis zu 100 ms) bei der entsprechenden Modulationsfrequenz phasenangepasst integriert. Im Vergleich dazu liegen die benötigten Zeiten für die Positionierung und die Messung im Millisekundenbereich. Die Kartierung einer Fläche mit etwa einer Million Einzelmesspunkten würde mit dieser Methode mehrere Tage in Anspruch nehmen. Um die Messdauer zu verkürzen, muss zum einen auf die analoge Integration mit langem Zeitintervall verzichtet werden und zum anderen die Probe schneller positioniert werden.

Für die schnelle Kartierung wird die Probe während der Messung gegenüber dem Laserstrahl kontinuierlich verfahren. Die aus der Linearkombination einer Rotations- und einer Translationsbewegung resultierende Trajektorie deckt bei geeigneter Wahl der Parameter das Testobjekt vollständig ab (Abbildung 34). Die Linearbewegung wird so vollzogen, dass bei einer Umdrehung der Probe eine ausgewählte Strecke ds (z.B. der halbe Strahldurchmesser ω) zurückgelegt wird. Mit $ds = \omega$ ist für eine vollständige Abtastung der Probenoberfläche auf der Trajektorie mit einem Überlappungsgrad von 50% gesorgt.

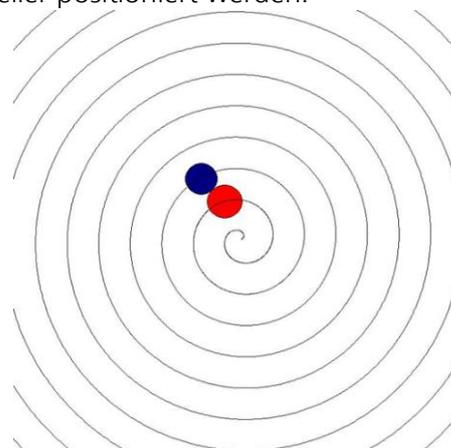


Abbildung 34: Kontinuierliche Probenbewegung in einer Spiralbahn.

Der Abstand der Abtastpunkte auf der Trajektorie (Winkelbewegung) wird entsprechend der radialen Bewegung auf ds gesetzt. Für alle Messungen in diesem Projekt ist $ds = 25 \mu\text{m}$ und $2\omega = 100 \mu\text{m}$. Somit beträgt der Überlappungsgrad 75% in Richtung der resultierenden Bahnkurve. Mit diesen Bewegungsparametern und mit einer Drehfrequenz von 2 Hz für den Probenhalter dauert die Abtastung einer Probe nur noch 360 Sekunden. Die aktuelle Position der Probe kann entweder anhand eines Schrittcoders oder über die verstrichene Messdauer in den korrespondierenden Polarkoordinaten ermittelt, und mit dem dazugehörigen Messwert gespeichert werden.

Die Datenerfassung erfolgt mit einer Analog-Digital-Wandler-Karte mit einer Abtastfrequenz von 500 kHz. Die Integration erfolgt digital mit einer von ds abhängigen Integrationszeit. Zusätzlich nimmt die Integrationszeit mit steigender Radialposition ab, da die Rotationsgeschwindigkeit für eine Messung konstant bleibt. Während der Probenbewegung erfolgt die Messwertaufnahme und die Extraktion der Daten in entsprechende Messpunkte kontinuierlich. Da auf die Lock-In-Technik verzichtet wurde, kann für eine längere Integrationszeit entweder der Abstand der Messpunkte vergrößert oder die Geschwindigkeit der Probenbewegung reduziert werden. Durch die simultane Auswertung der Daten ist die Praxistauglichkeit der Messapparatur entscheidend verbessert worden. Durch eine intelligenteren, von hardwarenahen Methoden unterstützten Datenreduktion wurde eine optimierte Geschwindigkeit der Auswerterroutine erreicht. Bei einer Messung können bis zu 60 Millionen Punkte durch die dynamisch angepasste Speicherverwaltung (dynamische $n \times n$ -Matrizen) bearbeitet werden.

Die phasensensitive Messung hat den Vorteil, dass sie gegenüber den Störungen aus der Umgebung unempfindlich ist. Um diese Störungen zu berücksichtigen und die Umgebungseinflüsse zu reduzieren, wurde der Messaufbau in einer lichtdichten Gehäuseeinheit installiert.

Messprozeduren

Für die Hardwaresteuerung und Datenerfassung wurden folgende Prozeduren erstellt:

- a) Kalibration der Hardware
- b) Backcorrection (Empfindlichkeitscharakteristik)
- c) Kartierung (Linie oder Gesamtfläche)

Die einzelnen Messroutinen werden im Folgenden kurz beschrieben.

a) Kalibration der Hardware

Für die exakte Positionszuordnung der Messdaten muss die Rotationsachse des Probenhalters auf die Position des Laserstrahls justiert sein. An dem Translator sind magnetische Referenzschalter installiert die für die Positionskalibrierung verwendet werden und die den Anforderungen an eine hohe Präzision und Wiederholgenauigkeit vollständig gerecht werden.

b) Backcorrection (Empfindlichkeitscharakteristik)

Die TS Messung ist eine Vergleichsmessung. Dies bedeutet im Detail, dass die Messwerte auf die einfallende Intensität normiert sind, die mit Hilfe eines Streunormals (Kalibrationsprobe) bestimmt wird. Die Streunormale weisen i.a. eine Lambert'sche Streucharakteristik auf und können

kommerziell erworben werden. Die Streuverluste der Proben können sich über sechs Größenordnungen voneinander unterscheiden. Daher muss sich der Dynamikbereich des TS-Messplatzes über diesen Bereich erstrecken. In der Regel wird beim TS-Standardaufbau der Eingang des Lock-In-Verstärkers an den Pegel des Messsignals angepasst, um den erforderlichen Dynamikbereich zu erzielen.

Im vorliegenden und neukonzipierten Aufbau wurde die Empfindlichkeit des verwendeten Photomultipliers für jede Probe durch die Variation der Arbeitsspannung reguliert, um den erforderlichen Dynamikbereich zu erreichen. Da die Messwerte entsprechend normiert werden sollen, muss die Empfindlichkeitskurve des Detektors als Funktion der Arbeitsspannung bestimmt werden.

Es wurde eine Kalibrationsprobe aus PTFE und Absorberpartikeln mit einer radial abnehmenden Streuung angefertigt. Die diffuse Reflexion wird ringförmig in vier Stufen von 100 % auf 25 ppm reduziert. Die mittlere Kreisfläche ist aus Spectralon und zeigt ein Kosinus-Streuverhalten, wie aus der Literatur bekannt ist^[Labsphere]. In der Abbildung 35 ist die Kartierung der Kalibrationsprobe dargestellt. Für die Bestimmung der Empfindlichkeitskurve wird die Streuung im Zentrum der Probe als Funktion der Arbeitsspannung gemessen. Beim Erreichen einer Schwelle wird radial eine Stelle mit niedrigerer Streuung angefahren, um

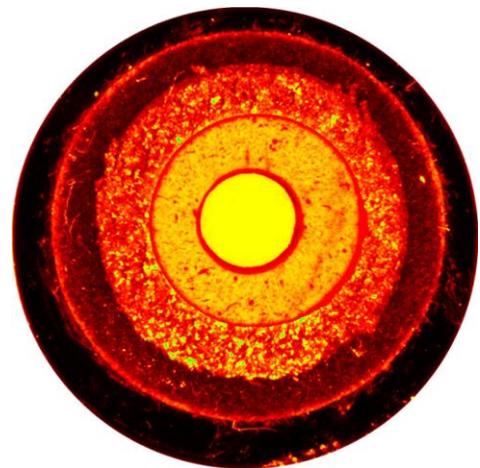


Abbildung 35: Streulichtkartierung der Kalibrationsprobe ($\varnothing = 22$ mm)

eine Übersteuerung des Detektors zu vermeiden. In der Abbildung 37 ist die normierte Arbeitskurve des Photomultipliers aufgetragen.

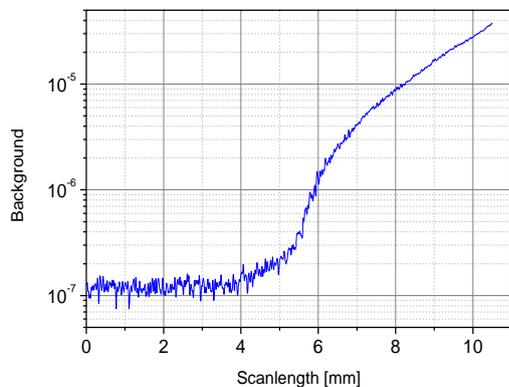


Abbildung 36: Leermessung bei 532 nm.

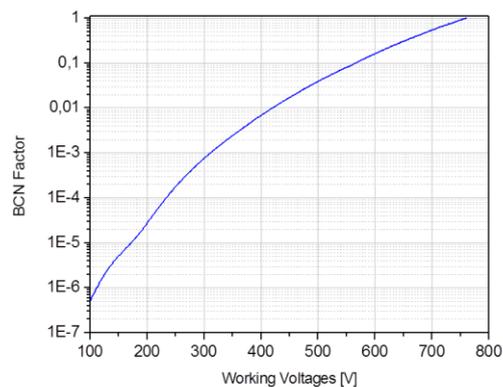


Abbildung 37: Normierte Arbeitskurve des Detektors bei der Wellenlänge 543 nm.

Der Dynamikbereich des Detektors setzt sich aus der Kombination vom Wertebereich der Empfindlichkeitskurve und der Auflösung der AD-Wandlung (16 Bit) zusammen. In Korrelation zur eingestrahlten Leistung ergibt sich ein Bereich von mehr als neun Größenordnungen für die Messung bei 543,3 nm. Beim Start der Probenmessung wird die erforderliche Empfindlichkeit durch Anpassung der Arbeitsspannung eingestellt. Das Untergrundsignal setzt sich aus Streulichtbeiträgen an den abbildenden Komponenten sowie an den Partikeln und Molekülen in der Atmosphäre zusammen. Es limitiert das Auflösungsvermögen der Apparatur. Die Abbildung 36 zeigt eine Leermessung, die bei der Wellenlänge 532 nm aufgenommen wurde. Deutlich zu erkennen ist ein Untergrundsignal von weniger als 0.2 ppm im Zentrum der Probe. Das Ansteigen des Streusignals an den Rändern ist durch zusätzliche Streubeiträge verursacht, die aus der Form der Probenhalterung resultieren.

c) Kartierung

Die Kartierung der Oberfläche kann mit kontinuierlicher Probenbewegung oder nur an diskreten Punkten vollzogen werden. Bei der kontinuierlichen Messung wird die Sensitivität des Detektors für alle Messpunkte auf einen festen Wert gesetzt (z.B. <1 %). Bei der Messung an diskreten Punkten wird die Probe zu den jeweiligen Messpositionen gefahren und die optimale Sensitivität für jeden Punkt ermittelt. Beispiele für diese Messmodi sind die dargestellten Ergebnisse in der Abbildung 35 und Abbildung 38.

Datenauswertung und Datendarstellung

Für die Verarbeitung der Messdaten sind verschiedene Auswertemethoden in der Steuersoftware der Apparatur implementiert, die sich in folgende Kategorien unterteilen:

- a) Berechnung der statistischen Parameter der Streulichtmessungen
- b) Angepasste Farbdarstellung der Streulichtdaten
- c) Hintergrundkorrektur
- d) Partikelerkennung und Partikelklassifizierung
- e) Merkmalerkennung der Anlagen anhand der Partikelstatistik

a) Streulichtstatistik

ISO 13696 schlägt ein Datenreduktionsalgorithmus zur Berechnung des Streugrundwertes vor. Diese Auswertungsprozeduren sind in der Steuersoftware implementiert. In Tabelle 1 und Abbildung 38 sind die statistischen Parameter der Daten vor und nach der Datenreduktion für die Messung einer mikroaufgerauten Keramikprobe beispielhaft gezeigt.

Tabelle 1: Statistische Parameter der Messung an einer mikroaufgerauten Keramikprobe

Maximum	0.397
Minimum	0.00294
Mittelwert	0.0607
Standardabweichung	0.0411
Median	0.0586
Anzahl	4.82×10^5
Optimiertes Maximum	0.0683
Opt. Minimum	0.0529
Opt. Mittelwert (Grundwert)	0.0606
Opt. Standardabweichung	0.00387
Opt. Median	0.0606
Opt. Anzahl	2.43×10^5
Iterationen	14.0

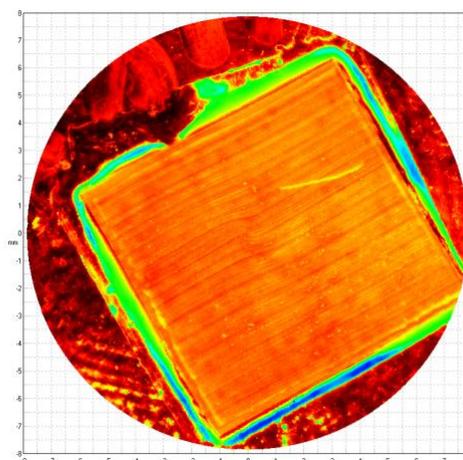


Abbildung 38: Streulichtkartierung einer mikroaufgerauten Keramikprobe

b) Farbdarstellung

Der Wertebereich der Streuung kann sich über sieben Größenordnungen erstrecken. Eine lineare Darstellung der Messwerte würde lediglich eine Teilansicht über die enthaltenen Informationen liefern. Für eine optimierte visuelle Darstellung wird daher der Farbwert f eines Messwertes TS durch die Funktion

$$f = 2 \cdot \frac{c}{\pi} \arctan \frac{k \cdot TS}{c}$$

bestimmt. Wobei k der Skalierungsfaktor und c die Anzahl der Farbnuancen eines Farbkanals ist. Der RGB-Farbraum lässt pro Kanal 256 Farbnuancen zu. Damit kann f einen Wert zwischen 1 bis 16.777.216 annehmen. Der Skalierungsfaktor k kann sowohl die visuelle Dominanz einer gewünschten Farbe verstärken, als auch einen Farbtiefenvergrößerung erzielen.



Abbildung 39: Darstellung des Intervalls [0..1] mit einem Skalierungsfaktor von 10.000

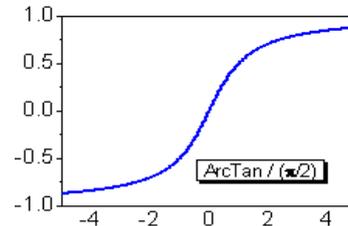


Abbildung 40: Arkustangens

c) Hintergrundkorrektur

Die Partikel und Defekte werden in der Kartierung als Streuzentren wahrgenommen und sind der Streuung durch die Oberflächenrauheit der Proben überlagert. Für die Darstellung der Streuzentren ohne den Oberflächenbeitrag wurde eine Hintergrundkorrekturmethode entwickelt. Die Grundwerte werden für konzentrische Ringe aus der Kartierung berechnet und von den entsprechenden Messwerten subtrahiert. In der Abbildung 41 und Abbildung 42 ist die Kartierung einer Suprasil-Probe vor und nach der Hintergrundkorrektur aufgetragen. Der Grundwert der Probe beträgt 16 ppm. Die Zunahme der Streuung in radialer Richtung ist durch den Probenhalter verursacht und wird von der Methode korrigiert.

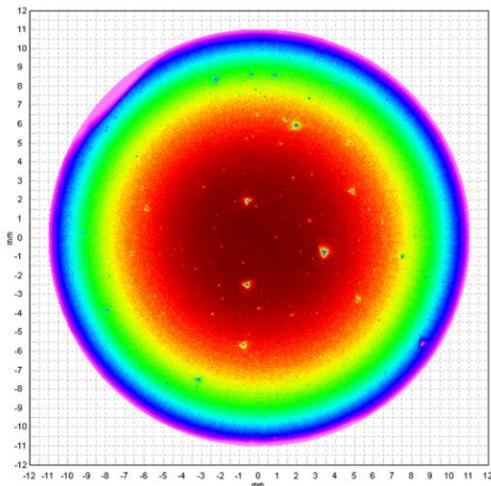


Abbildung 41: Partikelbild einer Suprasil-Probe. Kartierung ohne Korrekturmethode

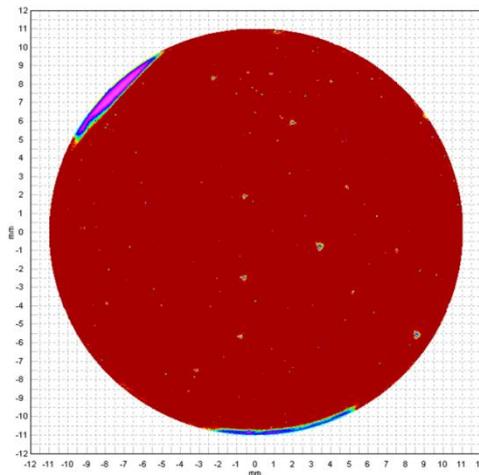


Abbildung 42: Bild nach der Hintergrundkorrektur

d) Partikelerkennung und Partikelklassifizierung

Für diesen Teil der Arbeiten konnte auf die Erkenntnisse aus der digitalen Bildverarbeitung zurückgegriffen werden. Für die Objekterkennung werden zuerst die Kanten der Objekte mit Hilfe von Differentialoperatoren detektiert. Anhand der ermittelten Kanten wird der Bildbereich, der zu einem Objekt gehören kann, markiert. Im nächsten Schritt wird überprüft, ob das Objekt

geschlossen ist und ob es kleinere Bereiche umschließt. Zu diesem Zweck wurden aus der digitalen Bildverarbeitung geeignete Flussoperatoren für das Format der TS-Daten angepasst. Wesentliches Kriterium dabei war es, die Rekursionstiefe so klein wie möglich zu halten, um einen Speicherüberlauf bei hohem Datenumsatz zu vermeiden. Die Punkte im ausgewählten Bereich werden nach ihrer Objektzugehörigkeit überprüft und entsprechend mit Objekt- bzw. Nichtobjektfarbe neu markiert („Labeling“). Anschließend werden über die Anzahl der Punkte die Objektflächen berechnet. Die Objekte können beliebige Formen annehmen. Für den Vergleich der Objektgrößen untereinander wird aus der Objektfläche ein äquivalenter Objektdurchmesser bestimmt. Eine Statistik über die Größenverteilung der Objekte schließt die Verarbeitung der Messdaten ab.

Für die Kantendetektion ist die Angabe eines Schwellwertes erforderlich. Es wird überprüft, ob der Farbwert eines Punktes sich von dem der acht benachbarten Punkte im Mittel um den festgelegten Schwellwert unterscheidet. Da die Objekte unterschiedliche Farben annehmen, wird diese Vorgehensweise für jeden Farbkanal separat durchgeführt. Die Angabe der Schwelle erfolgt in relativen Farbnuancen. Bei der Auswertung der TS-Daten wird die Schwelle relativ und in Prozent angegeben. Dadurch ist sie unabhängig von den Wertebereichen der Messdaten. Eine parametrische Abhängigkeit der Resultate vom Schwellwert liegt vor. Mit kleinen Schwellwerten wird jede Fluktuation in den Messdaten als eine Kante detektiert. Bei großen Werten werden nur starke Schwankungen wahrgenommen. Damit ist die Menge der Punkte, die einem Objekt zugewiesen werden, abhängig von der angegebenen Schwelle. Für die Bestimmung der Partikelverteilungen in diesem Projekt wurde die Sobel'sche 3×3 -Matrix als Differenzoperator eingesetzt. Darüber hinaus wurde empirisch ein Wert von 10 % für die Schwelle ermittelt. Abbildung 43 bis Abbildung 46 zeigt ein Beispiel für die Partikelerkennung und die dazugehörigen Statistiken.

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass der Schwellwert in Abhängigkeit vom Partikeltyp und der Oberflächengüte gewählt werden muss. Bei einem starken Kontrast zwischen den Streubeiträgen der Oberfläche und der Partikel ist die 10 % Schwelle angemessen. Für stark streuende Oberflächen (geringerer Kontrast) muss die Schwelle bis auf 5 % verringert werden. Dieser Sachverhalt muss im Rahmen der weiterführenden Forschungsarbeiten verifiziert werden.

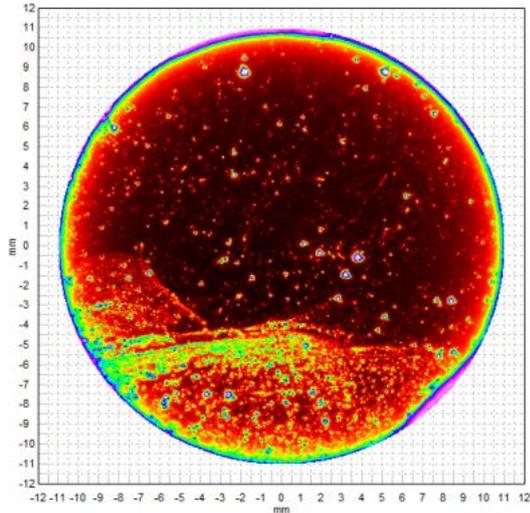


Abbildung 43

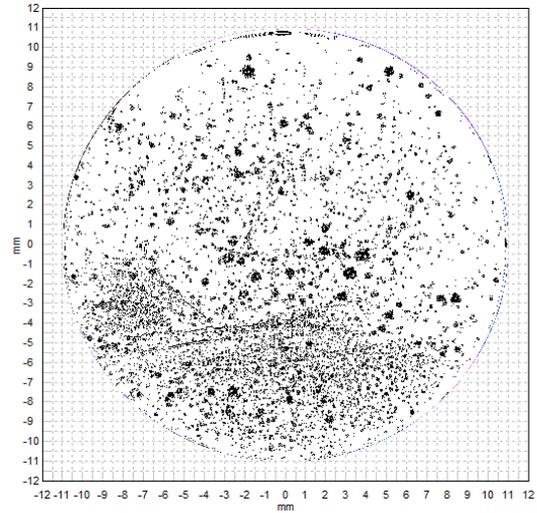


Abbildung 44

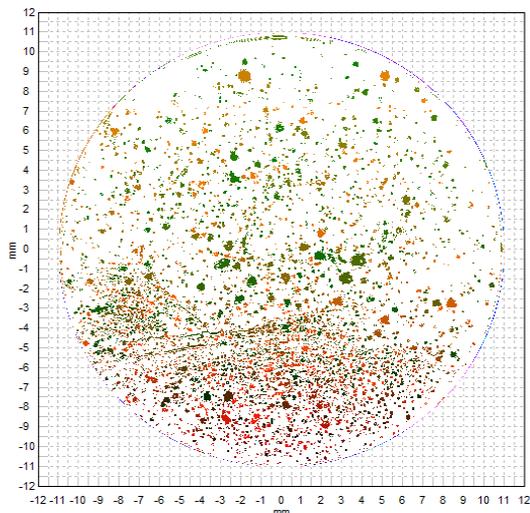


Abbildung 45

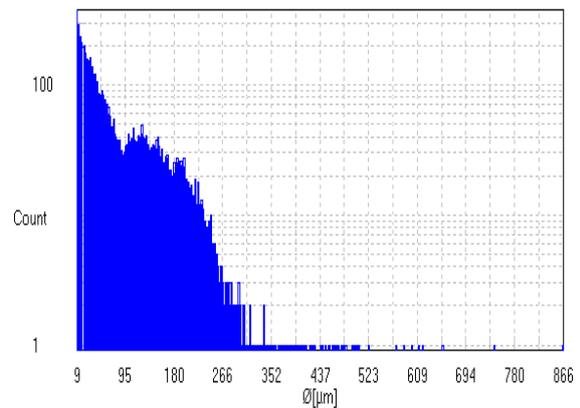


Abbildung 46

Abbildung 43 bis Abbildung 46: Der Weg vom TS-Bild zur Partikelstatistik. a) Kartierung, b) Kantendetektion, c) Labeling und Aufzählung der Objekte, d) Partikelverteilung.

Tabelle 2: Berechnete Statistik der Defekte für die Kartierung aus der Abbildung 43.

Anzahl der unterschiedlichen Objektgrößen	1.121
Gesamtanzahl der Objekte	19.768
Gesamtfläche der Objekte	48,65 mm ²
Fläche	380,0 mm ²
Streugrundwert	20 ppm

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die reale Strukturgröße mit der Messeinrichtung nicht detektierbar ist. Aus der Faltung des Strahldurchmessers mit dem streuenden Partikel bzw. Defekt resultiert letztlich ein Äquivalenzdurchmesser, der die scheinbare Objektgröße bestimmt.

e) Merkmalerkennung von Beschichtungsanlagen anhand der Partikelstatistik

Eine Zusammenfassung der Daten über eine längere Zeitperiode kann wichtige Informationen über die Partikelstatistik einer Beschichtungsanlage liefern. Dadurch können Merkmale der Anlagen näher untersucht werden. Ergebnisse hierzu werden im nächsten Abschnitt präsentiert.

Steuersoftware

Abbildung 1.3.13 zeigt die Kartierung einer Probe mit der Steuersoftware. Die Messung dauerte 353 s. Bei einer Rotationsfrequenz von 1 Hz wurde eine minimale Integrationszeit von 0,3 ms am Rand der Probe eingestellt. Mit einem Punkteabstand von 25 μm ergeben sich auf der Probe über 605.000 Messpositionen.

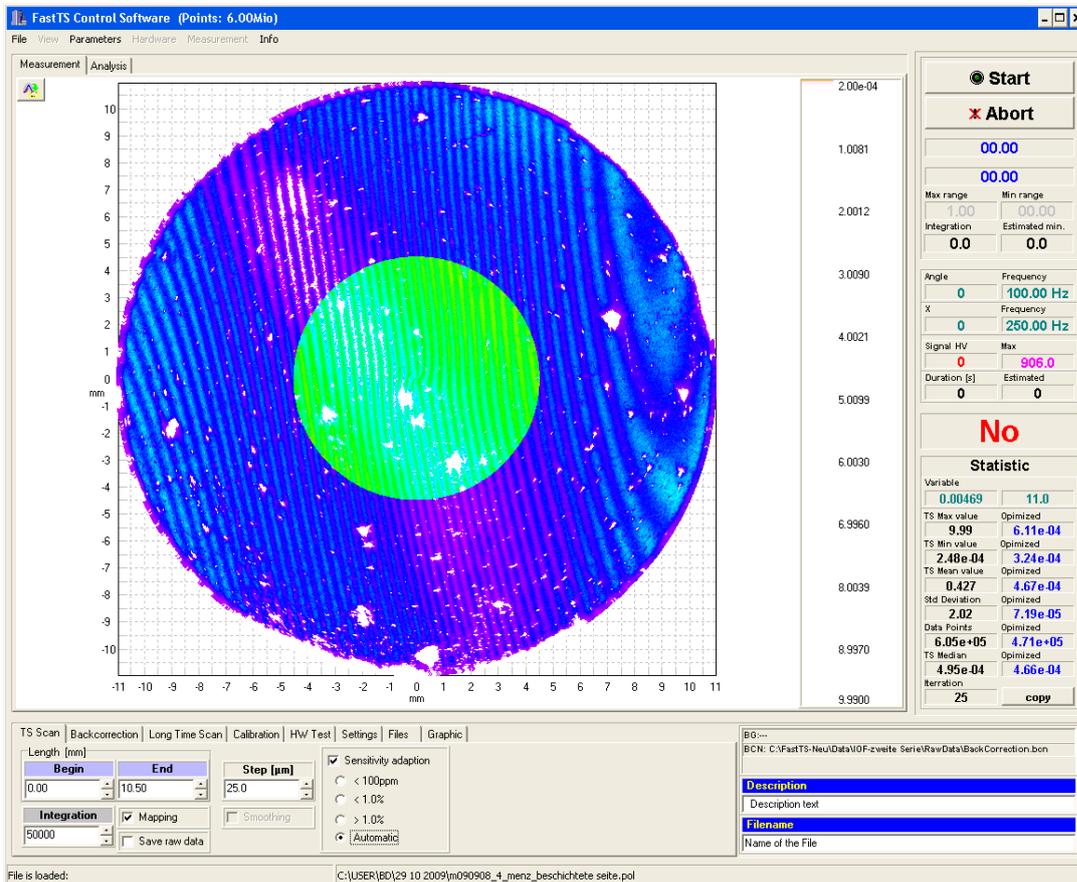


Abbildung 47: Die Steuersoftware. Farbdarstellung und Zoombereich kann während der Messung geändert werden.

Die in der Steuersoftware integrierten Funktionalitäten umfassen Prozeduren für die:

- Datenerfassung
- Datendarstellung
- Datenspeicherung
- Datenwiederverarbeitung.

Bei der Datenerfassung wurde durch eine optimierte hardwarenahe Speicherverwaltung dafür gesorgt, dass mit der maximalen Abtastrate der Messkarte Daten aufgenommen werden. Die Daten werden paketweise online verarbeitet und grafisch dargestellt. Gleichzeitig können alle Daten (500 ks/s) oder die errechneten Daten (integrierte Punkte) für eine Nachbearbeitung gespeichert werden. Die Menge der anfallenden Daten kann zwischen mehreren Megabytes bis zu einigen Gigabytes variieren. Die Auswertung der Partikelstatistik kann nach Abschluss der Messung erfolgen. Die Zeit für die Berechnung der Partikelverteilung beträgt je nach Partikeldichte zwischen 30 s bis zu einigen Minuten. Die Daten werden für die Weiterverarbeitung

durch kommerzielle Programme in Matrixform exportiert. Eine Glättung der Datenpunkte kann dabei vorgenommen werden.

Die laterale Auflösung

Das Streulichtbild eines Partikels ist abhängig vom Durchmesser des Teststrahls und von der Partikelgröße. Im realen Fall ist:

$$\varnothing_{TS} = 2\omega + \varnothing_P$$

wobei \varnothing_{TS} der aus TS-Daten berechnete und \varnothing_P der reale Partikeldurchmesser ist. Bei einem Abstand von ω können die Streubeiträge zweier benachbarter Partikel voneinander unterschieden werden. Für kleinere Abstände werden sie als ein Objekt zusammengefasst. Um den Sachverhalt zu beschreiben, wurde das TS-Bild

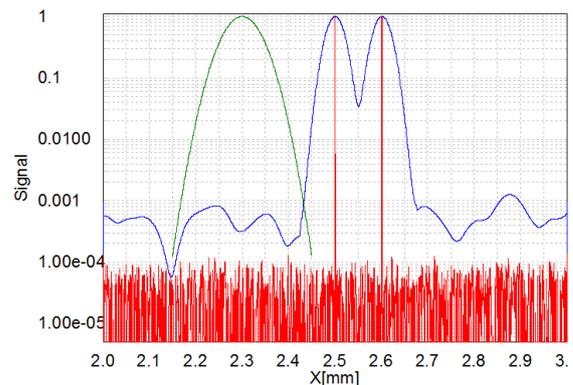


Abbildung 48: Einfaches theoretisches 2D-Modell zur Beschreibung des Faltungsintegrals aus Partikel- und Strahlprofilgröße

einer Oberfläche mit zwei Partikeln als Faltungsintegral durch ein theoretisches 2D-Modell simuliert. Die Partikel wurden der Oberflächengeometrie als Störung überlagert. Für die Parameterwerte wurden ein Spotdurchmesser von 100 μm (Gaußprofil), zwei 1 μm breite Streuzentren als Stufenfunktion und eine normalverteilte Oberflächenrauheit ($\text{rms} \leq 0,5 \text{ nm}$) angenommen. Es wurde weiterhin vorausgesetzt, dass die Streuamplitude der Partikel sich um mindestens drei Größenordnungen von der der Oberfläche unterscheidet. Die Abbildung 1.3.14 zeigt das Faltungsintegral. Die grüne Kurve repräsentiert das Strahlprofil, die blaue Kurve ist die berechnete Faltung.

Für die experimentelle Überprüfung wurden Streuzentren aus LRC (Low Reflectance Chrome, $R = 13 \%$) auf einem B270-Substrat mittels Elektronenlithografie hergestellt. Quadratische Objekte mit den Kantenlängen 1 μm , 3 μm , 5 μm und 10 μm , die die Kalibrierpartikel darstellen, wurden in Abständen von 25 μm , 50 μm und 100 μm auf der Probe gefertigt. Die ausgewählten Ausschnitte aus der TS-Kartierung sind in der Abbildung 49 dargestellt. Eine Steigung der Streulichtamplitude aufgrund der Zunahme des Partikeldurchmessers ist erkennbar. Partikel mit Abständen $d \geq \omega$ werden als isolierte Streuzentren erkannt. Für kleinere Abstände sind die Streubeiträge der benachbarten Partikel überlagert und können voneinander nicht mehr unterschieden werden.

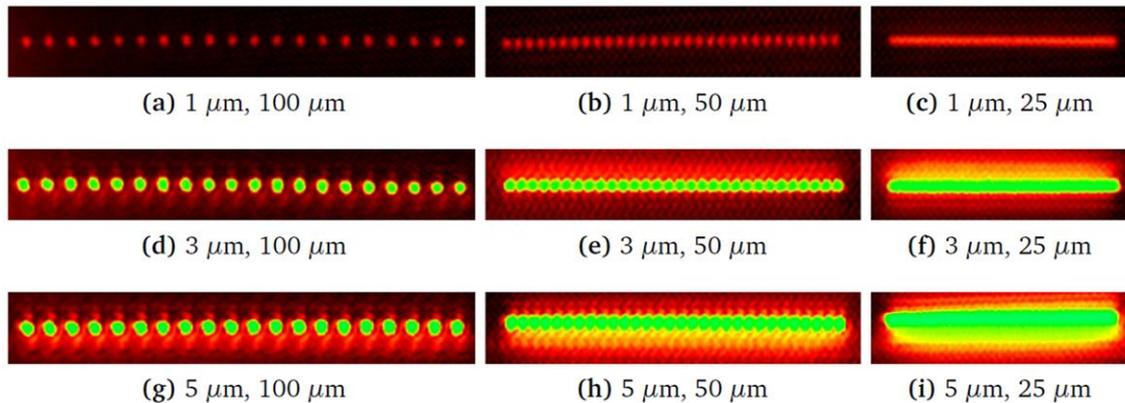


Abbildung 49: Die TS-Kartierung von jeweils 20 Partikeln in unterschiedlichen Abständen zueinander. Die erste Zahl in der Beschriftung ist die Kantenlänge der Objekte. Die zweite Zahl weist auf den Abstand der Partikel zueinander hin.

Als abschließende Untersuchung zur Auflösung des TS-Aufbaus wurden Laser-induzierte Klendefekte^[K05] auf einer Saphirprobe generiert. Mit einem Durchmesser von 70 nm bis zu 500 nm sind die Defekte deutlich kleiner als die Wellenlänge des für die Erzeugung genutzten Femtosekundenlaser.

Um die Defekte finden und identifizieren zu können, wurden jeweils 45 Defekte auf einem Kreis mit einem Durchmesser von 1 mm angebracht. Dies entspricht einem Abstand von 70 μm zwischen den Defekten. Insgesamt wurden 18 Defektkreise auf der Probe erzeugt. Die Kartierung der Probe wurde bei 532 nm mit einem Spotdurchmesser von $2\omega < 95 \mu\text{m}$ und einer Schrittweite von 2 μm durchgeführt. Die Saphirprobe ist optisch poliert und zeigt einen Streugrundwert von 21 ppm.

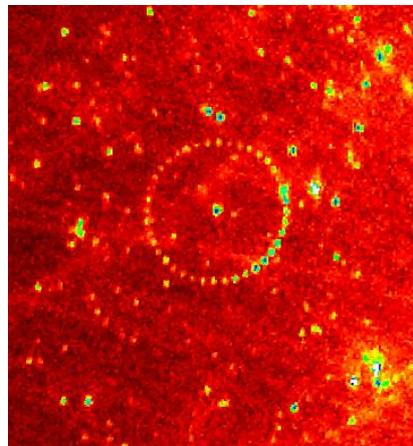


Abbildung 50: Erkennen von Laser-induzierten Klendefekten (70nm-500nm)

Abbildung 50 zeigt ein 3 mm \times 3 mm Kartierungssegment der hergestellten Probe. Zusätzlich zu den Defekten können Politurstreifen und lokale Inhomogenitäten der Probe beobachtet werden.

Probenhandhabung

Die Handhabung ist eine wesentliche Quelle für die Verunreinigung der Proben. Die Proben müssen im Laufe der Herstellung mehrere Stationen wie Reinigung, Beschichtung, optische Untersuchung (Spektralphotometrie, Mikroskopie,...), Lagerung usw. durchlaufen. Jeder Verfahrensschritt ist mit dem Ein- und Ausbau der Probe in entsprechenden Halterungen

verbunden. Um diesen Sachverhalt zu simulieren, wurde eine Probe mehrfach in dem Probenhalter des TS-Messplatzes ein- und ausgebaut und charakterisiert. Die Handhabung erfolgte in einem Reinraum der Klasse 10.000. Anschließend wurden die Partikeldichten aus den Kartierungen berechnet und die Gesamtanzahl der Partikel bestimmt. Dabei standen die Art und Ursache der Streuzentren (Partikel, Kratzer, usw.) nicht im Vordergrund. Abbildung 51 sind die Ergebnisse der Messungen aufgetragen. Der graue Balken zeigt die Probe im ungereinigten Zustand. Zuerst wurde die Probe in den Halter eingebaut. Bei den ersten 12 Zyklen (lila) wurde die Halterung in den TS-Aufbau eingesetzt und nach der Messung wieder entnommen und unter einer Flowbox aufbewahrt, ohne die Probe aus der Metallhalterung zu nehmen. Ab Zyklus 13 wurde jedes Mal die Probe aus der Halterung genommen und wiedereingebaut. Dadurch hat sich die Partikeldichte auf der Probenoberfläche mehr als verdoppelt (dunkelblau).

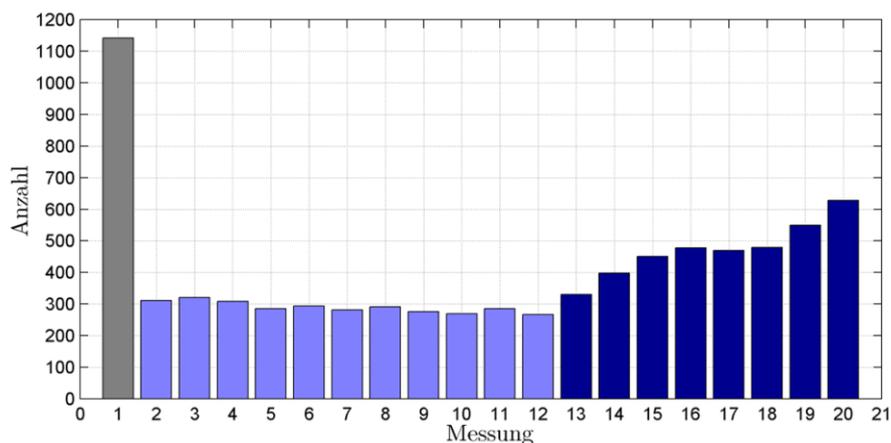


Abbildung 51: Kontamination durch Probeneinbau

Messkampagne

Im Zeitrahmen des Projektes sind Proben aus 276 Beschichtungschargen vermessen worden. Die Proben wurden an acht verschiedenen Anlagen am LZH produziert. Als Beschichtungsverfahren kamen das thermische Aufdampfen (E-Beam, Schiffchen) und die Ionenstrahlerstäubung (IBS) zum Einsatz. Die Schichten sind zum Teil komplexe Systeme und besitzen unterschiedliche optische Funktionen (HR, AR, PR, Einzelschicht, und Kantenfilter). In der Tabelle 3 sind die technischen Daten der Beschichtungsanlagen des LZH aufgelistet:

Tabelle 3: Daten der Beschichtungsanlagen am LZH

1	Berta	E-Beam, Schiffchen	Laborumgebung, Flowbox nah der Anlage
2	Diskmodul	IBS	Kl. 10.000, Flowbox
3	Eikon	IBS (hohe Rate)	Laborumgebung, Flowbox nah der Anlage
4	Laura	E-Beam, Schiffchen	Kl. 10.000,

			Probenhandhabung in Reinraum Kl. 1000
5	Mona	E-Beam	Laborumgebung, nur Einzelschichten
6	Syrus	E-Beam, IAD	Laborumgebung, Flowbox
7	Tina	IBS	Kl. 10.000, Probenhandhabung in Reinraum Kl. 1000
8	Vera	IBS	Laborumgebung, Flowbox nah der Anlage

Zusätzlich wurden Messungen an 78 beschichteten Proben des Projektpartners Fraunhofer IST durchgeführt. Die Kartierung (@543 nm, 532 nm) der Proben erfolgte über einen Probendurchmesser von 21,6 mm mit einer lateralen Schrittweite von 25 µm. Für jede Probe wurden die TS-Statistik und die Partikelverteilung analysiert. Anschließend wurden die Daten der Proben einer Anlage zusammengefasst. Abbildung 52 zeigt den Vergleich der Streugrundwerte aller Beschichtungsanlagen am LZH.

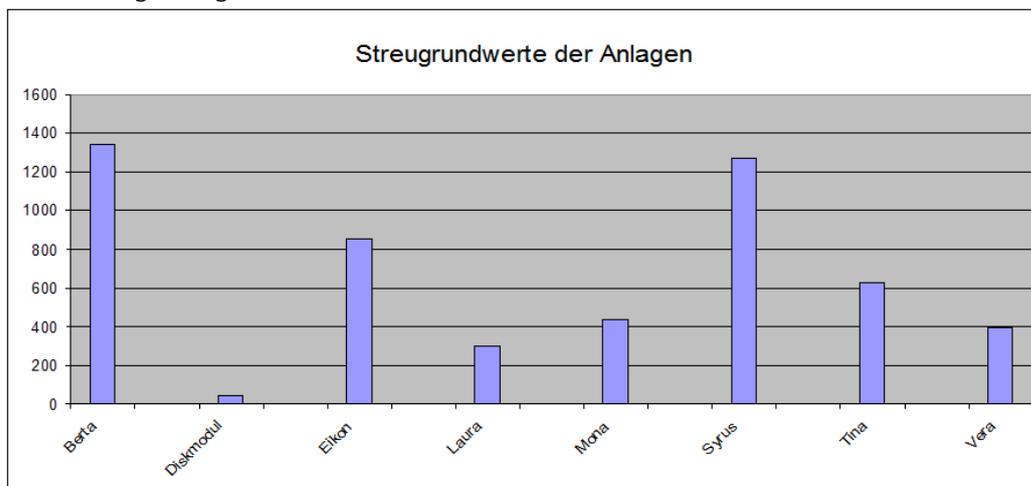


Abbildung 52: Streugrundwerte der Proben aller Beschichtungsanlagen vom LZH

Tendenziell zeigen die thermisch beschichteten Proben einen höheren Streugrundwert. Die Daten der Anlage „Mona“ basieren nur auf Messungen an Einzelschichten, die eine Dicke zwischen 200 nm bis 400 nm haben. Im Normalfall weisen die dünnen Einzelschichten, die mit der IBS-Technik produziert wurden, einen Streuverlust von weniger als 80 ppm auf und sind damit verlustärmer als die thermisch bedampften Proben („Mona“, ca. 320 ppm). Bei der Anlage „Laura“ ist die Datenbasis für die Auswertung zu gering, um eine entsprechende Aussage über die Streulichtverluste der hergestellten Proben zu treffen. Die Unterschiede zwischen den IBS-Anlagen basieren auf den verschiedenen Prozessführungen und müssen genauer untersucht werden. Abbildung 53 zeigt den Vergleich der mittleren Partikelverteilung pro Probe für jeweils zwei Anlagen gleichen Typs.

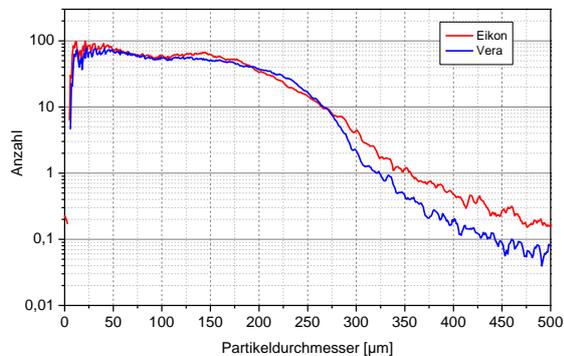


Abbildung 53: Vergleich der Partikelverteilungen von zwei unterschiedlichen Typen der Beschichtungsanlagen a) IBS-Anlagen Vera und Eikon

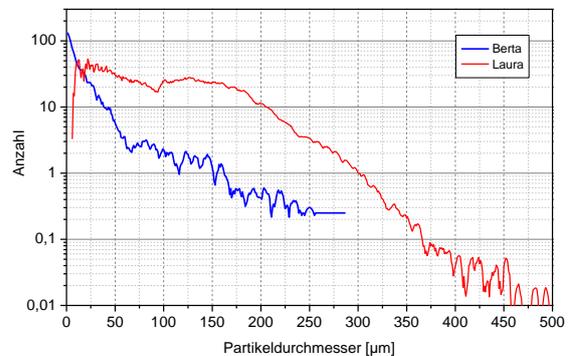


Abbildung 54: Wie links, hier: Konventionelle E-Beam-Anlagen Berta und Laura.

Abbildung 55 und Abbildung 56 zeigt die Daten aller Anlagen von LZH und von IST im Vergleich. Die Faltung mit dem Strahlprofildurchmesser wurde in diesem Fall nicht berücksichtigt. Das bedeutet, dass die Größenangaben für Partikeldurchmesser \varnothing_{TS} keine absoluten Angaben sind.

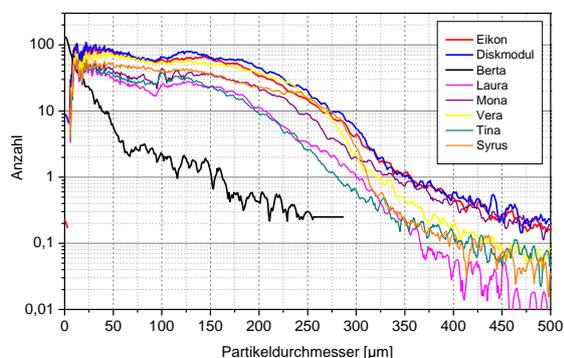


Abbildung 55

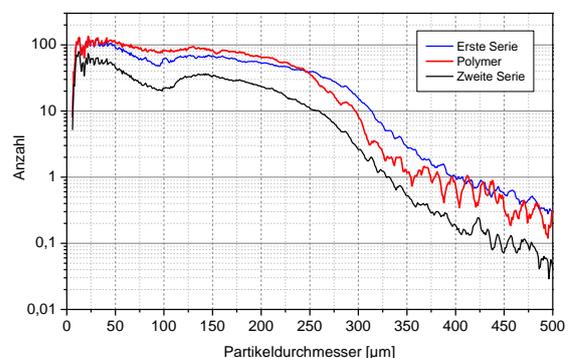


Abbildung 56: Anlagenvergleich: LZH (links) IST (rechts)

Die Oberflächenrauheit einer IBS-beschichteten Komponente korreliert mit der Rauheit des Trägersubstrates und ist durch die Schicht weniger beeinträchtigt. Bei den thermisch beschichteten Proben nimmt die Gesamtrauheit mit jeder weiteren Schicht zu. Aufgrund der geringeren Oberflächenrauheit bei IBS-Schichten ist der Kontrast zwischen den Streubeiträgen der Oberflächen und den Verunreinigungen stark. Bei der Berechnung der Partikeldichten werden im Vergleich mit den thermischen Schichten auch kleinere und intrinsische Strukturen detektiert.

2.2.3 Defektbildung im Fertigungsablauf

Gegenstand des Arbeitspaketes ist die Untersuchung des Einflusses von Substrateigenschaften, der Handlingprozedur, der Umgebungsbedingungen sowie der Anlagenkonditionierung auf das Defektniveau in den Schichten ohne die eigentliche Beschichtung.

Die ersten Arbeiten im Fraunhofer IST fokussierten sich zunächst auf die Verbesserung des Handlings, der Probenpräparation und die Erweiterung der apparativen Einrichtungen zum Arbeiten unter saubereren Bedingungen. Somit sollte es ermöglicht werden, die Proben derart in die Beschichtungskammer hinein und auch wieder herauszubekommen, dass eine Kontamination durch das Handling selbst keine bzw. eine nur untergeordnete Rolle spielt. Im Einzelnen wurde dabei eine Reihe von Maßnahmen ergriffen, die im Folgenden beschrieben werden:

Anlagenerweiterung

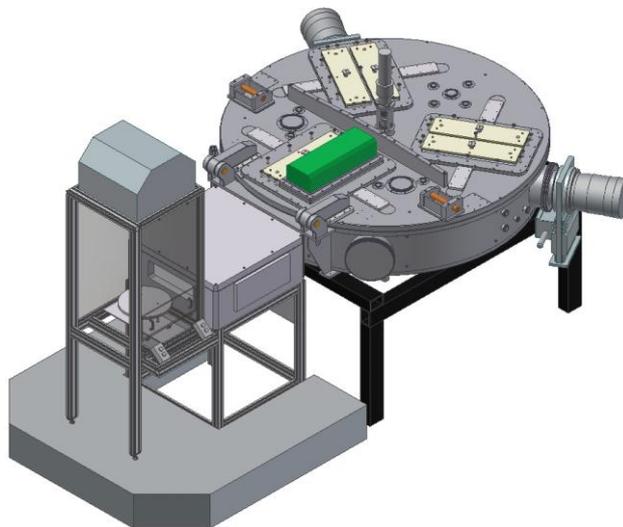


Abbildung 57: Sputteranlage Dyscus mit angebauter Flowbox.

Die für das Projekt eingesetzte Beschichtungsanlage „Dyscus“ (FHR Anlagenbau GmbH) wurde um eine zusätzliche Laminar-Flowbox erweitert. Die sich ergebende Partikelzahl (gemessen in einer baugleichen Flowbox für die Probenpräparation im selben Labor) ist in der Abbildung 57 gezeigt. Zusätzlich wurden innerhalb der Transferkammer zusätzliche Gasverteiler angeordnet, die für eine geringe Gasströmung nach außen sorgen sollen. Der Probenteller mit dem Substrathalter wurde hinsichtlich eines geringen Partikeleintrages optimiert. Insbesondere sollte damit vermieden werden, dass durch Abrieb durch Kontakt zwischen dem Glassubstrat und Metalloberflächen eine Substratkontamination entsteht.

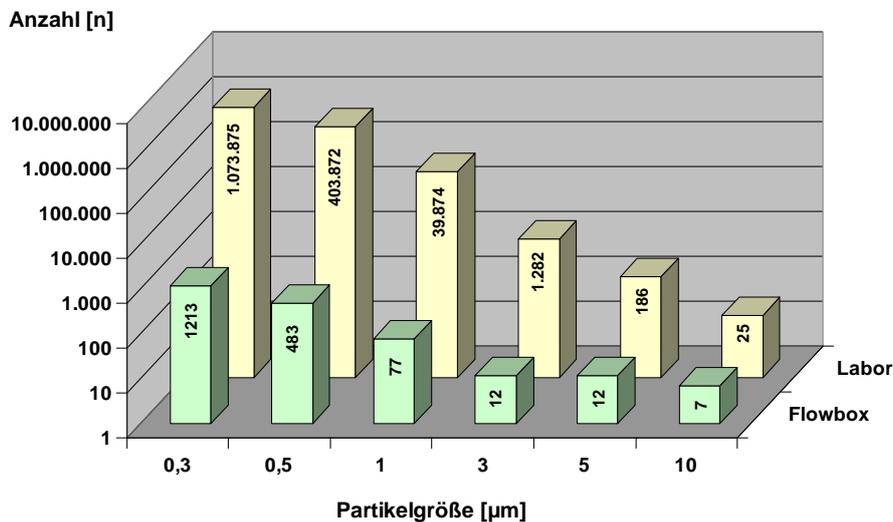


Abbildung 58: Partikelmessung in der Flowbox (Hier unter der Probenvorbereitung).

Substratauswahl

Erste Versuche haben gezeigt, dass herkömmliche Substrate (N-BK7 oder B270) für die quantitative Partikelanalyse nicht ausreichend sind. Die Durchführung der experimentellen Arbeiten erfolgte daher mit speziellen Substraten eines Projektpartners (Layertec). Die Substrate wurden gemäß Sauberkeitsklasse 5/1x0.025¹ präpariert und unter Schutzgas partikelfrei verpackt. Die Ebenheit beträgt $\lambda/10$. Die Substrate wurden in einem vom LZH hergestellten PET-Behälter geliefert, die wiederum in einer zu verschweißenden Plastiktüte verpackt werden. Die Proben wurden dann direkt unter der Flowbox der Sputteranlage ausgepackt und kontaminationsfrei in die Anlage geschleust. Parallel wurden handelsübliche Si-Wafer in Halbleiterqualität zur Untersuchung eingesetzt.

Handling der Proben

Nachdem die Proben in die Kammer eingeschleust und beschichtet wurden (s.u.), erfolgte die Verpackung in die PET-Plastikbehälter des LZH. Wie beim Einschleusen wurde sorgfältig darauf geachtet, die Oberfläche bei dieser Prozedur nicht zu kontaminieren (Kittel, Pinzetten, Handschuhe, Haltern von den Rändern).

Für Untersuchungen im Haus (Partikelmessungen mit dem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop, Olympus LEXT OLS 3100) wurden die Proben in der PET-Verpackung ins Analytik-Labor transferiert und direkt auf dem Mikroskoptisch ausgepackt. Auch über dem Mikroskop wurde eine baugleiche Flowbox wie an der Sputteranlage installiert.

¹ Gemäß ISO 10110.: Rauigkeit mit 4-Rautenpolitur rms < 0.2 nm; L 1x0.004.



Abbildung 59: **Links:** Mikroskopaufnahme einer Nb₂O₅-Beschichtung auf einem AF45 Substrat. Erkennbar sind mehrere Partikel. **Rechts:** Mikroskopaufnahme derselben Schicht mit optimierten Substraten und verbessertem Handling. Partikel sind visuell nicht mehr erkennbar. Die Bildgröße beträgt jeweils 100 x 60 µm.

Auswerten der Proben

Neben der Standardmäßig eingesetzten Dünnschichtanalytik (Optik: Ellipsometrie, Photometrie, Struktur und Morphologie: REM, XRD, XRR, AFM) wurde im IST das vorhandene Laser-Scanning-Mikroskop für die Möglichkeit der Partikelanalyse evaluiert. Die Partikelanalyse war nicht hauptsächlicher Gegenstand der Arbeiten am IST und wurde an anderer Stelle durchgeführt.

Die durchgeführten Arbeiten zeigten das folgende Ergebnis:

Eine manuelle qualitative Auswertung der Partikelbelastung (d.h. Bild für Bild) konnte mit verschiedenen Einstellungen (konfokal, nicht-konfokal) durchgeführt werden. Nimmt man einen runden Partikel an und setzt voraus, dass ein Partikel nachgewiesen wird, wenn 10 Pixel gemessen werden, so ergibt sich eine Nachweisgrenze bei 20-facher Vergrößerung (Auflösung von 0,625µm/pixel) von ca. 2,2 µm; bei 50-facher Vergrößerung (Auflösung von 0,25µm/pixel) bei 0,9 µm.

Nimmt man andersherum an, dass der Partikel 1 µm Durchmesser hat, dann belegt er eine Fläche von 0,785 µm². Das bedeutet, bei 20-facher Vergrößerung entspricht ein solcher Partikel 2,01 Pixeln, bei 50-facher Vergrößerung entspricht er 12,56 Pixeln. Mit einem Ablesefehler von ca. 1-2 Pixel hat man einen Messfehler von 50-100% bei 20-facher Vergrößerung. Bei 12 Pixeln (50-fach) hat man einen Ablesefehler von ca. 2-3 Pixeln, was einem Fehler von rund 20-30% entspricht.

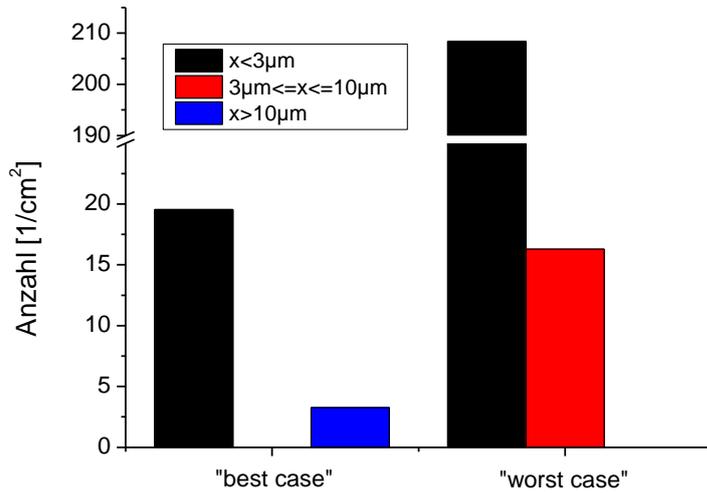


Abbildung 60: Best-case und worst-case Handlingversuche.

In der Tabelle 4 ist die im Rahmen der Versuchsreihe ermittelte maximale Partikelbelastung dargestellt.

Tabelle 4: Maximale Partikelbelastung durch das Handling während der Versuchsreihe.

Durchmesser d	Anzahl / cm ²
< 3 µm	< 210
3 µm < d < 10 µm	< 17
d > 10 µm	< 4

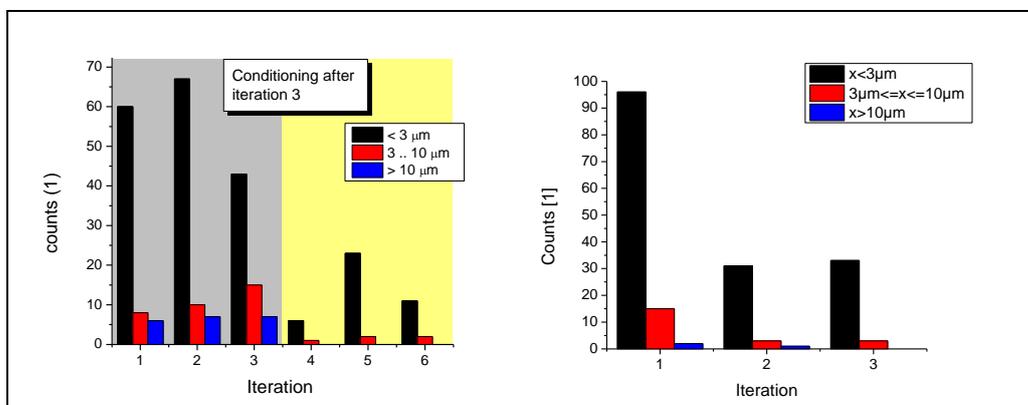


Abbildung 61: Links: Partikel vor Reinigung, Gelb: Nach Konditionierung der Anlage, Rechts: Nach 100 Stunden Beschichtung.

Die Partikelbelastung der Schichten hängt wesentlich vom Zustand der Anlage selbst ab. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurde in Abbildung 61 ein Handlingversuch durchgeführt (inkl. Einschleusen in die Anlage), wobei links die Anlage vorher gereinigt wurde, in der Mitte eine Konditionierung durchgeführt und rechts der Versuch nach 100 Stunden Beschichtung wiederholt wurde.

Es zeigte sich, dass eine Konditionierung direkt nach der Reinigung das Defektniveau reduzieren kann. Erklärungsansatz kann sein, dass vorhandene noch lose an die Oberfläche gebundene Partikel durch den Konditionierungsprozess eingekapselt werden und somit nicht mehr frei im Raum schweben können. Im rechten Bild wurde nach 100 Stunden Beschichtungszeit etwa wieder das Anfangsniveau der frisch gereinigten Anlage erreicht. Hier würde sich beispielsweise wieder eine Reinigung empfehlen.

2.2.4 Optische Eigenschaften gesputterter Schichten (AP 6)

Parallel zu den anlagentechnischen Erweiterungen war die Weiterentwicklung der Prozessführung Gegenstand der Aktivitäten. Neben der Verwendung bzw. Beschaffung der entsprechenden Targetmaterialien (keramisch-metallisch) wurde ein Doppel-Rotatable-Magnetronsystem installiert und in Betrieb genommen.

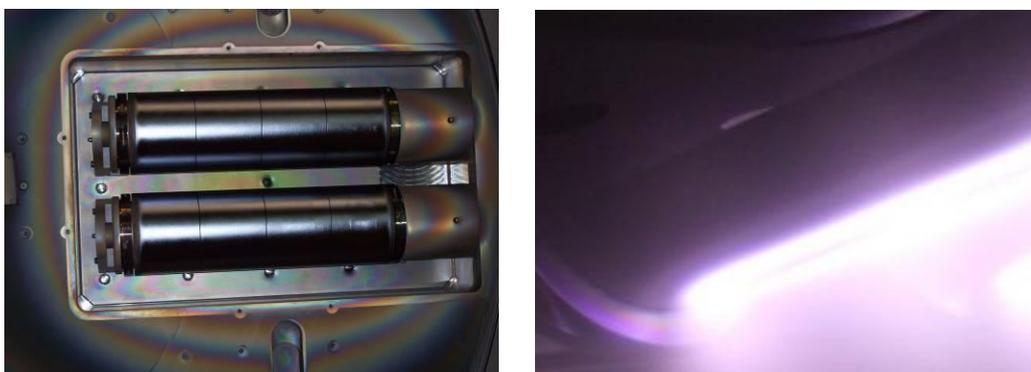


Abbildung 62: Links: Photo der Doppel-Rotatablequelle. Die Targetlänge beträgt 500 mm. Rechts: Quelle im Betrieb.

Im Rahmen des Projekts wurden nicht nur die im Schwerpunkt untersuchten SiO_2 -Schichten, sondern auch weitere Oxidschichten untersucht. Eine Übersicht ist in der folgenden Tabelle 5 gegeben:

Tabelle 5: Hergestellte Schichten mit Kathoden und Targetart.

Schicht	Targetform	Targetmaterial	Bemerkung
Nb_2O_5	planar	NbO_x	Gesintert
	Planar	Nb	Metallisch

	Rohr	NbO _x	Gespritzt
SiO ₂	Planar	Si	Polykristallin
	Rohr	Si	Gespritzt
	Rohr	Si	Polykristallin
TiO ₂	Rohr	Ti	gedreht
Al ₂ O ₃	Rohr	Al	metallisch

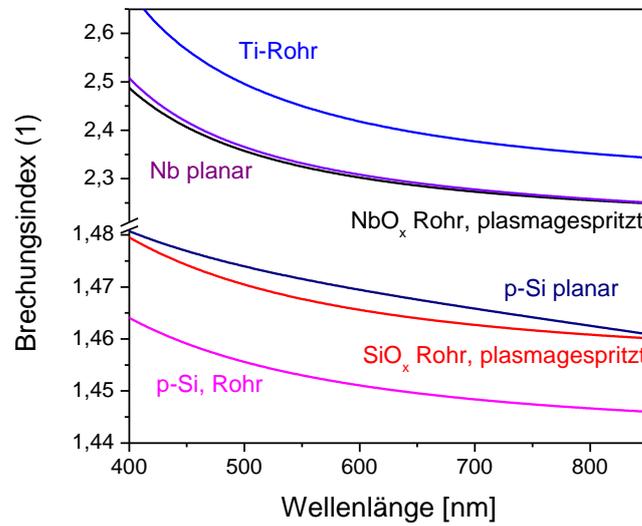


Abbildung 63: Dispersionsverlauf verschiedener Oxidschichten.

Tabelle 6: Eigenschaften der Schichten sowie erreichte Rate. (bei 2,5 kW, statischer Wert).

Target	n ₅₅₀	k ₅₅₀	Rate (nm/s)
Ti	2.45	< 10 ⁻³	0.42
NbO _x	2.32	< 2x10 ⁻⁴	0.76
Al ₂ O ₃	1.67	< 10 ⁻⁴	0.28
Si planar	1.471	< 10 ⁻⁴	0.72
SiO _x Rohr	1.468	< 10 ⁻⁴	0.98
Si-Rohr	1.453	< 10 ⁻⁴	1.81

Die Dispersionskurven des Brechungsindex von Nb₂O₅-Schichten sind in der Abbildung 64 dargestellt. Darin wurden Einzelschichten mit Verwendung von keramischen NbO_x Planartargets, metallischen Nb-Targetts sowie einem keramischen, plasmagespritzten NbO_x-Target (Dual-Rotatable) hergestellt. Die Proben wurden hierbei statisch, d.h. unter den Kathoden ruhend, abgeschieden.

Die Raten sind neben der Leistung abhängig von unterschiedlichen Parametern (Substrat-Target-Abstand, Gesamtdruck, Partialdruck), so dass die Rate bei nicht konstanten Parametern nicht linear von der Leistung abhängt. In der Abbildung 64 ist die Schichtspannung der Proben dargestellt. Hierbei wurden die Prozesse auf transparente Schichten eingestellt.

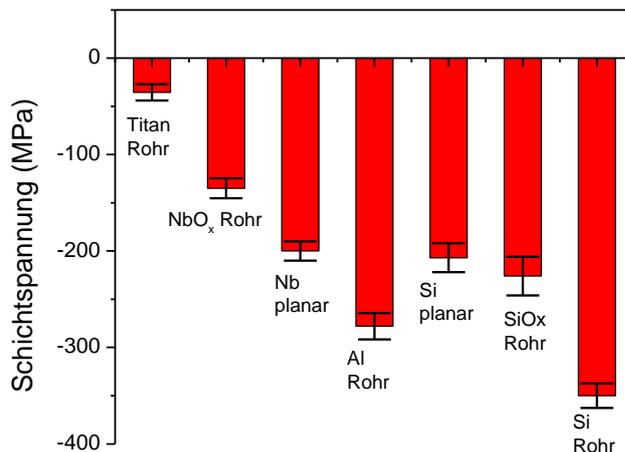


Abbildung 64: Schichtspannung der Schichten.

2.2.5 Untersuchung des Partikeleintrages bei reaktiven Sputterprozessen

Im Verlauf des Projekts wurden wegen der relativ aufwändigen Versuchsdurchführung mit einer Vielzahl von Beschichtungsversuchen in mehreren Versuchskampagnen durchgeführt. Auf Basis der erzielten Erkenntnisse wurden teilweise Verbesserungen nach einer Serie implementiert. So wurde beispielsweise nach der zweiten Serie ein Softpump-Ventil eingebaut.

Die folgende Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche in der ersten Serie. Das Ziel dieser Untersuchungen war die Frage, ob Unterschiede zwischen dem Rohr- und den Planartarget zu finden sind. Auch die Reproduzierbarkeit der Defektdichte wurde anhand von

Referenzversuchen (iterativer Handlingversuch) untersucht. Diese Beschichtungen wurden bei 5kW mit einer anvisierten Schichtdicke von 5 µm durchgeführt.

Tabelle 7: Hergestellte Beschichtungen (Versuchsreihe 1)

Probe	Ziel / Arbeitsschritte	Material
4	Einfluss einer sauberen Anlage / des Arbeitspunktes 550nm Abscheiden, direkt unter dem Target, keine Rotationen	Nb ₂ O ₅ oxide mode
5	Einfluss einer sauberen Anlage / des Arbeitspunktes 550nm Abscheiden, direkt unter dem Target, keine Rotationen	Nb oxide mode
6	Einfluss einer sauberen Anlage / des Arbeitspunktes 550nm Abscheiden, direkt unter dem Target, keine Rotationen	Nb metallic mode
7	Einfluss einer sauberen Anlage / des Arbeitspunktes 550nm Abscheiden, direkt unter dem Target, keine Rotationen	Nb trans. mode
8	Einfluss einer sauberen Anlage / des Arbeitspunktes 550nm Abscheiden, direkt unter dem Target, keine Rotationen	Si oxide mode
9	Einfluss einer sauberen Anlage / des Arbeitspunktes 550nm Abscheiden, direkt unter dem Target, keine Rotationen	Si metallic mode
10	Einfluss einer sauberen Anlage / des Arbeitspunktes 550nm Abscheiden, direkt unter dem Target, keine Rotationen	Si trans. mode
11	Einfluss einer sauberen Anlage / des Arbeitspunktes 550nm Abscheiden, direkt unter dem Target, keine Rotationen	Si oxide mode Rohr
12	Einfluss einer sauberen Anlage / des Arbeitspunktes 550nm Abscheiden, direkt unter dem Target, keine Rotationen	Si metallic mode Rohr
13	Einfluss einer sauberen Anlage / des Arbeitspunktes 550nm Abscheiden, direkt unter dem Target, keine Rotationen	Si trans. mode Rohr

Die Ergebnisse der Serien werden weiter unten dargestellt und diskutiert. Zu bemerken ist an dieser Stelle bereits, dass sich die Leistung der Targets auf die Partikeldichte auswirkte – ursächlich zusammenhängend mit einem höheren Arcingniveau, insbesondere bei den Planartargets. Aus diesem Grunde wurde in der zweiten Serie die Prozessleistung auf 3,0 kW reduziert. Die Fragestellung war die gleiche wie in der ersten Serie. Die Sollschichtdicke wurde darüber hinaus auf 1 µm reduziert. Gefunden wurde bei den Schichten der zweiten Serie eine drastische Reduktion der Partikeldichte bei planaren Targets, während bei den Rotatables kaum Unterschiede erkennbar waren. Bei den Rohren gab es auch keinen Unterschied im Arc-Verhalten beim Sputtern mit unterschiedlichen Leistungen. Allerdings wurde eine Redeposition an den Enden beobachtet (Abbildung 65), zudem lief der Generator aufgrund der hohen Dicke des Targets (12 mm) bei hoher Spannung nahe am Limit.

Tabelle 8: Hergestellte Beschichtungen (Versuchsreihe 2)

Probe / Versuch	Target	Mode	Positionen
#13	---	---	iterativer Handlingversuch
#14	Si planar	TM	#14_1: mitten zwischen den Targets #14_2: Übergangsbereich #14_3: gegenüber Racetrack
#15	Si planar	OM	#15_1: mitten zwischen den Targets #15_2: Übergangsbereich #15_3: gegenüber Racetrack
#16	Si Rotateable	TM	#16_1: mitten zwischen den Targets #16_2: mitten unter einem Target
#17	Si Rotateable	OM	#17_1: mitten zwischen den Targets #17_2: mitten unter einem Target
#18	---	---	iterativer Handlingversuch
#19	Si planar	TM	#19_1: mitten zwischen den Targets #19_2: Übergangsbereich #19_3: gegenüber Racetrack
#20	Si planar	OM	#20_1: mitten zwischen den Targets #20_2: Übergangsbereich #20_3: gegenüber Racetrack
#21	Si Rotateable	TM	#21_1: mitten zwischen den Targets #21_2: mitten unter einem Target
#22	Si Rotateable	OM	#22_1: mitten zwischen den Targets #22_2: mitten unter einem Target
#23	---	---	iterativer Handlingversuch

Nach der zweiten Versuchsserie wurde das Silizium-Rohrtarget überarbeitet. Hierbei wurden insbesondere die Prozessparameter sowie auch die Dicke des Targets so verändert, dass der Generator nicht mehr am Spannungslimit lief. Dies hatte eine weitere Verbesserung der Stabilität des Prozesses zur Folge. Die Schichtdicke wurde hier wieder auf 1 µm angesetzt. Gegenstand der Untersuchungen war auch die Messung der Partikel an unterschiedlichen Positionen (zwischen den Sputtergräben eines Targets, direkt unter dem Sputtergraben eines Targets, zwischen den Targets).

Tabelle 9: Hergestellte Beschichtungen (Versuchsreihe 3)

Probe / Versuch	Target	Mode	Positionen
#24	---	---	iterativer Handlingversuch ohne Softpump
#25	---	---	iterativer Handlingversuch mit Softpump, danach

			Vorkammer reinigen
#26	---	---	iterativer Handlingversuch mit Softpump
#27	Si planar	TM	#27_1: mitten zwischen den Targets #27_2: Übergangsbereich #27_3: gegenüber Racetrack
#28	Si planar	OM	#28_1: mitten zwischen den Targets #28_2: Übergangsbereich #28_3: gegenüber Racetrack
#29	Si Rohr	TM	#29_1: mitten zwischen den Targets #29_2: mitten unter einem Target #29_3: gegenüber Racetrack
#30	Si Rohr	OM	#30_1: mitten zwischen den Targets #30_2: mitten unter einem Target #30_3: gegenüber Racetrack
#31	---	---	iterativer Handlingversuch mit Softpump
#32	Si planar	TM	#32_1: mitten zwischen den Targets #32_2: Übergangsbereich #32_3: gegenüber Racetrack
#33	Si planar	OM	#33_1: mitten zwischen den Targets #33_2: Übergangsbereich #33_3: gegenüber Racetrack
#34	Si Rohr	TM	#34_1: mitten zwischen den Targets #34_2: mitten unter einem Target #34_3: gegenüber Racetrack
#35	Si Rohr	OM	#35_1: mitten zwischen den Targets #35_2: mitten unter einem Target #35_3: gegenüber Racetrack
#36	---	---	iterativer Handlingversuch mit Softpump

In der letzten Serie wurden auch weitere Targetmaterialien (alles Rohre) untersucht. Neben metallischem Titan und Aluminium kamen auch ein unterstöchiometrisches NbO_x sowie ein thermisch gespritztes Silizium-Target zum Einsatz. Da am Ende der Rohre bei den vorherigen Versuchen Redepositionszonen gefunden wurden (s. Abb. Abbildung 65), wurde auch hier an zwei verschiedenen Positionen Substrate eingelegt.

Tabelle 10: Hergestellte Beschichtungen (Versuchsreihe 4)

Probe / Versuch	Target (alles Rotatables)	Mode	Positionen
#37	---	---	iterativer Handlingversuch mit Softpump
#38	Si polykristallin	TM	#27_1: mitten zwischen den Targets #27_2: Rohrende
#39	Si polykristallin	TM	#27_1: mitten zwischen den Targets #27_2: Rohrende
#40	Ti metall (99.7 %)	TM	#29_1: mitten zwischen den Targets #29_2: Rohrende
#41	Ti metall (99.7 %)	TM	#29_1: mitten zwischen den Targets

			#29_2: Rohrende
#42	---	---	iterativer Handlingversuch mit Softpump
#43	Si polykristallin	OM	#32_1: mitten zwischen den Targets #32_2: Rohrende
#44	Si polykristallin	OM	#32_1: mitten zwischen den Targets #32_2: Rohrende
#45	Si (therm. gesp.) (99.9 %)	OM	#33_1: mitten zwischen den Targets #33_2: Rohrende
#46	Si (therm. gesp.) (99.9 %)	OM	#33_1: mitten zwischen den Targets #33_2: Rohrende
#47	Ti metall (99.7 %)	OM	#34_1: mitten zwischen den Targets #34_2: Rohrende
#48	Ti metall (99.7 %)	OM	#34_1: mitten zwischen den Targets #34_2: Rohrende
#49	NbO _x Rohr	OM	#35_1: mitten zwischen den Targets #35_2: Rohrende
#50	NbO _x Rohr	OM	#35_1: mitten zwischen den Targets #35_2: Rohrende
#51	---	---	iterativer Handlingversuch mit Softpump

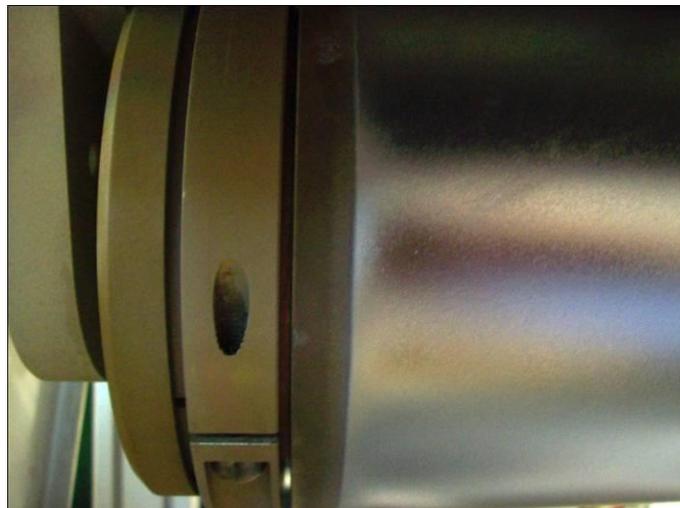


Abbildung 65: Zylindrische Sputterquelle mit gebondetem Si-Target. Am Rand ist die Redepositionszone zu erkennen.

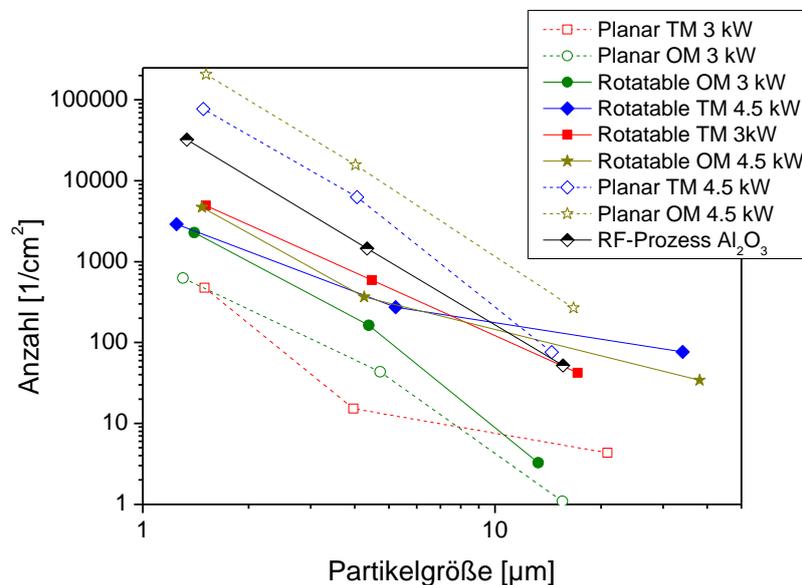


Abbildung 66: Ergebnisse der Partikelmessungen bis Serie 2.

In Abbildung 66 ist das Ergebnis der verschiedenen Experimente der Serien 1 und 2 miteinander verglichen. Erwartungsgemäß sind teilweise deutliche Unterschiede zu erkennen. Interessant ist der Vergleich des Defektniveaus der Schichten bei unterschiedlicher Leistung bei den Planarkathoden. Hierbei fällt ein drastischer Unterschied auf, sobald die Leistung von 3 kW auf 4,5 kW erhöht wurde. Von außen zu beobachten war, dass der Prozess bei höherer Leistung deutliches Arcing im Bereich der Targetumgebung zeigte. Offenbar führte dies zu einer deutlich erhöhten Partikelbelastung. Im Transition Mode hergestellte Schichten, also bei reduziertem Sauerstoff-Partialdruck, zeigten eine geringere Belastung. Die Rohrkathoden liegen in diesem Versuch höher im Defektniveau als die besten Versuche mit den Planarkathoden. Eine Leistungsabhängigkeit wie bei den planaren Kathoden ist hier nicht zu erkennen. Wie bereits oben gezeigt, haben die Rohrkathoden eine Rücksputterzone an den Targetenden. Darüber hinaus ist das in dem Versuch verwendete Target mit 12 mm sehr dick und der Generator arbeitete bei einer deutlich höheren Spannung (fast am Limit) als bei den entsprechenden Versuchen mit den Planarkathoden. Denkbar ist, dass dies zu Instabilitäten des Prozesses und zu einem höheren Defektniveau geführt hat. Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, wurde anschließend das Rohr-Target auf eine Dicke von ca. 6 mm abgeschliffen. In der Serie 3 wurde dann mit diesem Target weitergearbeitet. Serie 4 umfasst darüber hinaus weitere Targets, die alle vom Rohr gesputtert wurden.

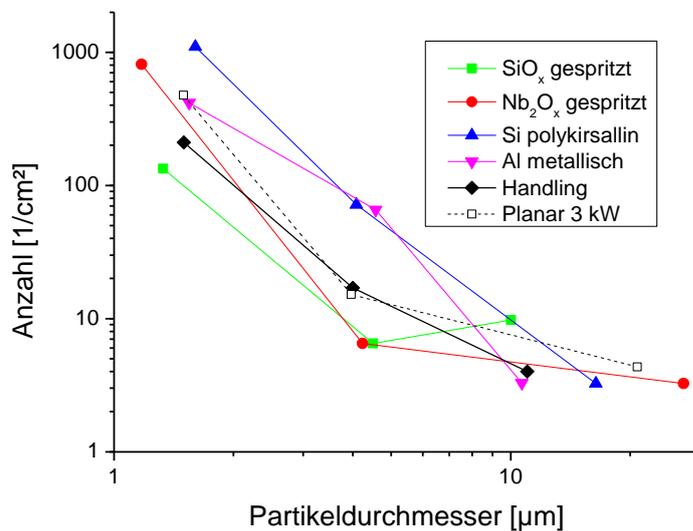


Abbildung 67: Nach weiterer Optimierung erreichte Partikelbelastung von Rohrtargets (Serien 3 und 4). Die TiO₂-Schichten konnte aufgrund einer sehr hohen Defektdichte hier nicht ausgewertet werden. Dargestellt ist auch der beste Versuch mit Planarkathoden (gestrichelt).

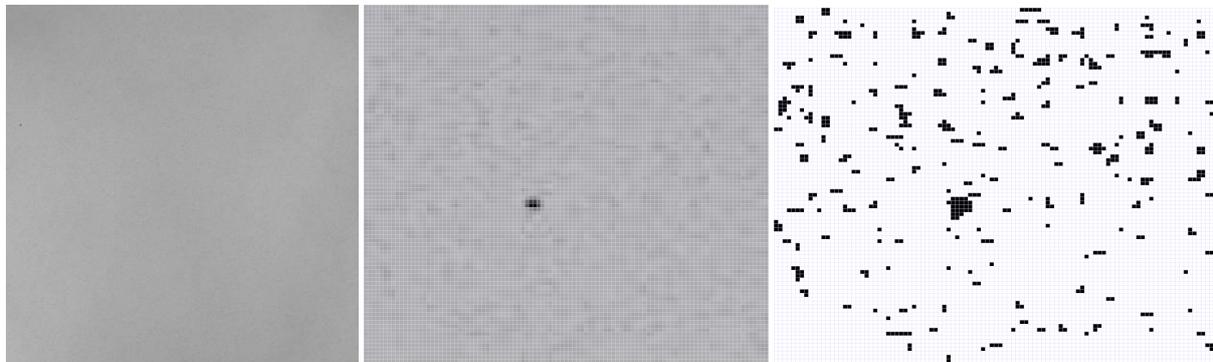


Abbildung 68: Auswertung der TiO₂-Schicht (links: Originalbild, Mitte: Kontrastverstärktes Bild, rechts: Partikel).

In Abbildung 67 ist das Ergebnis aus den Serien 3 und 4 dargestellt. Der mit den Planarkathoden erreichte beste Wert ist ebenfalls in der Abbildung eingetragen (gestrichelt). Mit dem abgeschliffenen Si-Rohrtarget konnte die Partikeldichte bei den unterschiedlichen Größen um etwa den Faktor 5 verkleinert werden, allerdings wurde nicht ganz das Niveau der besten Versuche mit dem Planartarget erreicht. Allerdings konnte das Defektniveau mit dem thermisch gespritzten Si-Rohrtarget nochmals deutlich verbessert werden. Neben dem keramischen NbO_x-Rohrtarget (ebenfalls thermisch gespritzt) lieferte es die besten Werte. Die Abbildung zeigt auch,

dass die Prozesse bereits so sauber sind, dass nun wieder das Handling wichtig wird, da das Niveau teilweise unterhalb des Handlingniveaus liegt.

Eine Auswertung der Ergebnisse für die TiO_2 -Schicht war hier nicht möglich, weil zu viele Defekte in der Schicht vorhanden sind. Die Abbildung 68 oben zeigt beispielhaft die Auswertung. Oben ist das gemessene Bild zu sehen, aus dem dann in den unten stehenden Bildern die Partikel extrahiert wurden. Im Ergebnis zeigt sich eine hohe Partikeldichte. Auf dem Foto (Abbildung 69) sind Strukturen zu erkennen, die offenbar durch den Schleifprozess entstanden sind. Direkt nach dem Schleifen waren diese Riefen nicht erkennbar. Denkbar ist, dass hierbei lose gebundene Teilchen in die Riefen einpoliert wurden, die beim Sputtern wieder als Cluster oder größere Partikel herausgelöst wurden, so dass die Struktur wieder erkennbar wird.



Abbildung 69: Photo des Titan-Targets nach einem Beschichtungsversuch.
Die Riefen waren vor dem Experiment nicht zu erkennen.

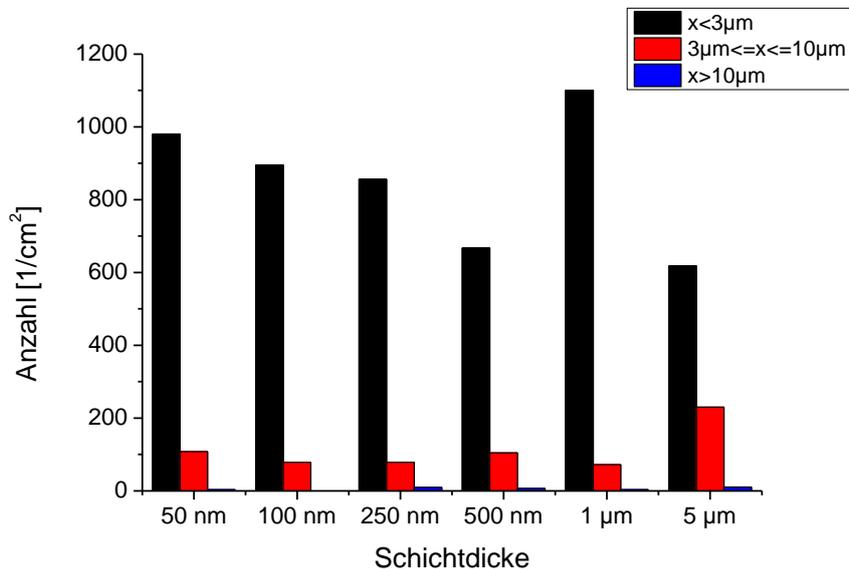


Abbildung 70: Schichtdickenabhängigkeit der Partikeldichte von SiO₂-Schichten. Die Schichten wurden in chronologischer Reihenfolge hergestellt.

In einem weiteren Experiment wurde die Schichtdickenabhängigkeit der Partikelzahl anhand von SiO₂-Schichten untersucht. Die Schichten wurden hier in Abbildung 70 in der der gezeigten Reihenfolge abgeschieden.

Das Target war hier polykristallines Si (Rohr). Erkennbar ist, dass die Schichtdicke insbesondere bei den kleinen Defekten ($< 3 \mu\text{m}$) nicht mehr die Partikeldichte bestimmt; vielmehr scheint die Reihenfolge der Beschichtung von Bedeutung. Große Partikel sind nur sehr wenige zu erkennen; allein bei den mittleren Partikeln scheint es eine leichte Dickenabhängigkeit zu geben.

Insbesondere die kleinen Defekte zeigen, dass das Niveau bereits soweit optimiert ist, dass ein Eintrag hier nicht mehr durch den Prozess dominiert wird. Allerdings liegt das Niveau auch über der Größenordnung des Handlings und es muss weitere Partikelquellen geben. Denkbar ist, dass die Konditionierung der Anlage, der Substratteller oder auch das Target selbst eine Rolle spielen. Die klare Ursache konnte im Rahmen des Projekts hier nicht weiter untersucht werden.

Die hohe Sauberkeit des Prozesses wird auch in Abbildung 71 deutlich: Hierbei wurden SiO₂-Schichten mit einer Dicke von jeweils 1000 nm auf verschiedenen Anlagen präpariert und miteinander verglichen. Folgende Anlagen wurden dabei eingesetzt:

- BAS 400: RF-Magnetron-Sputteranlage, Reinraumumgebung.
- PLS 580: Drehkorb-Magnetron-Sputteranlage. Die Substrate werden hängend angebracht, keine Reinraumumgebung.
- Dyscus (P): Dyscus, Planartargets, Flowbox.
- Dyscus (R): Dyscus, Rohrtargets, Flowbox.
- IBS: Ionenstrahlsputteranlage des LZH, Reinraumumgebung.

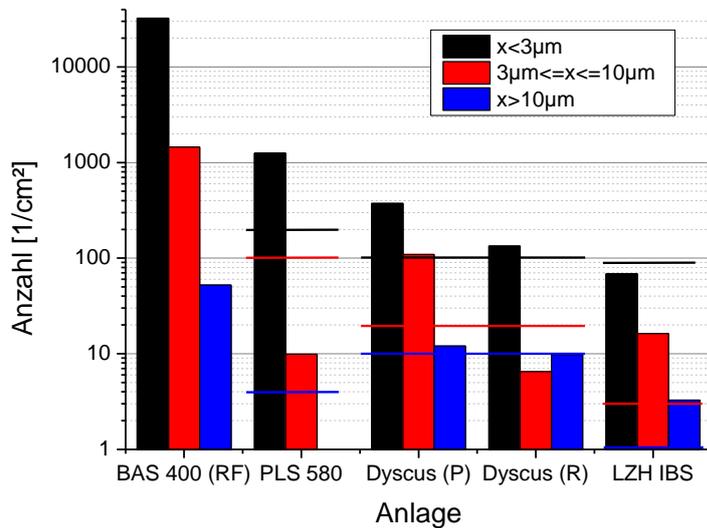


Abbildung 71: Partikelmessung an SiO_2 -Schichten, die mit verschiedenen Anlagen hergestellt wurden. Dargestellt ist auch das jeweilige Handlingniveau, welches anhand von Referenzproben, die nicht beschichtet wurden, bestimmt wurde.

Zu bemerken ist, dass bei den anderen Prozessen keine tiefer gehenden Optimierungsschritte des Defektniveaus vorgenommen wurden; vielmehr wurden hierbei eingefahrenere Prozesse verwendet. Allerdings wurde auf ein sauberes Handling geachtet.

2.2.6 Elektrochemische Charakterisierung der Schichten

Die im Rahmen des Projektes erzeugten dünnen oxidischen Schichten aus Titandioxid (TiO_2) und Niobiumoxid (Nb_2O_5) auf technischen Aluminiumsubstraten der Fa. Alanod wurden am Fraunhofer IFAM durch Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (time-of-flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS) und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. Angestrebt wurde die Verbesserung des Verständnisses der elektrochemischen Messergebnisse mit dem Ziel der Entwicklung eines schnellen Testverfahrens zur Bestimmung der Defektdichte und Schichtqualität von dünnen Oxidschichten.

Materialgraphische und analytische Untersuchungen

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden am Beispiel der TiO_2 -Schichten unterschiedlicher Dicke auf Aluminiumsubstraten durchgeführt. Auf dem Aluminiumsubstrat (Abbildung 72) sind deutlich Ziehriefen, die während des mechanischen Herstellungsprozesses

entstehen, zu erkennen. Weiterhin werden vereinzelt Partikel im sub-Mikrometer-Maßstab beobachtet.

Die aufgebrauchte TiO_2 -Schicht (Abbildung 73 - Abbildung 75) bildet die ursprünglich vorhandenen Ziehriefen nach. Selbst bei 700 nm Schichtdicke ist die Linienförmige Struktur noch zu erkennen. Es erscheint schlüssig, dass mögliche Defekte in der Sputterschicht durch die vorgegebene Oberflächenmorphologie des Substrates begründet sind.

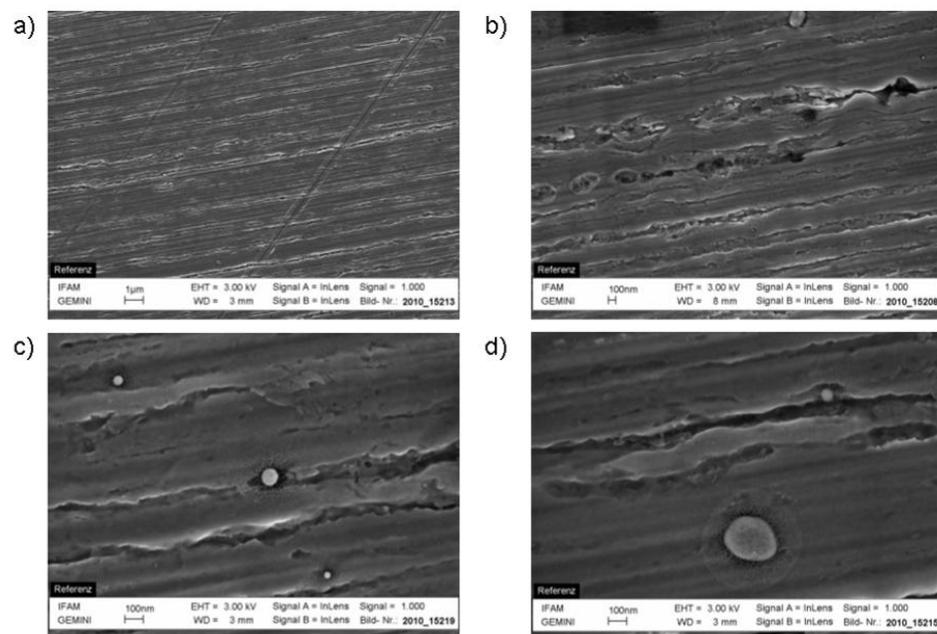


Abbildung 72: REM-Abbildungen: Aluminiumsubstrat ohne TiO_2 -Schicht (Referenz). Bildgrößen: a) $23 \times 17 \mu\text{m}^2$; b) $5.7 \times 4.3 \mu\text{m}^2$; c, d) $2.3 \times 1.7 \mu\text{m}^2$.

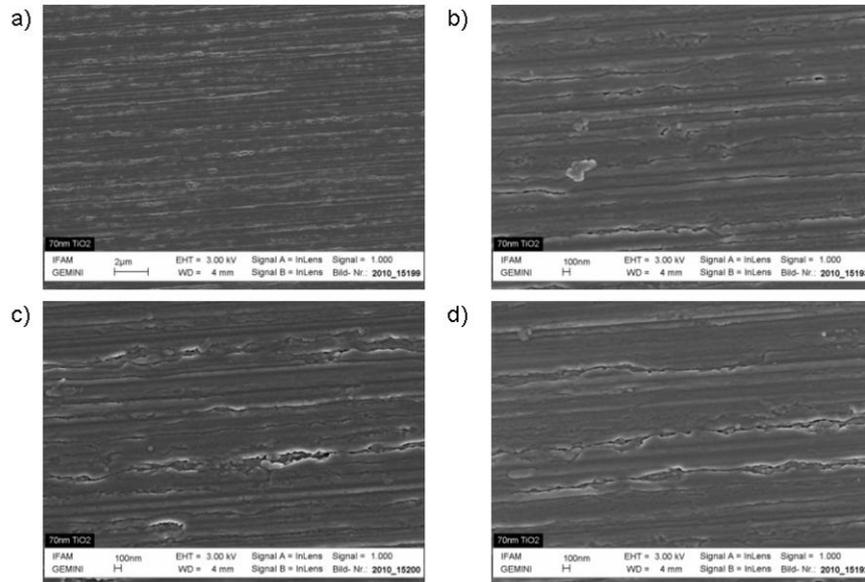


Abbildung 73: REM-Abbildungen: Aluminiumsubstrat mit 70 nm TiO_2 -Schicht. Bildgrößen: a) $23 \times 17 \mu\text{m}^2$; b-d) $5.7 \times 4.3 \mu\text{m}^2$.

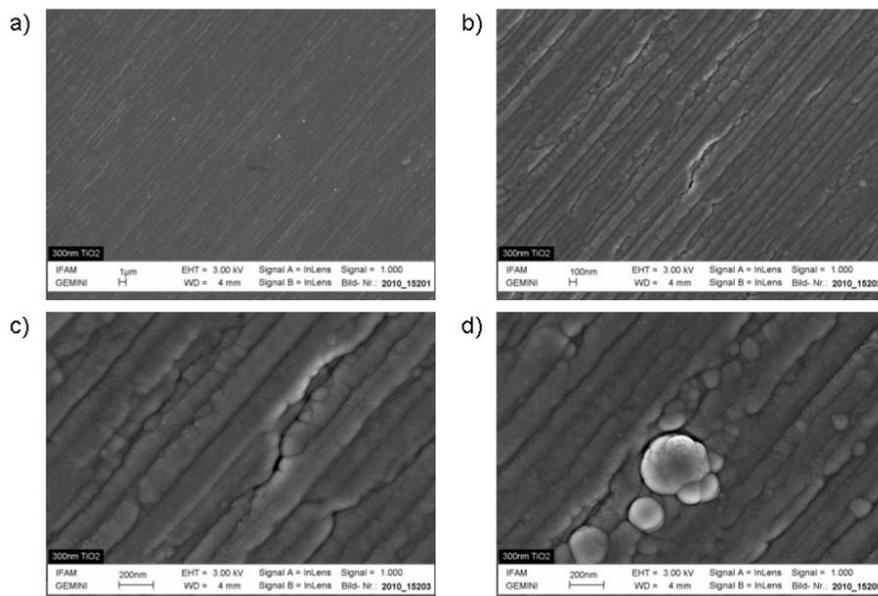


Abbildung 74: REM-Abbildungen: Aluminiumsubstrat mit 300 nm TiO_2 -Schicht. Bildgrößen: a) $57 \times 43 \mu\text{m}^2$; b) $5.7 \times 4.3 \mu\text{m}^2$; c, d) $2.3 \times 1.7 \mu\text{m}^2$.

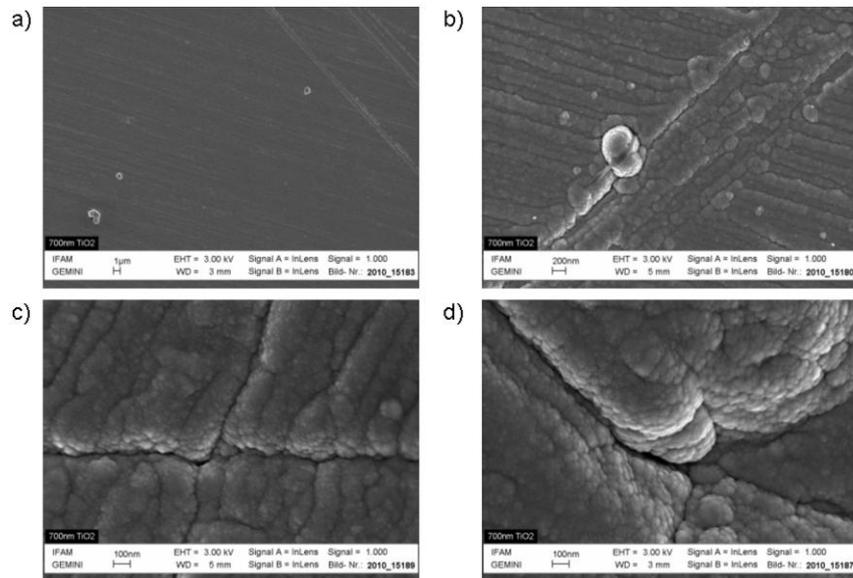


Abbildung 75: REM-Abbildungen: Aluminiumsubstrat mit 700 nm TiO₂-Schicht.
 Bildgrößen: a) 57 × 43 μm²; b) 5.7 × 4.3 μm²; c, d) 2.3 × 1.7 μm².

Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen wurden beispielhaft an Ultra-Mikrotomschnitten einer eingebetteten Aluminiumprobe mit 700 nm TiO₂-Schicht durchgeführt (Abbildung 76). Dabei gestaltete sich die Präparation der Proben aufgrund der Sprödigkeit der TiO₂-Schicht als schwierig.

Im untersuchten Bereich beträgt die Dicke der TiO₂-Schicht 500 bis 550 nm und weicht damit von den erwarteten 700 nm ab. Darüber hinaus wird eine Zwischenschicht zwischen dem Aluminiumsubstrat und der TiO₂-Schicht (Markierung) beobachtet. Die Dicke dieser Schicht beträgt ca. 10 – 20 nm.

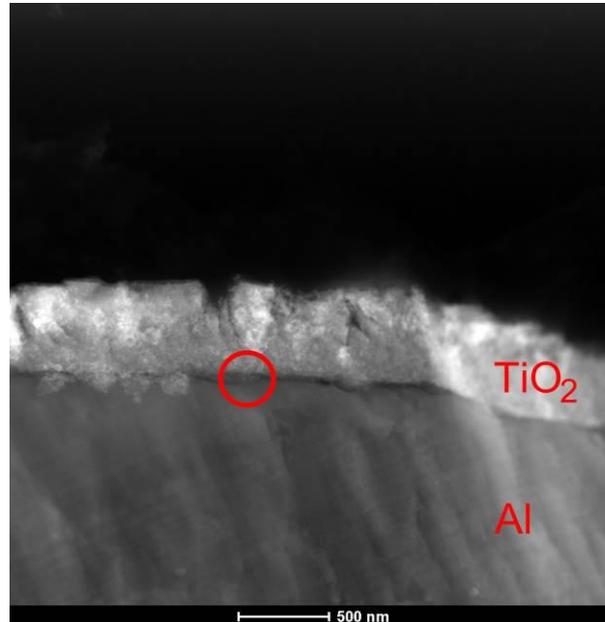


Abbildung 76:TEM-Abbildung: Aluminiumsubstrat (unten) mit 700 nm TiO₂-Schicht. Bildgröße: 3.4 × 3.4 µm². Der rote Kreis kennzeichnet Zwischenschicht zwischen Aluminiumsubstrat und TiO₂.

Mit Hilfe der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) in Kombination mit einem Argon-Sputterprozess wurde der chemische Aufbau der TiO₂-Schichten anhand von Tiefenprofilen untersucht. Eine konfokale Laser-rastermikroskopische (*confocal laser scanning microscopy*, CLSM) Vermessung des Sputterkraters ist in Abbildung 77 dargestellt. Anhand der Kratertiefe und der Sputter-Zeit wurde eine durchschnittliche Sputterrate von 25 nm/s ermittelt. Die TOF-SIMS Tiefenprofile für die unbeschichtete Aluminiumprobe (Referenz) und Aluminiumproben mit 70 nm, 300 nm und 700 nm TiO₂-Schichten sind in Abbildung 78 dargestellt.

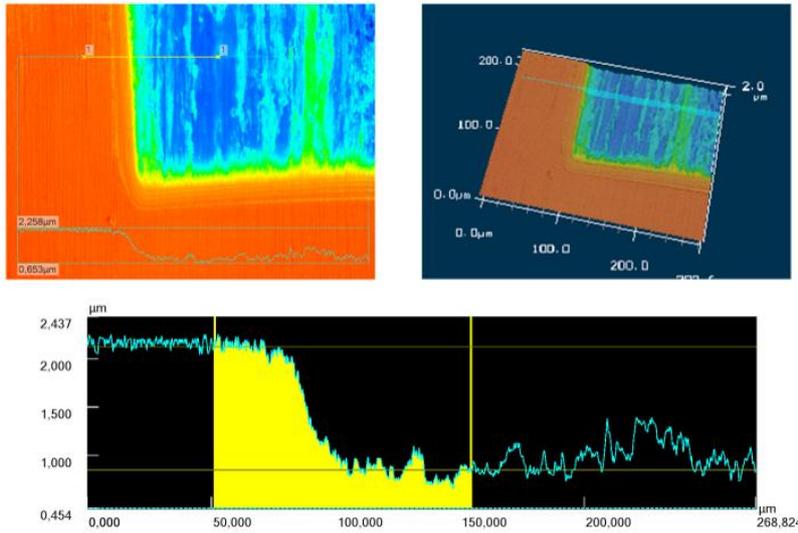


Abbildung 77: Konfokale Raster-Lasermikroskopische Abbildung des Sputterkraters nach TOF-SIMS-Untersuchung mit Ar-Sputtern.

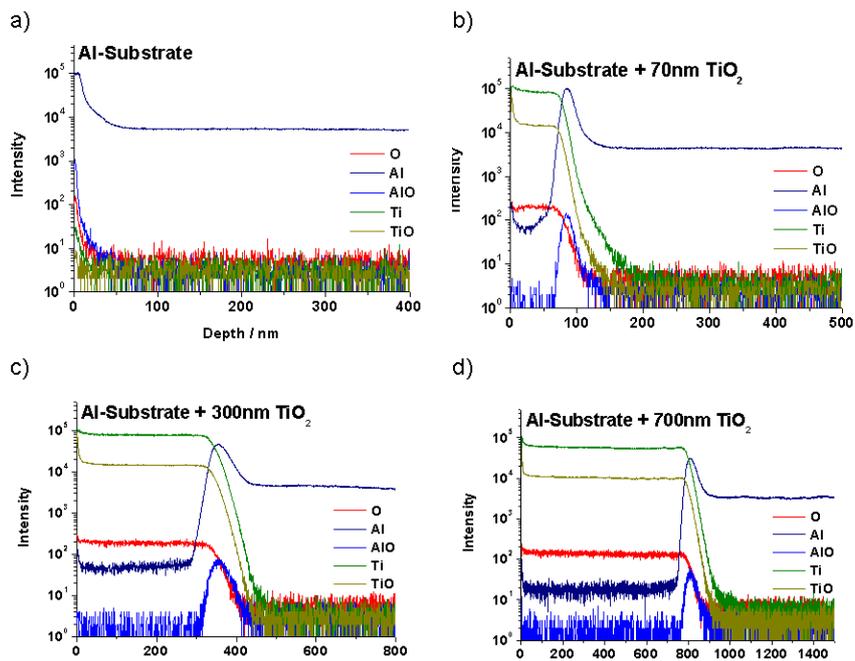


Abbildung 78: TOF-SIMS Tiefenprofile von Aluminiumproben. a) ohne TiO_2 -Schicht; b) 70 nm TiO_2 -Schicht; c) 300 nm TiO_2 -Schicht; d) 700 nm TiO_2 -Schicht.

Alle Tiefenprofile wurden bis in das Aluminiumsubstrat hinein aufgenommen, dass in den hinteren Bereichen der Spektren anhand des allein vorliegenden Aluminium-Signals erkennbar ist (Abbildung 78). Die aufgebrauchten TiO₂-Schichten sind für im vorderen Bereich anhand der deutlichen Signale für Ti und TiO und O erkennbar. Auch Al wird in den Schichten detektiert. Für das Aluminiumsubstrat ohne TiO₂-Schicht werden im vorderen Bereich des Spektrums rasch abfallende Signale von AlO und O detektiert, die auf die natürliche Oxidschicht des Aluminiums zurückzuführen sind). Diese Oxidschicht wird auch in den Tiefenprofilen der Proben mit TiO₂-Schicht als Zwischenschicht zwischen Substrat und TiO₂-Schicht detektiert. Die peakförmigen Signale für AlO nehmen mit steigender Schichtdicke des TiO₂ stark zu (Tab. 1).

Tab. 8. Halbwertsbreite des AlO-Signals in TOF-SIMS-Tiefenprofilen

Schichtdicke TiO ₂ / nm	Halbwertsbreite I(AlO) / nm
70	17
300	46
700	49

Die Zunahme der Halbwertsbreite des AlO-Signals ist dabei zum Teil auf einen unregelmäßigen Sputter-Abtrag im Messbereich zurückzuführen. Dieser kann die starke Zunahme der Halbwertsbreite jedoch nicht alleine erklären. Insofern deuten die Messergebnisse stark auf eine Zunahme der Aluminiumoxidschichtdicke hin. Diese wird möglicherweise durch den Herstellungsprozess der Sputterschichten hervorgerufen.

Anhand der TOF-SIMS-Tiefenprofile lässt sich also die in den TEM-Aufnahmen festgestellte Zwischenschicht zwischen Aluminiumsubstrat und TiO₂-Schicht eindeutig als Al₂O₃ identifizieren. Gleichzeitig deuten die Ergebnisse auf eine Zunahme der Al₂O₃-Schichtdicke durch den Herstellungsprozess der Sputterschichten hin.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS

System 1: TiO₂-Schichten LZH

Für die Charakterisierung der Sputterschichten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) wurden unterschiedliche Elektrolyte verwendet, welche an die besonderen Anforderungen des Systems abgestimmt wurden. Untersuchungen an TiO₂-Schichten auf Aluminium mit den Schichtdicken 50 nm, 100 nm und 200 nm, die vom Laserzentrum Hannover bereitgestellt wurden, wurden in 0,1 M Na₂SO₄ durchgeführt. Impedanzspektren wurden direkt nach Zugabe des Elektrolyten und im Abstand von 30 Minuten für 6 Stunden aufgezeichnet, um die zeitliche Stabilität des Systems abzuschätzen (Abbildung 79).

a)

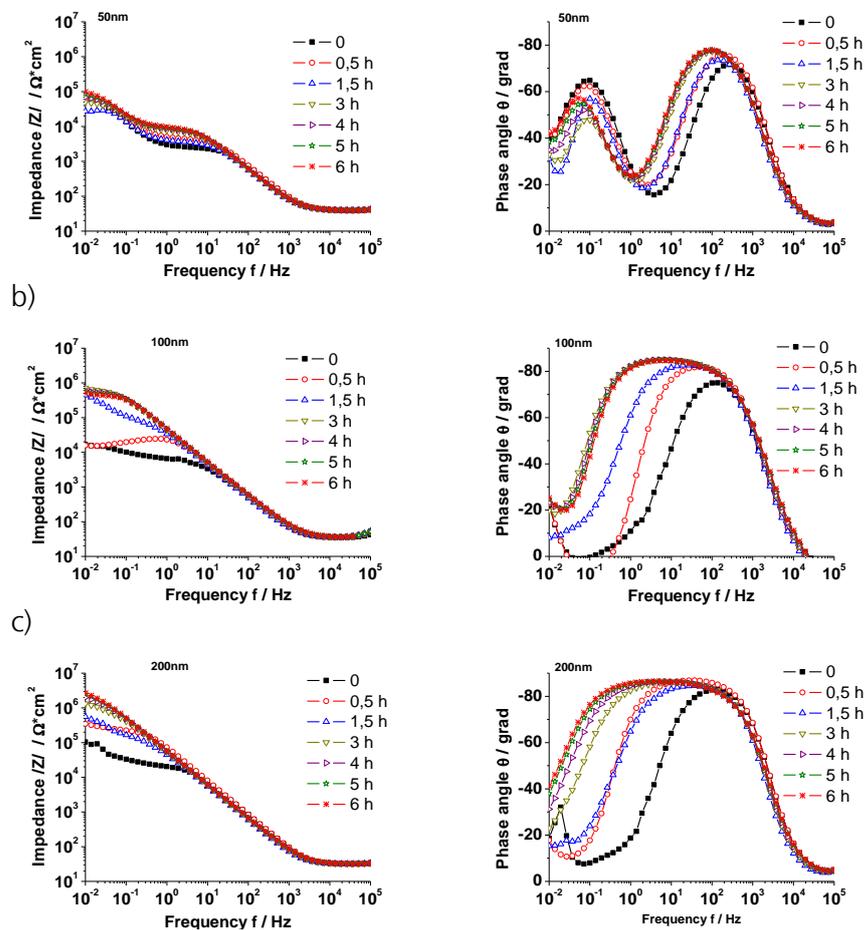


Abbildung 79: Elektrochemische Impedanzspektren von TiO_2 -Schichten auf Aluminium (Bode-Plot). Linke: Betrag der Impedanz $|Z|$; rechts: Phasenwinkel.

Die elektrochemischen Impedanzspektren zeigen für die 50 nm dicke TiO_2 -Schicht deutlich zwei Zeitkonstanten. Dies deutet darauf hin, dass es sich hierbei um eine poröse Schicht handelt. Für die 100 nm und 200 nm dicken Schichten wird jeweils nur eine Zeitkonstante beobachtet. Dies deutet auf eine porenfreie Schicht hin.

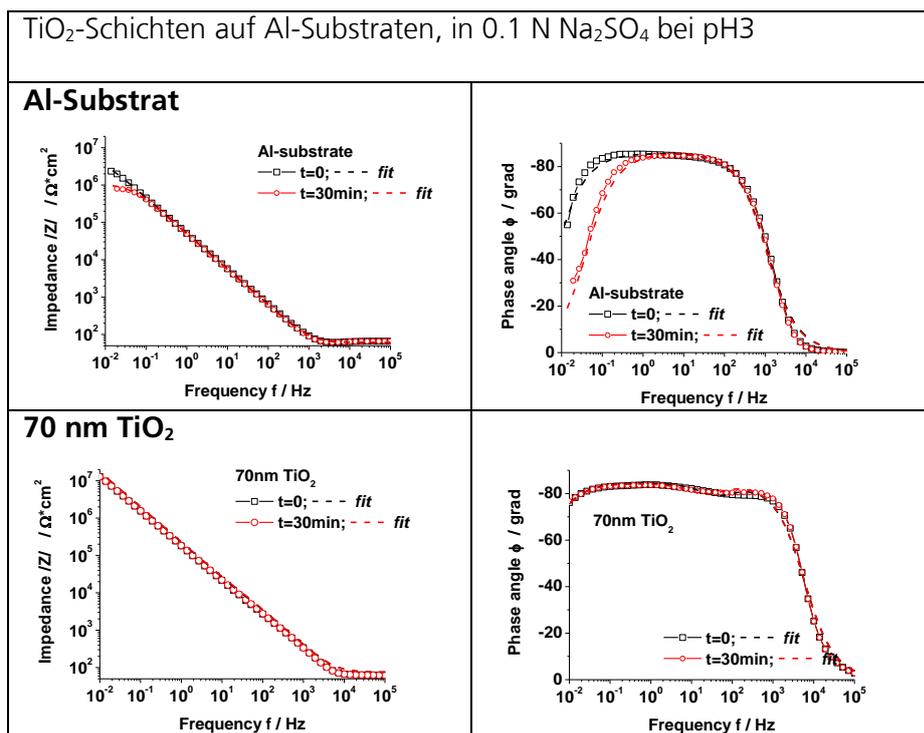
Insgesamt zeigte sich jedoch, dass die Schichtsysteme nicht stabil waren und sich mit der Zeit veränderten. Auffallend ist, dass innerhalb der ersten Minuten für alle Systeme eine Zunahme des Betrages der Impedanz $|Z|$ bei niedrigen Frequenzen zu beobachten ist. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass bei Auflösungsprozessen zu erwarten wäre, dass diese Werte abnehmen, da der Betrag der Impedanz bei niedrigen Frequenzen ein Maß für den Gesamtwiderstand des Systems ist. Untersuchungen mit anderen Elektrolyten waren nicht zielführend, ein hinreichend stabiles System zu erhalten. In NaCl-Lösung bauten sich die Schichten bzw. das Substratmaterial sehr schnell ab, in aprotischen Flüssigkeiten (Dimethylformamid mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz), in ionischen Liquiden

(Tetraalkylammoniummethylsulfat) sowie inhibierter Lösung (NaNO_3) stellten sich auch keine stabilen Spektren innerhalb der ersten 30 min ein.

In 0,1 N Na_2SO_4 -Lösung änderten sich die kapazitiven Größen (C bzw. CPE) im betrachteten Zeitraum kaum, so dass ein möglicher Quellvorgang der Sputterschicht, der mögliche Defekte verschließt und so zu einer Widerstandserhöhung beiträgt, auszuschließen ist. Untersuchungen an weiteren Proben zeigten, dass dieser Effekt bei einem pH-Wert von 6 reproduzierbar zu beobachten ist, bei einem pH-Wert von 3 (mit H_2SO_4 eingestellt) innerhalb von 30 min keine Veränderung zu beobachten war (Abbildung 80).

Es wird vermutet, dass die beobachteten Effekte darauf beruhen, dass Al korrodiert und als Al_2O_3 mögliche Defekte in den Sputterschichten sehr schnell verstopft. Unterhalb von pH 4 ist Al_2O_3 nicht mehr stabil, TiO_2 jedoch noch bis pH 2 [Pourbaix]. Daher tritt bei pH 3 weder eine Auflösung der Sputterschicht, noch eine Bildung von festem Al_2O_3 auf.

Als geeigneter Elektrolyt stellte sich also 0,1 N Na_2SO_4 bei pH 3 heraus, welcher für die weiteren Versuche verwendet wurde.



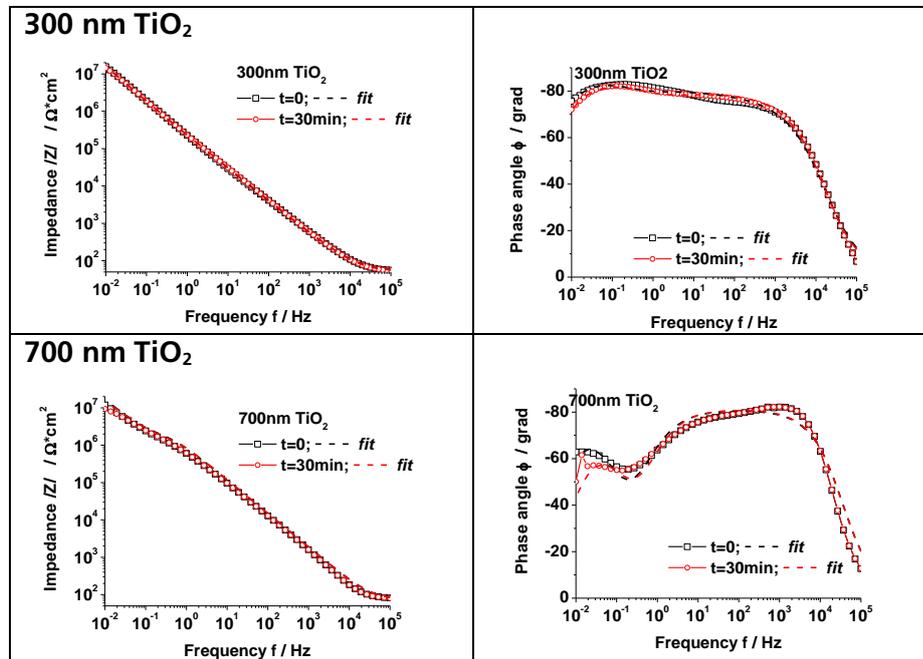
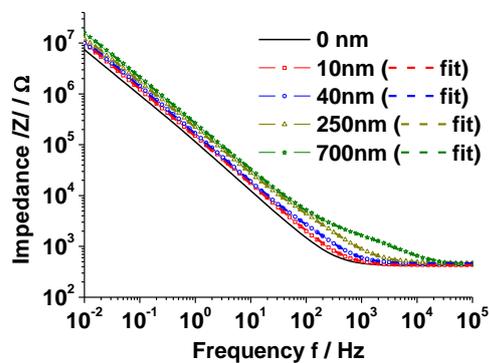


Abbildung 80: Elektrochemische Impedanzspektren von TiO₂-Schichten auf Aluminium (Bode-Plot). Linke: Betrag der Impedanz $|Z|$; rechts: Phasenwinkel. Schwarz: Start Messung sofort ($t=0$ min); rot: Start Messung nach 30 min.

System 2: Nb₂O₅-Schichten

Die Untersuchungen an Nb₂O₅-Schichten auf Aluminium wurden ebenfalls in 0,1 M Na₂SO₄ durchgeführt. Die Spektren, die direkt nach Zugabe des Elektrolyten erhalten wurden, zeigen deutliche Unterschiede der untersuchten Schichtdicken (Abbildung 81).



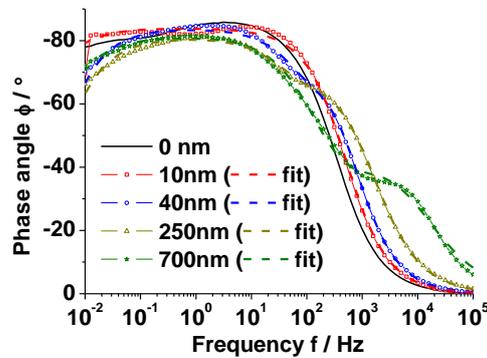


Abbildung 81: Elektrochemische Impedanzspektren von Nb₂O₅-Schichten auf Aluminium in 0,1 M Na₂SO₄, pH 3 (t = 0).

Die Spektren für die Nb₂O₅-Schichten weisen durchgängig zwei Zeitkonstanten auf. Allerdings ist eine Interpretation der Spektren mit Hilfe eines Modells für eine defektbehaftete Schicht nicht möglich. Defekte, die bis zum Substratmaterial durchgehen, können hier nicht festgestellt werden. Die Anpassung eines Ersatzschaltbildes als Modell für zwei aufeinander folgende Barrieren (Abbildung 82) führte zu Ergebnissen mit einer hinreichend guten Anpassung. Die Abhängigkeit der durch das Modell beschriebenen Parameter von der Dicke der Nb₂O₅-Schicht ist in dargestellt (Abbildung 83).

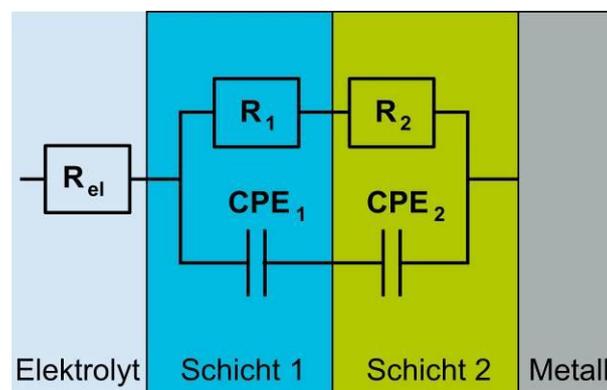


Abbildung 82: Modell eines Ersatzschaltbildes für zwei aufeinanderfolgende Schichten zur Beschreibung der EIS-Spektren der Nb₂O₅-Schichten.

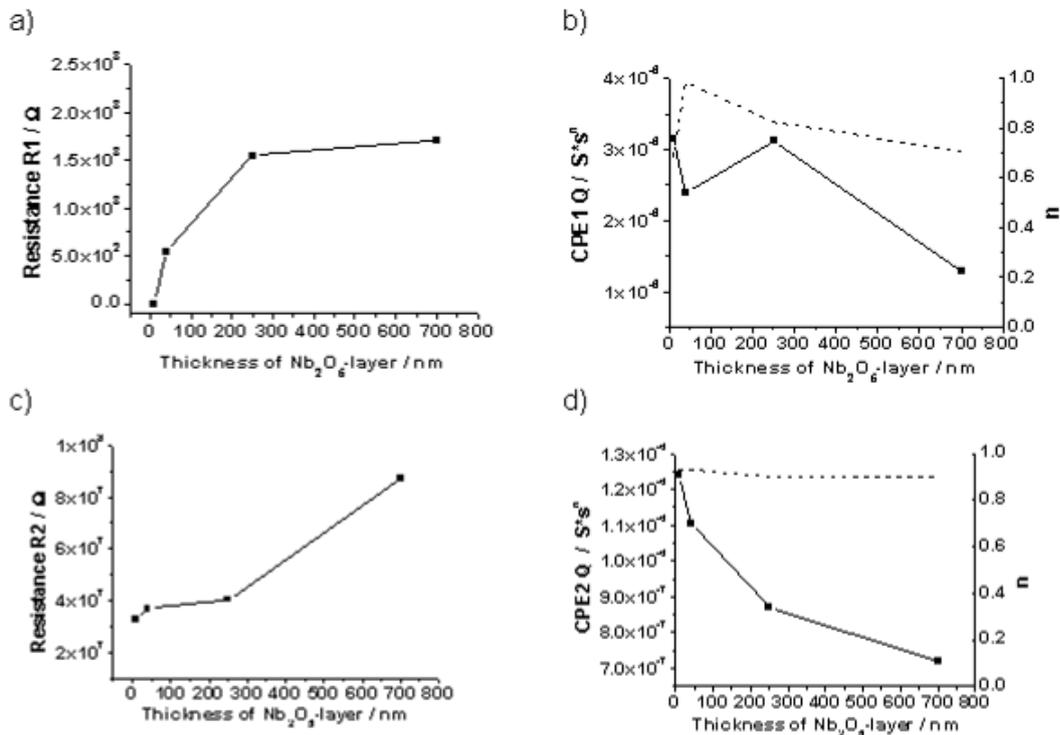


Abbildung 83: Elektrochemische Impedanzspektroskopie an Nb₂O₅-Schichten: Abhängigkeit der charakteristischen Parameter R_1 , CPE_1 , R_2 und CPE_2 von der Schichtdicke. a) Schicht 1: Widerstand R_1 ; b) Schicht 1: Kapazität CPE_1 ; c) Schicht 2: Widerstand R_2 ; d) Schicht 2: Kapazität CPE_2 .

Da der Widerstand von Schicht 2 um mehrere Größenordnungen höher ist als von Schicht 1, wird angenommen, dass es sich bei Schicht 2 um die native Al₂O₃-Schicht und bei Schicht 1 um die Nb₂O₅-Schicht handelt. Schicht 2 weist eine lineare Widerstandszunahme und eine Abnahme des kapazitiven Parameters CPE in Hinblick auf die Schichtdicke auf, was – in Übereinstimmung mit den TOF-SIMS-Untersuchungen – auf eine Zunahme der Al₂O₃-Schichtdicke während des Sputterprozesses hindeutet. Der Widerstand der Schicht 1 (Nb₂O₅) ist insgesamt deutlich geringer als der der Schicht 2 und nimmt nicht-linear zu.

Hier ist davon auszugehen, dass Defekteigenschaften der Nb₂O₅-Schicht mittels EIS nicht hinreichend dargestellt werden können, da der Widerstand der nativen Al₂O₃-Schicht deutlich größer ist und somit die Barriere-Eigenschaften der Nb₂O₅-Schicht verdeckt.

2.2.7 Schnelltestentwicklung

Ziel dieses Arbeitspaketes war es, die Elektrochemische Impedanzspektroskopie als praxisnahe Methode für die Qualitäts- bzw. Prozesskontrolle von Sputterschichten auf leitfähigen Substraten

zu ertüchtigen. Neben der Notwendigkeit, die Systeme hinreichend genau mittels Ersatzschaltbildern beschreiben zu können ist hier die Dauer, die zur Bestimmung eines EIS-Spektrums notwendig ist, maßgeblich. Die Prüfmethode muss hinreichend schnell aussagefähige Ergebnisse liefern, um den Sputterprozess für Folgechargen modifizieren zu können. Die Untersuchungen zur zeitlichen Stabilität der Schichten während der Elektrolytpenetration und die Entwicklung von Ersatzschaltbildern für eine hinreichend genaue Systembeschreibung überschneiden sich mit den Arbeiten in AP 9 und wurden aus Verständnisgründen schon in Kap 2.2.9 beschrieben, so dass hier nur noch auf einige experimentelle Aspekte eingegangen wird. Die Zeit zur Bestimmung eines "Standard"- EIS-Spektrums, wie sie in den systematischen Untersuchungen zur Schichtcharakterisierung bestimmt wurden, betrug ca. 30 min. Hierbei wurden pro Dekade 7 Messwerte ermittelt. Bei nur einem Messwert pro Dekade beträgt die Messzeit ca. 5 Min. Eine weitere Reduktion der Messzeit ist möglich, wenn auf sehr niedrige Frequenzen verzichtet wird, so dass innerhalb von 2-3 min. Spektren ermittelt werden können, die das System meist hinreichend gut abbilden. Die experimentelle Umsetzung stellt also keinen limitierenden Faktor dar.

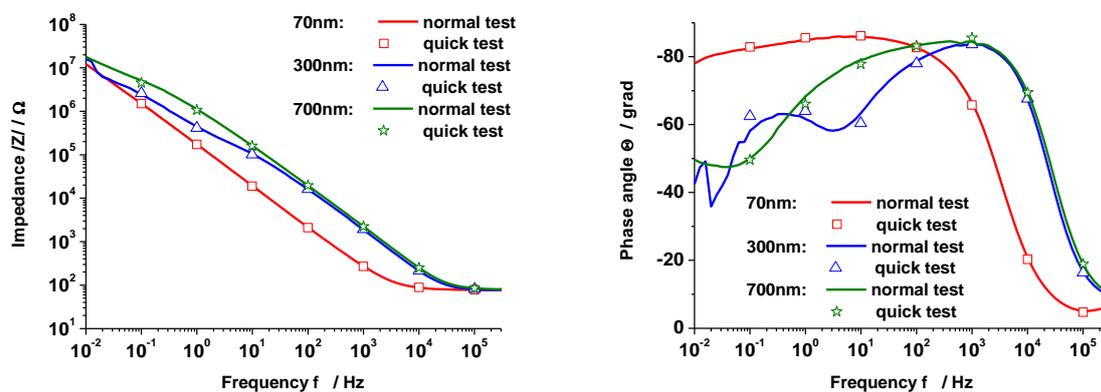


Abbildung 84: Vergleich von Spektren, die mit unterschiedlichen Messparametern erfasst wurden, Normaltest: 0,01 Hz - 100 kHz, 7 Messwerte pro Dekade, Quick test: 0,1 Hz - 100 kHz, 1 Messwert pro Dekade, TiO₂-schichten unterschiedlicher Dicke

Korrosionsschutzwirkung

Es wurden unterschiedliche Korrosionsprüfungen an besputterten Al-Substraten durchgeführt. Der Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 (NSS) erwies sich jedoch für alle Systeme als zu heftig, schon nach 24 h war eine differenzierte Bewertung der Korrosionserscheinungen kaum noch möglich (Abbildung 85). Im so genannten "Schwitzwassertest" (DIN EN ISO 6270-2) konnten die unterschiedlichen Beschichtungen besser differenziert werden, eine Korrelation mit der Schichtdicke wurde im Wesentlichen festgestellt (Abbildung 86). Bei den durchgeführten

Korrosionsprüfungen war keine direkte Zuordnung zu Defekten auf der Oberfläche, die mittels EIS festgestellt wurden, möglich. Dies lag im Wesentlichen daran, dass EIS-Versuche und Korrosionsprüfungen nicht an den identischen Proben durchgeführt werden konnten. Hier war die Betrachtung der Oberflächen der mittels EIS untersuchten Proben zielführender (Abbildung 87). Die Oberflächen mussten länger mit Elektrolyt beaufschlagt werden, dann stellte sich häufig ein Zusammenhang der aufgefundenen Korrosionserscheinungen und der gemessenen Spektren ein. Dies besagt, dass mittels EIS auch Defekte erfasst werden können, die anfangs nicht sichtbar sind, aber später durch die Elektrolytbeaufschlagung größer werden. Dementsprechend kann geschlussfolgert werden, dass mittels EIS Defekte festgestellt werden können, die unterhalb einer optischen Erfassung liegen, z. B. $< 1 \mu\text{m}$.

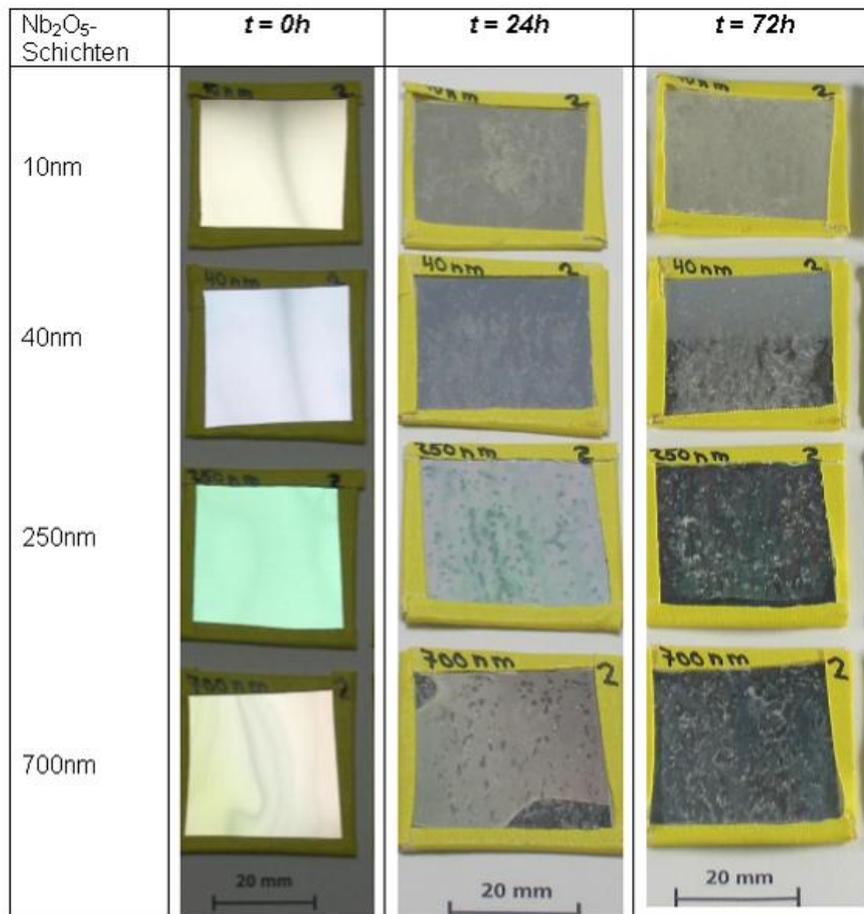


Abbildung 85: Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 (NSS), Beispiel Nb₂O₅-beschichtete Al-Substrate

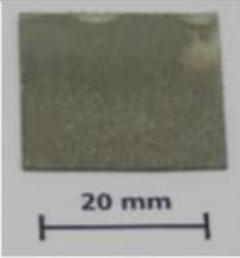
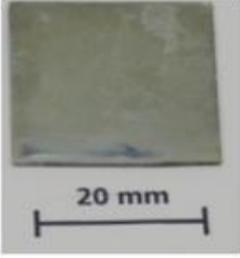
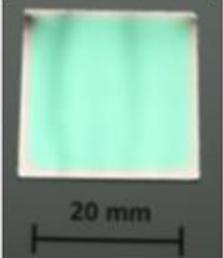
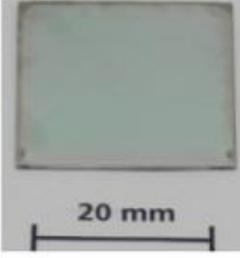
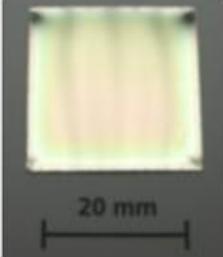
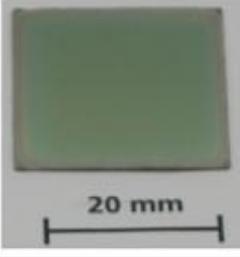
TiO ₂ -Schichten	t= 0h	t= 168 h (1 Woche)
Al-Substrat (0 nm)		
70nm		
300nm		
700nm		

Abbildung 86: Schwitzwassertest nach DIN EN ISO 6270-2, Beispiel TiO₂-beschichtete Al-Substrate

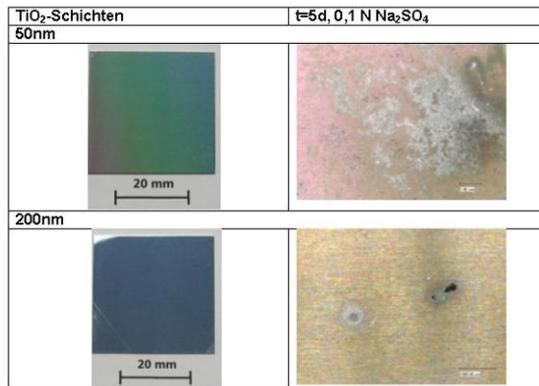


Abbildung 87: TiO₂-beschichtete Al-Substrate nach 5 d in 0,1 N Na₂SO₄

3 Zusammenfassung

Die Arbeiten am Fraunhofer IST konzentrierten sich zu Projektbeginn auf die Implementierung der zylindrischen Sputterquellen und dem Einfahren des Prozesses. Daneben galt es, eine geeignete Handling- und Messprozedur zu entwickeln, die es gestattet, reproduzierbare Aussagen zu ermöglichen. Neben Partikelmessungen am Laser Zentrum Hannover und der eingesetzten elektrochemischen Methode am Fraunhofer IFAM wurde am IST ein scannendes konfokales Mikroskop eingesetzt, mit dem eine automatische Rasterung und Defekterkennung möglich ist. Die folgenden Arbeiten konzentrierten sich auf die Prozessoptimierung unter Verwendung verschiedener Targetmaterialien, und es zeigte sich, dass sowohl der Prozess selber als auch die Targets eine große Rolle für die Herstellung sauberer, defektarmer Beschichtungen spielen. Von großer Bedeutung ist auch die Realisierung eines arcingfreien Prozesses. Während bei Planarkathoden eine Leistungsabhängigkeit erkennbar war – bei großen Leistungen stieg das Defektniveau drastisch an – konnten die Rohrkathoden relativ unabhängig von der Leistung auf konstantem Defektniveau betrieben werden. Deutlich Unterschiede zeigen sich auch bei den Targetmaterialien. Die saubersten Schichten konnten mit Si und NbO_x-Rohrtargets hergestellt werden. Das Partikelniveau lag am Ende teilweise nahe beim Handlingniveau und damit am optimalen Ergebnis.

Im Rahmen des Projektes wurde beim Laser Zentrum Hannover ein Messplatz zur routinemäßigen TS-Kartierung der Proben aufgebaut. Die Messzeit wurde für eine komplette Kartierung von mehreren Tagen auf ca. 6 min reduziert. Die Onlinedarstellung der Messdaten ist an dem hohen Dynamikbereich der Apparatur angepasst. Die Messwerte sind nach ISO 13696 kalibriert. Die Partikeldetektion aus den TS-Daten ist theoretisch und experimentell untersucht worden. Referenzproben mit definierten Partikeln aus LRC ($\varnothing > 1 \mu\text{m}$) und mit laserinduzierten Defekten ($\varnothing < 500 \text{ nm}$; $\varnothing > 70 \text{ nm}$) wurden hergestellt und messtechnisch untersucht. Die laterale Auflösung des Aufbaus ermöglicht die Detektion von isolierten Partikeln mit einem Abstand von 50 μm . Zur Berechnung der Partikeldichteverteilung wurden mathematische Algorithmen in der Steuersoftware integriert. Durch eine Langzeitstudie konnte die Partikelverteilung anlagenspezifisch untersucht werden.

Der im Rahmen des Vorhabens entwickelte in-situ Partikelmonitor ist modular aufgebaut und genügt den Anforderungen, die durch die spezielle Prozessumgebung der Beschichtungsverfahren gestellt sind. Insbesondere wird die Temperatur des Monitors mit einem angeschlossenen Kühlkreislauf reguliert, und die elektronischen Komponenten sind gegen äußere Störeinflüsse aus dem Betrieb der Quellen abgeschirmt. Durch Einsatz von optischen Schmalbandfiltern konnte der Einfluss des Fremdlichts (Anlagenbeleuchtung, Plasma, etc.) reduziert werden. Nicht zuletzt ist der Monitor mit standardisierten Anschlüssen ausgestattet und kann in den Anlagen frei positioniert werden.

Für die Datenaufnahme und die digitale Datenverarbeitung wurden mehrere Softwaretools entwickelt. Hierbei wurde die Notwendigkeit einer angepassten Terminologie der Datenarchivierung untersucht und die ersten Schritte vorgeschlagen bzw. implementiert. Für die fehlerfreie Zuordnung der Partikeldetektion zu den möglichen Ursachen muss eine genauere Protokollierung der Anlagenaktivitäten vorgenommen werden. Das im Rahmen des Projekts entwickelte Softwaremodul „EventPro“ bietet hierfür die ersten Ansätze.

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die meisten Partikel i.a. beim Einschalten der Ionenquelle, beim Targetwechsel, beim Arbeitsgaseinlass und beim Belüften der Anlage produziert werden. Es wird daher vorgeschlagen, die folgenden weiteren Optimierungsschritte beim Arbeiten mit den Beschichtungsanlagen zu unternehmen:

- Während der Belüftung sollten die Arbeitsgasleitungen gespült werden, um eine nachträgliche Kontamination der Leitungen mit Partikeln zu unterbinden.
- Die Beschleunigungsspannung der Ionenquelle sollte beim Targetwechsel ausgeschaltet werden.
- Die Anlage sollte mit partikelfreien Gasen (N_2 , Luft) belüftet werden.
- Vor jedem Beschichtungsvorgang sollte der Shutter gereinigt werden.

Das vorliegende Messgerät stellt eine sehr gute Ausgangsposition für die weitere Entwicklung der In-situ-Monitorierung von Partikelgenerationsmechanismen in Beschichtungsprozessen für die Optik dar. In einer weiteren Ausbaustufe ist die Empfindlichkeit des Systems weiter zu steigern und eine umfangreiche Datenbasis für moderne Beschichtungsprozesse zu gewinnen.

Es wurde gezeigt, dass die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) grundsätzlich eine besonders geeignete Methode zur Detektion von Defekten auf gesputterten Schichten ist. Diese Schichten können, sofern eine Modellvorstellung, z. B. in Form eines so genannten Ersatzschaltbildes, vorhanden ist, innerhalb weniger Minuten charakterisiert werden. Damit eignet sich diese Methode ex-situ auch zur Qualitätssicherung während Beschichtungskampagnen. Ein besonderer Vorteil ist, dass auch sehr kleine Defekte nachgewiesen werden können, die auch unterhalb der Nachweisgrenze optischer Methoden liegen. Die Methode ist jedoch nur auf leitfähige Substrate beschränkt, und die Leitfähigkeit der Schichten muss niedrig sein, die Schichten also isolierende Eigenschaften aufweisen. Hier wurde z. B. anhand von Nb_2O_5 -Schichten aufgezeigt, die einen vergleichsweise niedrigen Widerstand aufweisen und durch die native Al_2O_3 -Schicht, die während des Sputterprozesses weiterwächst, im Sinne eines elektrischen Widerstandes verdeckt wird. Entsprechend ist die Methode für verschiedene Schichtarten unterschiedlich geeignet. Auch lassen sich nur Defekte, also "Löcher" in den Schichten nachweisen, partikelartige Erhebungen, die auch zu einer Einschränkung der optischen Eigenschaften führen können, können nicht nachgewiesen werden.

Eine besondere Herausforderung bestand darin, einen geeigneten Elektrolyt für die Durchführung der Impedanzmessungen zu finden. Die Methode reagierte sehr empfindlich auf Systeme, in denen die Sputterschichten bzw. das Substrat chemisch beeinflusst werden. Hier waren neben Standard-Elektrolytlösungen auch aprotische Flüssigkeiten und ionische Flüssigkeiten nicht zielführend. Hier traten chemische Reaktionen auf, die die Defektdichte entweder hinsichtlich

einer Schichtauflösung, aber auch hinsichtlich einer Verstopfung der Poren mittels gebildetem Al_2O_3 veränderten. Es hat sich gezeigt, dass für die Anwendbarkeit bei TiO_2 -Schichten auf Al-Substraten ein pH-Wert zwischen 2 und 4 anwendbar ist, bei dem die TiO_2 -Schicht noch stabil ist ($\text{pH}>2$), sich jedoch kein Al_2O_3 bildet ($\text{pH}>4$), welches Defekte in der Sputterschicht verschließen kann.

4 Ausblick

Im Rahmen des Vorhabens konnten wesentliche Fortschritte in der ex- und in-situ Untersuchung von Partikeln sowie in der Vermeidung von Partikelbildung in Beschichtungsprozessen erreicht werden. Die Projektergebnisse haben allerdings auch eine Reihe von weiteren Fragestellungen aufgeworfen, wie:

- Wie und wo entsteht ein Partikel genau? Bisherige Untersuchungen mussten sich auf qualitative Aussagen zur Frage beschränken, wie Partikel entstehen und auch wohin sie sich bewegen. Weitergehende analytische in-situ Untersuchungen könnten zur Detektion und Kontrolle von Partikeln im Beschichtungsprozess eingesetzt werden. Auch Plasmasimulationen sollten quantitative Aussagen über die Entstehung und Bewegung von Mikroteilchen ermöglichen. Dies würde die Basis schaffen, durch zusätzliche Maßnahmen auch aktiv die Bewegung der Partikel in Plasmen zu beeinflussen, so dass diese nicht auf die Schicht treffen.
- Von zunehmender Bedeutung ist die Untersuchung besonders kleiner Partikel (mit $d < 3 \mu\text{m}$). Hierbei könnten auch Untersuchungen zu verbesserten Magnetron-Designs und Kathodensystemen vorgenommen werden. Auch müsste die Messtechnik dabei weiterentwickelt werden.
- Eine große Bedeutung nicht nur für die Schichtqualität, sondern auch für die Partikelbildung hat das Targetmaterial, wie auch die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben. Weitergehende Untersuchungen sollten auch die Zusammenhänge zwischen Targetzustand und Partikeleintrag tiefer beleuchten.

5 Literatur

- [BBM] M. Lappschies, H. Ehlers, T. Gross, D. Ristau, *Broadband optical monitoring for the deposition of complex coatings*; SPIE Vol. 5250, S. 637-645, 2003.
- [Bruce1994] Bruce T. Draine, Piotr J. Flatau, *Discrete-dipole approximation for scattering calculations*, J. Opt. Soc. Am. A., Vol. 11, S. 1491-1499, 1994.
- [Bohren83] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, New York, John Wiley (Wiley-VCH), 1998.
- [Goreea99] D. Samsonov, J. Goree, *Particle growth in a sputtering discharge*, J. Vac. Sci. Technol. A 17(5), S. 2835-2840, 1999.
- [Hahn] David W. Hahn, *Light Scattering Theory*, <http://plaza.ufl.edu/dwhahn/>, 2009.
- [Jeppe07] J. R. Frisvad, N. J. Christensen, H. W. Jensen, *Computing the scattering properties of participating media using Lorenz-Mie theory*, ACM Transaction on Graphics, Vol. 26, Nr. 3, 2007.
- [Ham] Hamamatsu, Datasheet: Si Photodiode S2387 series, 2010
- [Jones, 1995] S. A. M. Al-Chalabi, A. R. Jones, *Light scattering by irregular particles in the Rayleigh-Gans-Debye approximation*, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 28(7), S. 1304-1308, 1995.
- [K05] J. Koch, F. Korte, C. Fallnich, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, *Direct-write subwavelength structuring with femtosecond laser pulses*, Opt. Eng., Vol. 44(5), 2005.
- [Labsphere] Labsphere, *Diffuse Reflectance Targets*, Datasheet of Spectralon, <http://www.labsphere.com/>, 2010.
- [Lee08] H. Suzuki, I. S. Lee, *Calculation of the Mie scattering field inside and outside a coated spherical particle*, Int. J. Phys. Sci., Vol. 3(1), S. 38-41, 2008.
- [Liou77] K.-N. Liou, *A Complementary Theory of Light Scattering by Homogenous Spheres*, Appl. Math. Comp., Vol. 3(4), S. 331-358, 1977.
- [Nussenzweig80] H. M. Nussenzweig, W. J. Wiscombe, *Efficiency Factors in Mie Scattering*, Phys. Rev. Lett., Vol. 45(18), S. 1490-1494, 1980.
- [OSI] OSI Optoelectronics, Datasheet: Si Avalanche Photodiodes. <http://www.osioptoelectronics.com>, 2010.
- [Schmidt01] O. Schmidt, *Betrachtung von chemischen Reaktionen und mesoskopischen Strukturen auf Oberflächen mittels spektroskopischer Photoelektronenmikroskopie*, Dissertation, Mainz, 2000.

[Spektrum] M. Dieckmann, "SPEKTRUM - Designsoftware", Laser Zentrum Hannover e.V., 2010.

[Wiscombe79] W. J. Wiscombe, *Mie Scattering Calculations: Advances in Technique and Fast, Vector-Speed Computer Codes*, NCAR Technical Note NCAR/TN-140+STR (National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colo. 80307, 1979).

[Wiscombe80] W. J. Wiscombe, *Improved Mie scattering algorithms*, Appl. Opt., Vol. 19(9), S. 1505-1509, 1980.