

Inkohärente Lichtquellen

Nanoamorphe Kohlenstoffschichten für Infrarotstrahler

Grigory Kirpilenko, Vitaly Dmitriev, Patinor Coatings Limited, Moskau, Russland
Terje Skotheim, Intex, Tucson, Arizona, USA
Per Øhlckers, Vestfold University College, Borre, Norwegen
Johannes Kunsch, Laser Components GmbH, Olching

Vorgestellt werden zwei Versionen diamantartiger Kohlenstoffschichten: Zum einen wird kurz auf eine spezielle ultraharte diamantartige Schicht eingegangen, die vor allem zum Schutz von Oberflächen geeignet ist. Ausführlicher werden nanoamorphe Kohlenstoffschichten vorgestellt (NAC), deren Leitfähigkeit durch Metallzugabe über 14 Dekaden variiert werden kann. Auf Basis dieser NAC-Schichten wurden schnelle thermische Emitter mit einer Spitztemperatur von 750°C in MEMS-Technik realisiert.

Diamantartige Kohlenstoffschichten (DLC) sind seit 1970 bekannt. In diesem Jahr reichten S. Aisenberg und R. Chabot ihren Bericht [1] zur Veröffentlichung ein und stellten fest, dass die abgeschiedenen Kohlenstoffschichten folgende Ähnlichkeiten mit Diamant aufwiesen:

- (1) Transparenz
- (2) Brechungsindex größer als 2,0
- (3) hoch isolierend
- (4) in der Lage, Glas zu ritzen
- (5) langzeitbeständig gegenüber Flusssäure
- (6) zumindest teilweise kristallin mit einer Gitterkonstante ähnlich der von Diamant, gemessen durch Röntgenbeugung
- (7) Dielektrizitätskonstante zwischen 8 und 14 (Diamant: 16,5)

Die Synthese ist über verschiedene chemische Verfahren, physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) und kombinierte Prozesse möglich, wobei das Material als amorphe Kohlenstoffschicht abgeschieden wird (**Bild 1**).

Ein direktes Analogon zu DLC-Schichten gibt es in der Natur nicht, allerdings weist die natürlich vorkommende polykristalline Variante des Diamants, der sogenannte Carbonado, einige Ähnlichkeiten auf. Gemäß [3] kann man solche Schichten auch als organische Keramiken begreifen, also ähnlich zu Zähnen und Muschelschalen in der Natur.

1 Eigenschaften von DLC-Dünnschichten

Diamantartige Kohlenstoffschichten zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus, auf denen ihre vielen Anwendungsmöglichkeiten basieren:

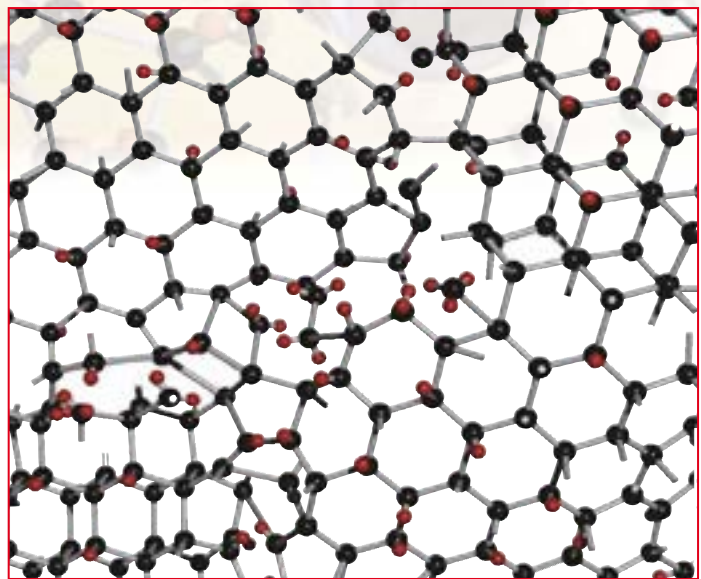


Bild 1: Atomarer Aufbau einer amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht (a-C:H)
(Bild: Fraunhofer IST [2])

- Außergewöhnlich hohe Steifigkeit, der Elastizitätsmodul ist ca. 8fach höher im Vergleich zu Silizium und ca. 7fach höher im Vergleich zu Stahl
- Kratz- und Verschleißfestigkeit liegen nahe bei den Parametern von Diamant
- Hohe thermische Leitfähigkeit
- Hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit
- Hervorragende chemische und Korrosionsbeständigkeit
- Biokompatibilität

Einsatzbeispiele sind Schutzschichten auf mechanisch extrem beanspruchten Maschinenelementen, Kugellager mit verminderter Reibung, Umformwerkzeuge mit Antihafteffekt oder biologische Anwendungen in der Medizintechnik. Wenn es gelingt, die vorteilhaften physikalischen Eigenschaften mit existierenden Massenfertigungstechniken der Silizium-Mikromechanik zu verbinden, können weitere neuartige Bauteile entstehen. Eine innovative

Inkohärente Lichtquellen



Bild 2: Infrarotstrahler der Bauserie MIRL in MEMS-Mischtechnologie. Die Aufnahme entstand bei laufendem Betrieb. Der Chip ist in ein TO-Gehäuse mit zusätzlichem Reflektor integriert

Anwendung dieser Mischtechnologie ist in **Bild 2** dargestellt: ein schnell modulierbarer Infrarot-Strahler. In Abschnitt 3 wird auf dieses Beispiel näher eingegangen.

2 Fertigungsprozesse

2.1 Herstellung amorpher Kohlenstoffschichten

Die Herstellung ultraharter amorpher Kohlenstoffschichten erfolgt mittels einer gepulsten Bogenionenquelle (PCA, Pulsed Cathodic Arc). Das resultierende Material, auch tetraedischer amorpher Kohlenstoff (ta-C) genannt, ist ein typisches DLC-Material und besteht neben einer Spur Wasserstoff im Wesentlichen aus reinem Kohlenstoff, der zu $\approx 90\%$ in sp^3 -Konformation vorliegt. Die ta-C-Schichten sind mit 70–80 GPa fast so hart wie kristalliner Diamant.

Der Prozess kann skaliert werden, so dass sich prinzipiell jede Substratgröße mit einer hohen Aufdampftrate beschichten lässt. Der gut reproduzierbare Prozess ist flexibel; mehrere unabhängige Ionenquellen kön-

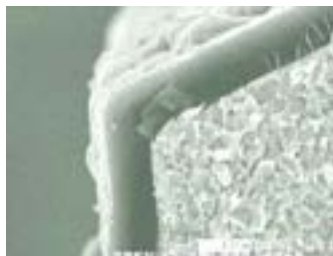


Bild 3: Mikroskopische Aufnahme einer 3 µm dicken ta-C-Schicht auf gesintertem Wolframkarbid

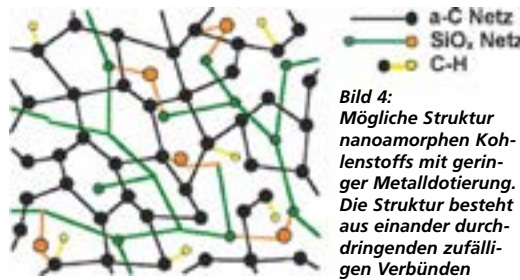


Bild 4: Mögliche Struktur nanoamorpher Kohlenstoffs mit geringer Metalldotierung. Die Struktur besteht aus einander durchdringenden zufälligen Verbänden

nen in beliebiger Ausrichtung hinzugefügt werden. **Bild 3** zeigt ein Beispiel einer ta-C-Dünnschicht.

2.2 Herstellung nanoamorpher Kohlenstoffschichten

Schichten aus nanoamorphem Kohlenstoff (NAC, (a-C:H):Si:O:metal, eine typische Struktur ist in **Bild 4** dargestellt) repräsentieren eine besondere Form der DLC-Schichten. Sie wurde von V. Dorfman [3]

wie folgt beschrieben: „Die Struktur dieser Schichten besteht aus zufälligen Netzen von Kohlenstoff und Silizium auf atomarer Ebene. Die Kohlenstoffstruktur ist durch Wasserstoff stabilisiert und die Siliziumstruktur durch Sauerstoff. Die gegenseitige Stabilisierung dieser ineinander greifenden Filamente und die gemeinsame zufällige Netzstruktur verhindern die Bildung von Graphit bei hohen Temperaturen. (...) Solche selbststabilisierenden amorphen C-Si-Strukturen bilden eine ideale Matrix für die Einlagerung von Metallen.“

NAC-Schichten werden durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD, chemical vapor deposition) hergestellt, während das Metalladditiv simultan gesputtert wird. Im Fall von Molybdän erfolgt die Dotierung z.B. durch Magnetronsputtern von MoSi₂ in einer Argon-Atmosphäre. Chemisch betrachtet ist NAC eine Mischung aus amorphem Kohlenstoff, SiO_x und gegebenenfalls einem Metallzusatz.

Bild 5 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Anlage. Als plasmabildende

Substanz wird ein Polysiloxan verwendet, so z.B. PPMS (Polyphenylmethylsiloxan). Das Plasmatron besteht aus einer Wolfram-Thermokathode, einem porösen keramischen Verdampfer und einem Polysiloxan-Zuführsystem. Die Ionenausbeute

wird durch ein zusätzliches inhomogenes Magnetfeld erhöht. Typische Parameter sind ein Druck von 5×10^{-2} Pa, ein Magnetronstrom von 2 A und ein Plasmatron-Entladungsstrom von 6 A. Der Wafer wurde mit einer Spannung von 500–1000 V bei 1,76 MHz beaufschlagt [4].

Viele Eigenschaften der NAC-Schichten sind ähnlich zu denen üblicher DLC-Schichten, in einigen Parametern werden aber deren Werte deutlich übertraffen:

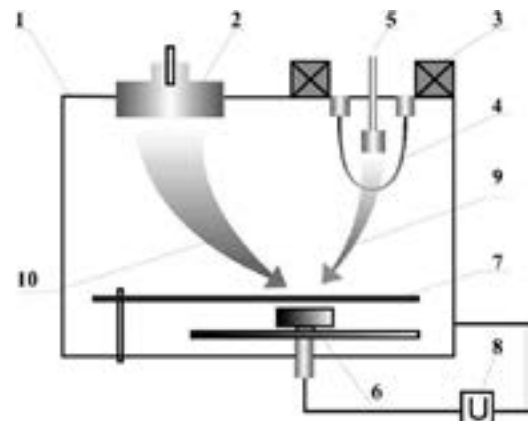


Bild 5: Schematischer Aufbau zur Herstellung von NAC-Schichten: (1) Vakuumkammer, (2) Magnetron, (3) Elektromagnet, (4) geheizte Wolframkathode, (5) Injektor für Polysiloxan, (6) Substrathalter, (7) Schalter, (8) Hochfrequenz-Spannungsversorgung, (9) Kohlenstoff-Silizium-Massenstrom, (10) Metallmassenstrom

- (1) Die Leitfähigkeit von NAC kann von dielektrisch bis metallisch durch Dotierung mit Metallen über 14 Dekaden geändert werden kann (**Bild 6**).
- (2) NAC ist thermisch stabiler als reines DLC, das sich bei ca. 350°C in Graphit umwandelt, während NAC auch bei 750°C noch stabil ist.
- (3) Niedrige innere Spannungen, < 0,1 GPa bei NAC im Gegensatz zu 1–7 GPa bei DLC, in der Konsequenz können NAC-Schichten auch bis zu 10 µm Dicke hergestellt werden.

Inkohärente Lichtquellen

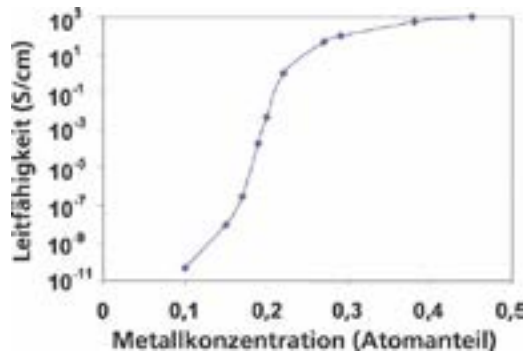


Bild 6: Leitfähigkeit einer NAC-Schicht in Abhängigkeit vom Wolframanteil

Ein Einsatz als freitragende Membran ist somit möglich und die Strukturierung kann mittels Ionenstrahlätzen erfolgen.

3 Anwendungsbeispiel: Thermische Infrarotemitter auf NAC-Basis

Die Verarbeitung von NAC-Schichten ist mit den meisten Prozessschritten der Silizium-Halbleiterindustrie kompatibel, bei denen die Temperatur 500°C (oder kurzzeitig auch 800°C) nicht übersteigt. Ein auf diesen Schichten beruhender Infrarotstrahler ist seit 2005 auf dem Markt und mittlerweile großserienreif [5,6]. Elektrisch gesehen ist der Emittor ein Widerstand mit minimierter Temperaturabhängigkeit (**Bild 7**).

Der Aufbau besteht aus einer frei hängenden NAC-Membran, die auf einem Siliziumträger aufgebracht ist (**Bild 8**). Die Chipgröße beträgt 3,7 x 3,7 mm², die aktive Fläche 1,7 x 1,7 mm². Die Aufwärmzeit ist kürzer als 30 ms, die Abkühlzeit liegt unterhalb von 5 ms. Der Strahler kann mit einer Wiederholrate von 10 Hz von Raumtemperatur auf 750°C aufgeheizt werden, die typische Lebensdauer erreicht in diesem Fall 10 000 Stunden (**Bild 9**). Der Betrieb bei niedrigerer Spitztemperatur erhöht die Lebensdauer des Strahlers, während der Einsatz von Schutzgas im Gegensatz zum offenen Betrieb keinen Einfluss auf die Lebensdauer hat. Die elektrische Leistungsaufnahme ist typisch 900 mW, davon werden derzeit ca. 10% in optische Strahlung umgewandelt. Der Rest wird über Wärmeleitung und Konvektion abgeführt.

4 Ausblick

Kurzfristig wird an der Erhöhung der optischen Leistung gearbeitet. Hierzu werden zwei Wege beschritten: Zum einen wird an der Vergrößerung des aktiven Bereichs gearbeitet, der auch tatsächlich die Spitztemperatur erreicht (der sogenannte hot spot). Hiermit ist kurzfristig eine Leistungssteigerung um ca. 25% zu erwarten. Zum anderen kann die optische Ausgangsleistung durch eine weitere Verbesserung der thermischen Stabilität erhöht werden, hier ist aber eher mittelfristig mit Fortschritten zu rechnen.

Mit den NAC-Schichten in der derzeitigen Form ist ein nahezu grauer thermischer Strahler mit einer Emissivität von 0,8 realisiert, d.h. die Abstrahlung ist spektral breit-

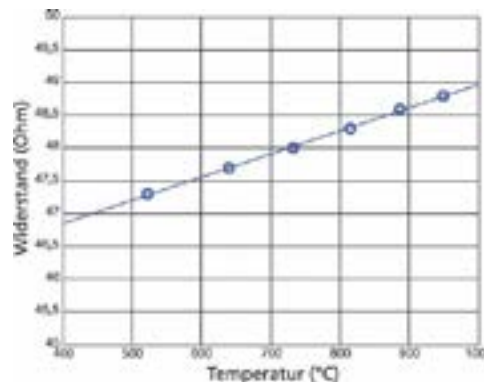


Bild 7: Typische Temperaturabhängigkeit des Widerstands

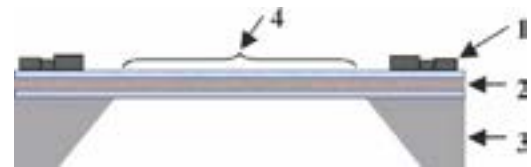


Bild 8: Querschnitt des Strahler-Chips: (1) Bond-Insel, (2) NAC-Mehrschichtmembran, (3) Siliziumträger, (4) strahlende Fläche

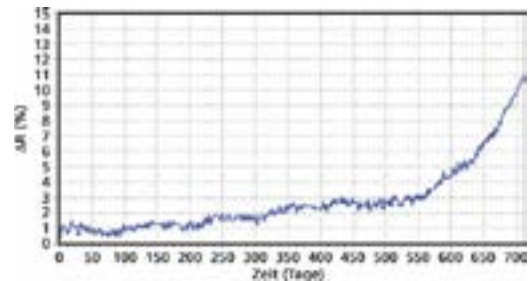


Bild 9: Lebensdauerermessung eines MIRL-IR-Strahlers (750°C, 10 Hz, Tastgrad 50%, offenes Gehäuse). Das Ende der Lebensdauer wird als 10%ige Widerstandsänderung definiert und im konkreten Fall nach 704 Tagen erreicht

bandig. Seit den 80er Jahren ist bekannt, dass durch das Einbringen von Gitterstrukturen in Materialien eine sogenannte kohärente thermische Emission erfolgen kann; eine aktuellere Beschreibung hierzu bietet [7]. Im Rahmen der Grundlagenforschung laufen Arbeiten, um die spektrale Emissivität von NAC-Schichten durch Variation der Strukturgröße unter Nutzung plasmonischer Effekte zu beeinflussen (**Bild 10**). So wirken Gitterstrukturen definierter Größe, die sich z.B. mit einem Rastersondenmikroskop gezielt einbringen lassen, wie eine thermische Antenne. Dabei kommt es zu einem Umordnungsprozess mit mehr längerreichweitigen Kohlenstoffclustern mit sp³-Bindung [8].

In Ergänzung zu den beschriebenen Infrarotstrahlern wird auch die Entwicklung von Infrarotdetektoren vorangetrieben. **Bild 11** zeigt ein Thermopile basierend auf dem Materialsystem NAC-Au. Die elektrooptischen Daten einer Testcharge erwiesen sich als vergleichbar mit Daten kommerzieller poly:Si-Au-Thermopiles. Der eigentliche Fortschritt für den Anwender soll neben der Schnelligkeit in der Robustheit des Bauelementes liegen. Offene Detektorprototypen haben eine Lagerung an Luft

Inkohärente Lichtquellen

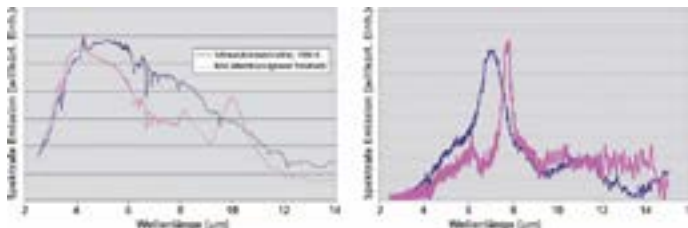


Bild 10: a) Spektral breite Emission eines Schwarzkörperstrahlers (blau) und einer NAC-Membran („grauer Strahler“, rote Kurve); b) Spektrale thermische Abstrahlung zweier Proben einer NAC-Schicht mit modifizierter Korngröße. Das dadurch eingebrachte Gitter wirkt wie eine thermische Antenne mit einer relativ schmalbandigen Abstrahlung im Bereich 6-8 μm

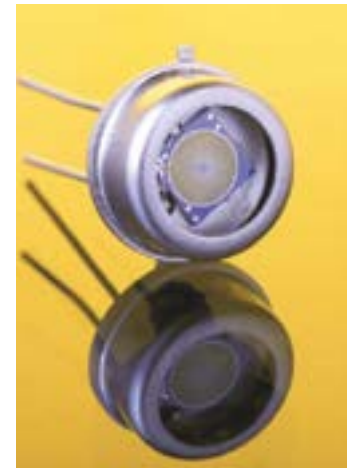


Bild 11: IR-Detektor (Thermopile) auf NAC-Au-Basis mit aktiver Fläche 0,36 mm², Widerstand 37 kOhm, Empfindlichkeit 68 V/W bei 2,5 Hz, die Abfalldauer des Signals auf 50% beträgt 13 ms bei Pulsdauer 80 ms

bei 250°C für vier Stunden unbeschadet überstanden. Damit sind z.B. sterilisierbare Infrarot-CO₂-Sensoren möglich. Daten zur maximal zulässigen Leistungsdichte unter (Laser-) Bestrahlung liegen noch nicht vor.

Ansprechpartner:



Grigory G. Kirpilenko



Vitaly K. Dmitriev

Patinor Coatings Ltd.
Office 221, NIIMV
Zelenograd
Moskau 124460
Russland
Tel. +7/495/5328336
Fax +7/495/5360911
eMail: g_mirl_17@mail.compnet.ru
Internet: www.patinor.msk.ru

Per Øhlckers
Vestfold University
College
Raveien 197
3184 Borre
Norwegen
Tel. +47/95903989
Fax +47733031103
eMail: per.ohlckers@fys.uio.no
Internet: www.hive.no/engelsk

Terje A. Skotheim
President
International Technology
Exchange Inc (Intex)
7080 N. Cathedral Rock Pl.
Tucson, Arizona 85718
USA
Tel./Fax +1/520/9553482
eMail: terje.skotheim@gmail.com



Johannes Kunsch
Gruppenleiter IR-Komponenten und Optische Filter
Laser Components GmbH
Werner-von-Siemens-Str. 15
D-82140 Olching
Tel. 08142/2864-28
Fax 08142/2864-11
eMail: j.kunsch@lasercomponents.com
Internet: www.lasercomponents.com



Literaturhinweise:

- [1] S. Aisenberg, R. Chabot, *Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon*, J. Appl. Phys., 42, 2953f (1971)
- [2] www.kohlenstoffschichten.de
- [3] V.F. Dorfman, *Diamond-like nanocomposites (DLN)*, Thin Solid Films, 212, 267-273 (1992)
- [4] V.K. Dmitriev, V.N. Inkin, G.G. Kirpilenko, B.G. Potapov, E.A. Ilychev, E.Y. Shelukhin, *Thermostable resistors based on diamond-like carbon films deposited by CVD method*, Diamond & Related Materials, 10 (3), 1007-1010 (2001)
- [5] P. Ohlckers, T. Skotheim, V.K. Dmitriev, G.G. Kirpilenko, *Advantages and Limitations of Diamond-Like Carbon as a MEMS Thin Film Material*, NSTI Nanotech 2008, Boston, Massachusetts, USA, June 1-5, 2008
- [6] T.S. Skotheim, G.G. Kirpilenko, V.K. Dmitriev, P. Ohlckers, J. Kunsch, *Nanoamorphous Carbon Miniature Thermal Infrared Source*, VDI Berichte Nr. 2047, 161-172
- [7] F. Marquier, C. Arnold, M. Laroche, J.J. Greffet, Y. Chen, *Degree of polarization of thermal light emitted by gratings supporting surface waves*, Optics Express 2008, Vol. 16, 5305-5313
- [8] G.G. Kirpilenko, V.D. Frolov, E.V. Zavedeev, S.M. Pimenov, V.I. Konov, E.Y. Shelukhin, E.N. Loubnin, *Synthesis, characterization and nanostructuring of (a-C:H)Si and (a-C:H)Si:metal films*, Diamond & Related Materials, 15 (4), 1147-1150 (2006)

www.photonik.de ▶ Webcode 6002