

Oskari Qvick

HIPIMS-PINNOITUSTEKNIIKAN KÄYTTÖ OHUTKALVOJEN VALMISTAMISESSA

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö

TIIVISTELMÄ

Oskari Qvick: HIPIMS-pinnoitustekniikan käyttö ohutkalvojen valmistamisessa
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikka
Kesäkuu, 2021

Tässä työssä käsitellään HIPIMS-pinnoitustekniikan toimintaperiaatetta ja sillä tehtyjen pinnoitteiden rakennetta sekä yleisimpiä käyttökohteita. Työ on jaettu kolmeen osaan. Ensimmäisessä osassa käsitellään HIPIMS-pinnoitustekniikkaa edeltäviä pinnoitustekniikoita kuten perinteinen sputterointi ja magnetronisputterointi. HIPIMS-pinnoitustekniikkaa voidaan pitää edellä mainituista kehitettynä erikoismenetelmänä. Toisessa osassa käsitellään tarkemmin HIPIMS-pinnoitustekniikan toimintaa sekä sen tärkeimpiä parametreja ja miten nämä parametrit vaikuttavat pinnoitusprosessiin ja lopulliseen pinnoituslaatuun. Viimeisessä osassa käsitellään HIPIMS-pinnoitteiden rakennetta ja tyypillisimpiä käyttökohteita, sekä menetelmän käyttöönottoa teollisuudessa.

HIPIMS-pinnoitustekniikka on magnetronisputteroinnin erikoismenetelmä, joka kehitettiin 1990-luvulla. HIPIMS eroaa magnetronisputteroinnista siten, että sähkövirta ja jännite tuodaan prosessiin hyvin lyhyissä pulsseissa. Tämän avulla saavutetaan huomattavasti tiheämpi plasma magnetronisputterointiin verrattuna. Tiheämmän plasman avulla pystytään saavuttamaan korkeampi ionisaatioaste prosessissa, joka mahdollistaa pinnoitteiden laajemman muokattavuuden, sekä paremman laadun, kuten pinnoitteiden paremman tiiveyden ja kulumiskestävyyden.

HIPIMS-pinnoitustekniikan käyttö teollisuudessa on ollut pitkään vähäistä, mutta muutaman viime vuoden aikana laitevalmistajat ovat alkaneet tarjota valmiita HIPIMS-pinnoituslaitteistoja. Laboratorio-olosuhteissa HIPIMS on osoittautunut erinomaiseksi pinnoitustekniikaksi, mutta siirtyminen laboratorio-olosuhteista teollisuuden tarpeisiin on ollut haastavaa. Tämä johtuu pitkälti siitä, että HIPIMS-tekniikka on hyvin monimutkainen prosessin ja laitteiston osalta. Parametrien pienikin muutos voi vaikuttaa huomattavasti prosessin kulkuun ja laatuun. HIPIMS-pinnoitustekniikka on kuitenkin jo käytetty erilaisten kovapinnoitteiden valmistamiseen, joka on myös yksi suurimmista magnetronisputteroinnin käyttökohteista. Tämän lisäksi esimerkiksi hiilipinnoitteilla on pystytty saavuttamaan parempia ominaisuuksia HIPIMS-tekniikalla. Vaikka HIPIMS-tekniikan käyttö on vielä ollut teollisuudessa vähäistä, niin tekniikan käyttö on yleistymässä ja todennäköisesti käyttö nousee entisestään tulevaisuudessa.

Avainsanat: HIPIMS, magnetronisputterointi, PVD, ohutkalvo, pinnoite

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2 SPUTTEROINTI	2
2.1 Tavanomainen magnetronsputterointi	5
2.2 Epätasapainoinen magnetronsputterointi	8
3. HIPIMS-SPUTTEROINTIMENETELMÄ	10
4. HIPIMS TEKNIKALLA VALMISTETUT PINNOITEET	16
4.1 Pinnoitteiden rakenne	16
4.2 Pinnoitteiden ominaisuudet, materiaalit ja käyttökohteet	19
4. YHTEENVETO	22
LÄHTEET	23

LYHENTEET JA MERKINNÄT

CrN	Krominitridi
CVD	engl. Chemical vapour deposition, kemiallinen kaasufaasipinnoitus
DLC	engl. Diamond-like carbon, timanttomainen hiili
IBAD	engl. Ion beam-assisted deposition, ionisuihkuavusteinen pinnoitus
HIPIMS	engl. High-power impulse magnetron sputtering
PVD	engl. Physical vapour deposition, fysikaalinen kaasufaasipinnoitus
TiCN	Titaanikarbonnitridi
TiN	Titaaninitridi
TEM	läpivalaisuelektronimikroskooppi

1. JOHDANTO

Pinnoitteet ovat hyvin tärkeä osa nykyajan teollisuutta. Pinnoitteita käytetään parantamaan tuotteen ominaisuuksia, ulkonäköä ja suorituskykyä. Ohutkalvopinnoitteet tarkoittavat pinnoitteita, joiden paksuudet vaihtelevat muutamista nanometreistä useisiin mikrometreihin. Ohutkalvopinnoitteita käytetään muun muassa elektronisissa puolijohde laitteissa, optisissa käyttökohteissa, kuten heijastuksen vähentämiseen, sekä työkalujen pinnoittamiseen. Keskityn kuitenkin tässä työssä HIPIMS-menetelmään ja sillä valmistettuihin pinnoitteisiin ja niiden ominaisuuksiin.

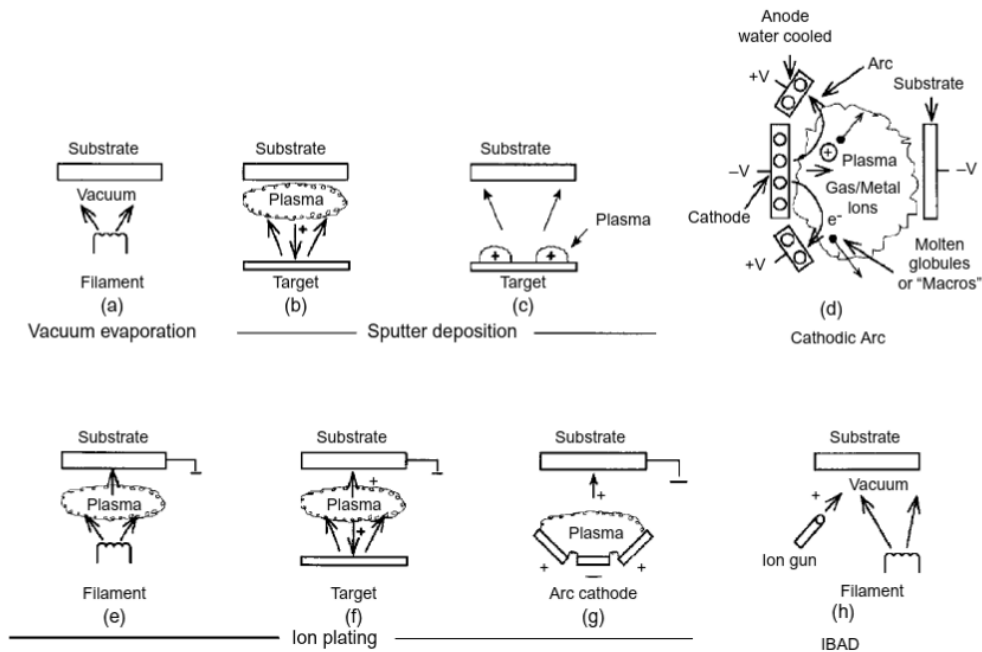
Ohutkalvo-pinnoitteita voidaan valmistaa hyvin monella eri tavalla. Tyypillisemmät menetelmät ovat CVD- ja PVD- pinnoitusmenetelmät. CVD-menetelmässä (chemical vapour deposition) eli kemiallisessa kaasufaasipinnoituksessa ohutkalvo valmistetaan korkeassa lämpötilassa ja pinnoitettava aine muodostetaan suoraan kaasumaisista lähtöaineista kemiallisen reaktion kautta kiinteäksi pinnoitteeksi. Tämä eroaa PVD-menetelmästä (physical vapour deposition) eli fysikaalisesta kaasufaasipinnoituksesta, joka on matalan lämpötilan prosessi, missä pinnoitettava aine kondensoituu substraatin pinnalle. PVD-menetelmiä on lukuisia erilaisia, joita käsittelen myöhemmin lyhyesti. Tärkeimpänä työni osalta on magnetronisputterointi-menetelmä. Sputterointi PVD-menetelmänä perustuu pinnoitteen muodostavan lähdemateriaalien eli kohtion (engl. target) pommittamiseen energgeettisillä Ar-jalokaasuioneilla. Tämän pommituksen seurauksen kasvatusmateriaali irtoaa pääosin atomeina, joka kulkee substraatin pintaan. Pelkän sputterointiprosessin heikkoutena on alhainen pinnoitusnopeus. Tämän takia pinnoitteen kasvunopeutta saatiin nostettua merkittävästi kehittämällä ns. magneettisesti tehostettu sputterointiprosessi eli magnetronisputterointi. Magnetronisputterointia kehitettiin edelleen nostamalla energia tiheys todella korkeaksi, ja käyttämällä sitä kymmenien mikrosekuntien pulsseissa. Tätä tekniikkaa kutsutaan HIPIMS-pinnoitustekniikaksi (High-power impulse magnetron sputtering), johon keskityn eniten työssäni. HIPIMS- pinnoitustekniikka mahdollistaa tiiviimpien ohutkalvojen valmistamisen, jolloin pinnoitteen kovuus nousee entisestään ja kulumiskestävyys kasvaa, joka on usein toivottua ohutkalvopinnoitteille. [10,11,16]

Työni tarkoituksena on vastata siihen, kuinka ohutkalvopinnoitteita valmistetaan ja miten HIPIMS-pinnoitustekniikka on kehittynyt perinteisestä sputterointi menetelmästä. Lisäksi käsittelen tarkemmin HIPIMS-pinnoitustekniikan toimintaa sekä sen käyttökohteita.

2 SPUTTEROINTI

Ohutkalvopinnoitteella tarkoitetaan yleisesti pinnoitetta, jonka paksuus vaihtelee muutamista nanometreistä useisiin mikrometreihin. Ohutkalvopinnoitteita käytetään hyvin laajalti teollisuudessa lukuisissa eri käyttökohteissa. Menetelmiä, joilla ohutkalvoja voidaan valmistaa, on lukuisia, mutta yleisesti ne jakautuvat kahteen kategoriaan, kemikaaliseen ja fysikaaliseen pinnoittamistekniikkaan. En tässä työssä käsittele ollenkaan kemiallista kaasufaasipinnoitustekniikkaa. Sputterointi on yksi fysikaalinen kaasufaasipinnoitustekniikka. PVD-menetelmän toiminta periaate on pinnoitettavan materiaalin irrottaminen yksittäisinä atomeina tai pieninä partikkeleina kohtiosta ja näiden kuljettaminen substraatin pinnalle. PVD-menetelmät eroavat toisistaan, miten pinnoitusaineen irrottaminen suoritetaan tai kuinka pinnoitusmateriaali kuljetetaan substraatin pintaan. PVD-menetelmillä ominaista on kumminkin prosessin matala lämpötila, joka on usein alle 500 °C. [14 s.31]

Alhaalla olevassa kuvassa 1 kuvataan tyypillisimpiä PVD-tekniikoita yksinkertaistetusti. Sputterointi menetelmä (b-d, 1f), jossa kohtiosta irrotetaan partikkeleita pommittamalla sitä energettisillä partikkeleilla. Kaaripurkausmenetelmä (1g), jossa kohtion materiaalia irrotetaan valokaaren avulla. Keskityn tässä osiossa kuitenkin pelkästään sputterointi menetelmään, koska HIPIMS-tekniikka on osa sitä.

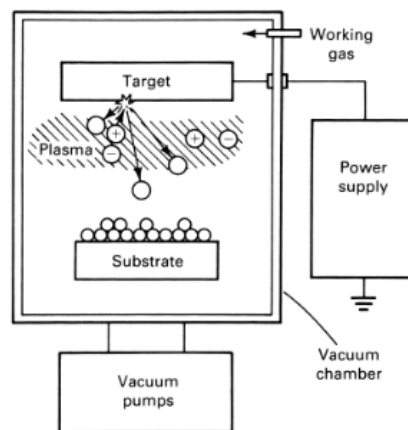


Kuva 1. Tyypillisemmät PVD-pinnoitusmenetelmät, (a) tyhjiö höyrystys, (b ja c) sputterointi-pinnoitus plasman avulla, (d) katodikaaripinnoitus, (e) ionipinnoitus plasma ympäristössä termisellä höyrystys lähteellä, (f) ionipinnoitus sputterointi lähteellä, (g) ionipinnoitus valokaarilähteellä ja (h) ionisuihkuavustettu terminen höyrystys (IBAD) [14]

Sputterointiprosessi perustuu pinnoitemateriaalilähteenä toimivan kohtion pommitukseen jalokaasulla, joka on usein argonia. Argonia käytetään yleensä, koska se on inerttiä, sillä on korkeampi massa muihin jalokaasuihin verrattuna ja se on myös helpompi ionisoida, tämän lisäksi se on edullista ja helposti saatavilla. Argonin korkea massa myös parantaa pinnoitustuottoa, koska korkeampi massa lisää kineettistä energiaa, joka helpottaa atomien irtoamisen kohtiosta [20]. Sputterointiprosessi on matalapaineinen prosessi ja tyypillisesti paine on 1–5 Pascalia. [14, 9 s. 20].

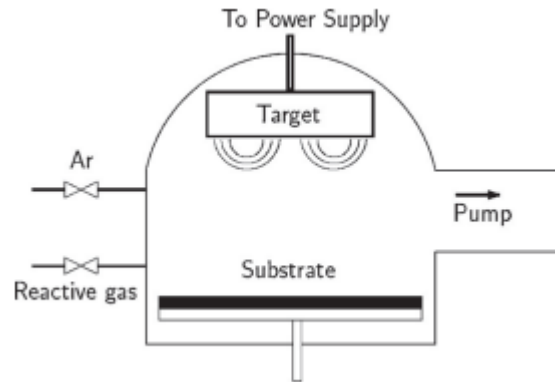
Sputterointiprosessissa ensimmäiseksi kohtio pitää varata negatiiviseksi, jotta se voisi vetää puoleensa positiivisesti varautuneita argonioneja. Tyhjiökammioon tuodaan sitten argonkaasua, joka ionisoidaan sähkökentän avulla ja tätä purkausta ylläpidetään syöttämällä virtaa teholähteestä. Tätä jatkuvaa hehkupurkausta kutsutaan myöskin plasmaksiksi. Argon kaasua pommitetaan kohtion pintaan, jossa argonionit saavat kasvatusmateriaalin sputteroitumaan eli irtoamaan kohtiosta. Kasvatusmateriaalin irrottuaan kohtiosta se kulkeutuu tyhjiössä substraatin pintaan, jossa se lopulta kiinnittyy substraatin pintaan [14,20].

Alhaalla oleva kuva 2 on havainnekuva yksinkertaisesta sputterointiprosessin osista ja mekaniikasta. Sputterointiprosessissa substraattia usein myös jäähdytetään, jotta kohtio ei ylikuumene, eikä valokaaria synny hehkupurkauksen sijaan. Tämän lisäksi mahdollisuus höyrystymiseen pienentyä ja jäähdytys myös estää diffuusiota substraatin pinnassa. Sputterointiprosessissa yleisimmät pinnoitteet ovat korroosion estoon kromi- ja nikkelikromi. Kulumiskestävyyden parantamiseen käytetään titaaninitridiä, karbideja, volframia ja muiden metallien nitridejä. Sputterointiprosessissa pinnoitepaksuus on yleensä 1–10 μm [20].



Kuva 2. Tavanomainen diodi sputterointiprosessi [20]

Sputterointiprosessista voidaan myös tehdä ns. reaktiivinen sputterointi prosessi, jonka yksinkertaistettu prosessi on kuvattu kuvassa 3. Reaktiivisessa sputterointiprosessissa käytetään vähän tai kokonaan jotakin muuta kaasua argonin kanssa. Tyypillisemmät käytettävät reaktiiviset kaasut ovat happi ja typpi. Reaktiivisessa Sputterointiprosessissa kohtiosta irronnut materiaali reagoi reaktiivisen kaasun kanssa, jolloin yhdistepinnoite kasvaa substraatin pinnalle. Esimerkiksi pinnoitteita, joita valmistetaan reaktiivisella sputterointiprosessilla ovat titaaninitridi ja titaanikarbidi. [14 s.366–371,4]



Kuva 3. Tavanomainen reaktiivinen magnetronisputterointiprosessi [9]

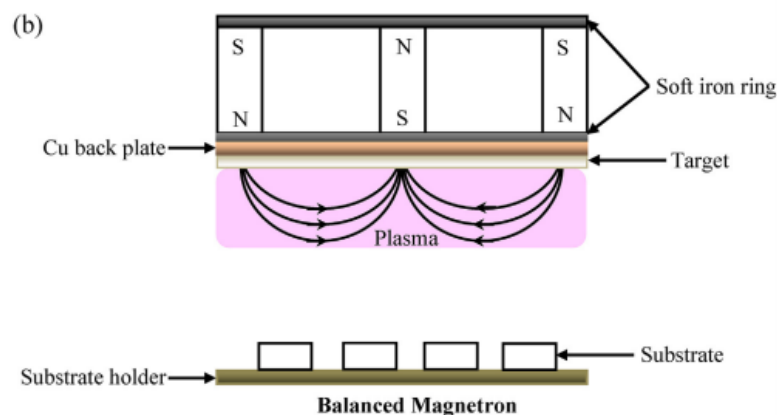
Reaktiivisessa sputterointiprosessissa suurimpana ongelmana on kohtion pinnan reagoiminen reaktiivisen kaasun kanssa, tätä ilmiötä kutsutaan kohtion myrkyttymiseksi. Kohtion myrkyttymisessä sen pintaan muodostuu ohut kerros yhdistettä, jonka pinnoitusnopeus on aina merkittävästi alhaisempi kuin metallisen materiaalin sputteroitumisnopeus. Tätä ongelmaa voidaan vähentää käyttämällä magnetroneja, jota käsittelem seuraavassa kohdassa tarkemmin. [14 s. 366]

2.1 Tavanomainen magnetronisputterointi

Magnetronisputterointi on sputteroinnin erikoismenetelmä, jossa kohtion taakse on asennettu magneetteja, jotka synnyttävät magneettikentän kohtion eteen, ja siten nostavat pinnoitusnopeutta. Syynä on merkittävästi suurempi argonkaasun ionisaatioaste. Magnetronisputterointi esitettiin vaihtoehtona perinteiselle diodi sputteroinnille ensimmäistä kertaa vuonna 1935 Frans Penningin toimesta [17 s.96]. Penning esitti, että sylinterimäisillä magnetroneilla oli mahdollista vähentää pinnoitus kaasun painetta yli 10 kertaisesti, joka paransi huomattavasti pinnoitusnopeutta, koska sputteroituneet atomit pystyvät liikkumaan kohtiolle ilman ylimääräisiä törmäyksiä muihin kaasupartikkeleihin kammiossa. Magnetronisputterointiin on yleistynyt kaksi pääasiallista magnetroni mallia, sylinterimäinen ja, tasomainen malli, jonka keksi Wasa ja Hayakawa vuonna 1967. [17 s. 21, 96–97]

Magnetronityyppien lisäksi on kehitetty kaksi tapaa hyödyntää näitä magnetroneja, jotka ovat tavanomainen- ja hajakenttä magnetronisputterointi. Hajakenttä magnetronisputteroinnista käytetään myös termiä epätasapainoinen magnetronisputterointi, jota käytän tässä työssä. Näiden erona on magneettien napojen eri vahvuudet. Tässä osiossa käsittelem tasapainoista magnetronisputterointia, jota lopputyön ajan käsittelem termillä tavanomainen magnetronisputterointi.

Tavanomaisessa magnetronisputteroinnissa magnetronin kaikki navat ovat saman vahvuisia, joka luo tasaisen ja suljetun magneettikentän magnetronin ylle, kuten kuvassa 4 esitetään. Magnetronisputteroinnin tarkoituksena on luoda vahva magneettikenttä, joka keskittää plasman lähelle kohtiota. Magneettikenttä muuttaa sputteroinnissa syntyvien sekundäärielektronien liikerataa spiraalimaiseksi. Kun sekundäärielektronit ovat läsnä kohtion lähellä, ne törmäävät argonatomien kanssa luoden argonioneja ja lisää sekundäärielektrojen, joka tehostaa ionisaatiota, joka taas lisää sputterointia ja pinnoitusnopeutta. Kun magneettikenttä keskittää sekundäärielektronit lähelle kohtiota ja ionisaationopeus kasvaa, ei pinnoituskammiossa tarvita niin paljoa argon kaasua ylläpitämään ionisaatiota. Tämä mahdollistaa alhaisemman paineen pinnoituskammiossa, joka edelleen kasvattaa pinnoitusnopeutta verrattuna normaaliin sputterointiprosessiin. [17,18,4 s 403–404]



Kuva 4. Tavanomaisen magnetronin rakenne [10]

Tavanomaisen magnetronisputteroinnin suurin vahvuus on se, että se mahdollistaa suuremman virran käytön, joka on suoraan verrannollinen argon ionien määrään prosessissa. Tämän lisäksi magneettikenttä pitää elektronit lähellä kohtiota, jolloin elektronipommitus substraattia kohti on vähäisempi, tämä mahdollistaa pienemmän operaatiolämpötilan, joka soveltuu esimerkiksi polymeerien pinnoittamiseen.

Magnetronin tyypillä on myös vaikutus pinnoitusprosessiin. Kuten aikaisemmin mainitsin, kaksi perusmagnetroni-tyyppiä ovat tasomainen- ja sylinterimäinen, jotka ovat esitetty kuvassa 5 Näistä magnetronityypeistä on lukuisia erikoismenetelmiä, mutta käsittelen lyhyesti kummankin yksinkertaisen systeemin käyttökohteet.

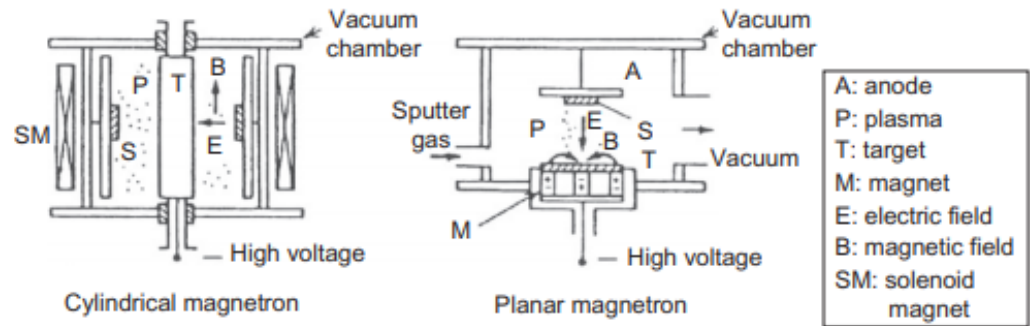


Figure 1.14 Magnetron sputter deposition systems.

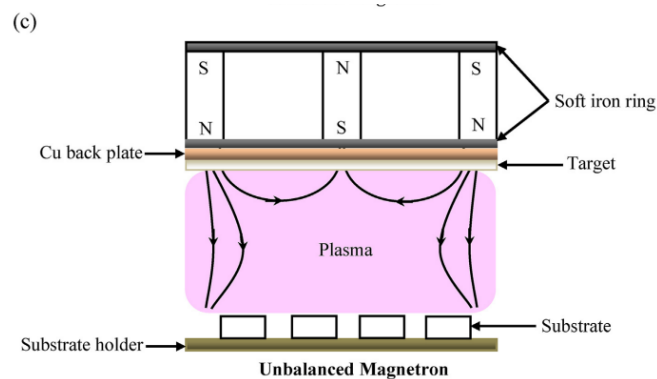
Kuva 5. Magnetroni laitteiston rakenteet, vasemmalla on sylinterimäinen magnetroni rakenne ja oikealla tasomainen magnetroni rakenne [10]

Tasomaisessa magnetronisysteemissä sanansa mukaisesti sekä, magnetroni, että kohtio ovat integroituna yhteen tasomaisesti. Tämä laitteisto on yleisimmin käytetty, koska kohtion valmistaminen tasomaiseksi on huomattavasti halvempaa, kuin sylinterimäinen kohtio. Tasomaisessa magnetronisysteemissä suurimpana ongelmana on kuitenkin magneettikentän muoto ja sen tuottamat ongelmat. Tasomaisessa magnetronissa magneettikenttä alkaa etsaamaan kohtiota kohdissa, missä se on yhdensuuntainen magneettikentän kanssa. Tämä kohtion etsaantuminen johtaa siihen, että sputteroituvat atomit leviävät rengasmaisesti ja siten myös muuttavat pinnoituslaatua. [18,4]

Kohtion etsaantumista voidaan korjata muuttamalla systeemin geometriaa sylinterimäiseksi, jossa pystytään hyödyntämään kohtiota paremmin kuin tasomaisessa systeemissä. Sylinterimäisiä magnetronisysteemejä on lukuisia. Esimerkiksi substraatti voi olla sylinterin keskellä ja ulkokuori magnetroni tai toisinpäin. Sylinterimäisessä magnetronisysteemissä kohtion etsaantumista ei tapahdu, joka parantaa pinnoituslaatua, sekä pinnoitusnopeutta. Laitteiston rakenteen takia myös monimutkaisemmat substraatin muodot ovat mahdollisia, eivätkä tarvitse yhtä paljon muutoksia systeemissä. Myös tasomaisessa magnetronisysteemissä on mahdollista pinnoittaa kolmiulotteisia kappaleita esimerkiksi sijoittamalla substraatin molemmille puolille kohtio. Kuten aikaisemmin mainitsin sylinterimäisen magnetronisysteemin suurin ongelma, on sen hinta. Kohtioiden sekä, magnetronien monimutkaiset geometriat lisäävät niiden valmistus kustannuksia huomattavasti. Tämän takia sylinterimäistä magnetroni laitteistoa ei juurikaan käytetä. [18,4]

2.2 Epätasapainoinen magnetronisputterointi

Kuten aikaisemmin mainitsin, niin epätasapainoinen magnetronisputterointi (engl. unbalanced magnetron sputtering) on menetelmältään hyvin samanlainen tavanomaisen magnetronisputteroinnin kanssa. Epätasapainoisessa magnetronisputteroinnissa magnetronin napojen vahvuutta muokataan siten, että ulkoisten napojen vahvuutta kasvatetaan, jotta prosessissa kehittyvä plasma levittyy enemmän substraattia kohti, kuten kuvassa 6 esitetään. Menetelmästä on arkikielessä käytetty myöskin nimitystä hajakenttä-magnetronisputterointi. Kun plasma levittyy enemmän kohti substraattia, niin korkeat energiset ionit liikkuvat plasman mukana kohti substraattia helpommin, kuin tavanomaisessa magnetronisputteroinnissa. Tämän lisäksi substraattille voidaan luoda negatiivinen jännite, joka saa argonionit pommittamaan myös substraattia, jolloin pinnoitteesta tulee tiiviimpi. [10,21]



Kuva 6. Epätasapainoisen magnetronin rakenne [10]

Epätasapainoisen magnetronisputterointi prosessin yksi suurimmista vahvuuksista on sen luoma tiiviimpi pinnoite, verrattuna tavanomaiseen magnetronisputterointiin. Epätasapainoinen magnetronisputterointi mahdollistaa myös matalamman paineen. Paineen alentuminen entisestään vähentää partikkeleiden ylimääräisiä törmäyksiä kammiossa, joka entisestään parantaa pinnoitusnopeutta sekä laatua. Magnetronisputteroinnissa ominaispiirre on myös se, että pinnoitusnopeus on täysin suhteessa kohtiossa käytettävään virtaan. [21,11]

Tyypillisesti magnetronisputteroinnissa pinnoitetaan metallia tai metalliseoksia, kuten yleisestikin sputterointimenetelmissä. Magnetronisputteroinnin suurin etu normaaliin sputterointi prosessiin on sen saavuttama korkeampi ionisaatioaste, joka lisää pinnoitus-

nopeutta sekä laatua. Seuraavassa kappaleessa käsittelen magnetronisputteroinnin erikoismenetelmää HiPIMS:iä, jossa virta tuodaan magnetroniin pulsseina, edistäen pinnoituslaatua entisestään.

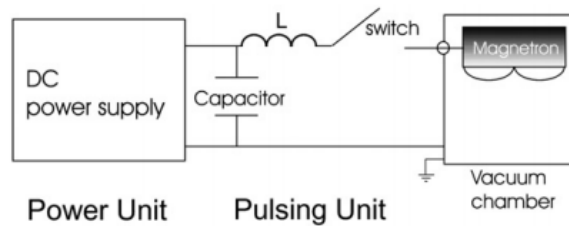
3. HIPIMS-SPUTTEROINTIMENETELMÄ

HIPIMS eli high-power impulse magnetron sputtering on magnetronisputteroinnin erikoismenetelmä, jonka ominaispiirteet ovat korkean tehon muodostaminen kohtiossa lyhyissä pulsseissa. Pulssien kesto on tyypillisesti muutamista mikrosekunneista muutama satoihin mikrosekunteihin. Pulssisuhde on myös hyvin pieni, tyypillisesti alle 10 %, mikä tarkoittaa, että virtaa tuodaan systeemiin alle 10 % ajasta. Tämä korkean tehon muodostaminen lyhyissä pulsseissa luo hyvin korkean kohtion tehotiheyden, joka voi olla useita $kWcm^{-2}$, kun tyypillisesti magnetronisputteroinnissa se on vain muutamia Wcm^{-2} . Tämä johtaa hyvin tiheään plasmaan, joka nostaa muun muassa sputteroituneiden atomien ionisaatioastetta ja helpottaa ionien kuljettamista substraatille, koska ionisoituneet atomit kulkeutuvat helpommin substraatille apujännitettä (bias voltage) käytettäessä. [16]

HIPIMS-teknologia alkoi kehittymään 90-luvulla, kun tutkijat yrittivät löytää ratkaisua magnetronisputteroinnin matalaan ionisaatioasteeseen, joka oli tuolloin alle yhden prosentin. Pieni ionisaatioaste, eli ionisoituneiden partikkeleiden suhde neutraaleihin partikkeleihin, joka hankaloittaa sputteroituneiden atomien siirtymistä substraatille. Tämä johti yleisesti huonompaan pinnoitelaatuun, esimerkiksi huonompaan adheesioon ja huokoisempaan rakenteeseen. 90-luvun puolivälissä suoritettiin useita tutkimuksia, jossa virtaa tuotiin kohtioon pulsseissa. Tämä johti jopa kahden kertaluokan suurempaan keskiarvoiseen kohtion virtaan verrattuna normaaliin magnetronisputterointiin. Vuonna 1999 Kouznetsov et al. julkaisi tutkimuksen [13], jossa he onnistuivat pulsseilla saamaan kokonais ionivuon jopa kaksi kertaluokkaa suuremmaksi ja ionisaatioasteen jopa 70 prosenttiin. Kouznetsovin tutkimuksen jälkeen prosessi nimettiin HPPMS nimellä eli High power pulse magnetron sputtering, mutta myöhemmin prosessille adoptoitiin nimi HIPIMS. [16]

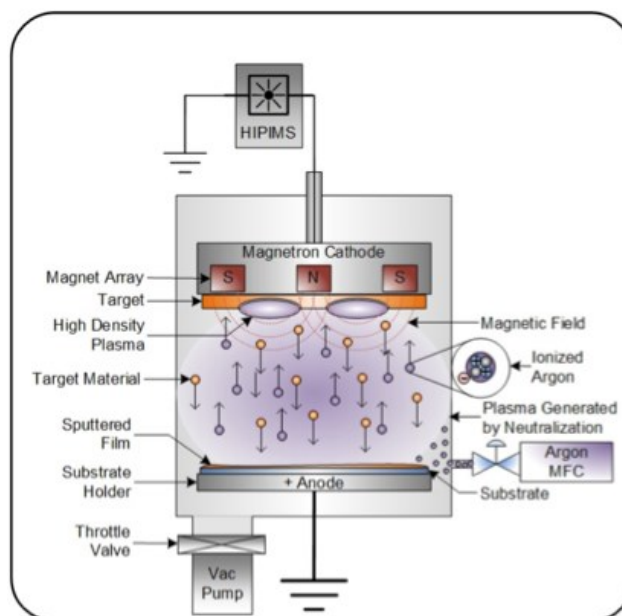
Tyypillinen HIPIMS-systeemin rakenne on hyvin lähellä normaalia magnetroni sputterointi-systeemiä, kuten kuvassa 8 esitetään. Jotta HIPIMS:iin vaadittava korkea tehon tiheys pystytään saavuttamaan, tarvitaan siihen soveltuva virtalähde. HIPIMS:iin vaadittava hetkellinen korkea tehontiheys, mutta samalla pieni keskiarvoinen tehontiheys asettaa tiettyjä vaatimuksia virtalähteelle. Pieni keskiarvoinen tehontiheys tarvitaan, jotta kohtio tai magneetit eivät ylikuumennu prosessin aikana. Kuvassa 7 voidaan nähdä tyypillinen virtalähde järjestely. Tasavirtalähde varaa kondensaattoria pulssien välissä, ja

virta pystytään hyvin nopeasti vapauttamaan magnetroniin kondensaattorin ja katkaisijan avulla. Jännite kondensaattoripankissa vaihtelee sadoista volteista useampiin kilovoltteihin, riippuen prosessista. Pulssien kesto voi vaihdella 5 ja 5000 mikrosekunnin välillä, mutta tyypillisesti 5–500 mikrosekunnin välillä ja pulssien tiheys voi vaihdella kymmenestä hertsistä kymmeneen kilohertsiiin. Eli kaiken kaikkiaan mahdollisuudet virtalähteen parametreissa ovat todella laajat, joka johtaa HIPIMS prosessin tärkeimpään muuttuun eli plasmaan. [16]



Kuva 7. Tyypillinen virtalähde konfiguraatio HIPIMS prosessissa [16]

Plasma parametrit ovat HIPIMS-prosessin tärkein muuttuja. Plasman tärkeimmät ominaismitat ovat varautuneiden elektronien tiheys ja ionisaatioaste. HIPIMS:ssä elektronitiheys voi olla $10^{14}m^{-3}$ ja $10^{20}m^{-3}$ välillä, kun taas normaalissa magnetronsputteroinnissa maksimi arvo on $10^{16}m^{-3}$. Ionisaatioaste on huomattavasti korkeampi HIPIMS-prosessissa, kuten aikaisemmin kävi ilmi. Plasma parametrina HIPIMS-prosessissa on kaikenkattava ja käytännössä kaikki mahdolliset muutettavat parametrit vaikuttavat plasman ominaisuuksiin ja siten pinnoitusnopeuteen sekä laatuun. [16]



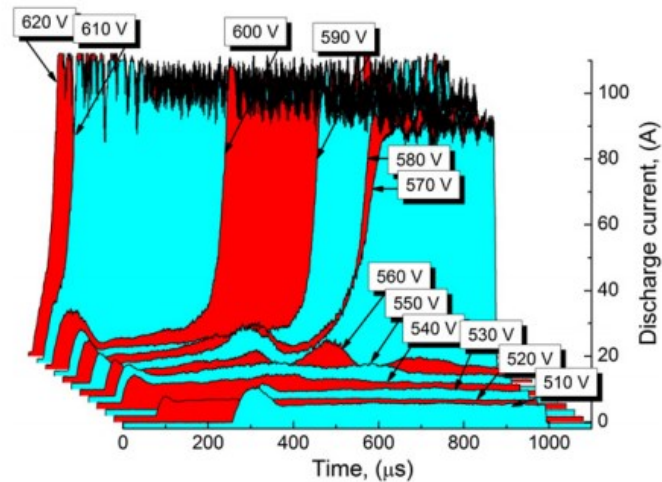
Kuva 8. Yksinkertaistettu HIPIMS laitteen toiminta [23]

Hyvin tärkeä parametri HIPIMS-prosessissa on myös pulssi aika, eli kuinka pitkään virtaa johdetaan magnetroniin. Tyypillisesti pulssiaika on muutamista mikrosekunneista satoihin mikrosekunteihin. Pulssiajan pitää olla tarpeeksi pitkä, jotta sputteroituneilla partikkeleilla on tarpeeksi aikaa siirtyä substraatille, mutta jos pulssiaika on liian pitkä, niin magnetroni voi ylikuumentua. Pulssiajalla on myös hyvin suuri merkitys muiden parametrien kanssa, kuten jännitteen ja virran suhteen. Lyhyiden pulssien ja pienen pulssisuhteen takia HIPIMS:ssä onkin korkea tehontiheys. [16]

Korkea tehontiheys on tärkein syy, miksi juuri HIPIMS teknologia parantaa pinnoitus laatua normaaliin magnetronisputterointiin verrattuna. Lyhyen pulssin aikana, jossa kohtioon tuodaan korkea teho aiheuttaa huomattavasti korkeamman sputterointi asteen kohtiossa. Tämän lisäksi useita muita ilmiöitä tapahtuu pulssin aikana. Hyvin korkea teho kohtiossa johtaa, siihen että kohtiosta irtoavat metalliatomit pystyvät ionisoitumaan toisin kuin magnetronisputteroitumisessa. Metalliatomien ionisoituminen voi johtaa jopa Ti^{4+} -ioneihin prosessissa, mikäli pulssiaika on tarpeeksi pitkä. Metalliatomien ionisoituminen, mahdollistaa niiden helpomman ja nopeamman kuljettamisen substraatille käyttämällä vastajännitettä (bias voltage) substraatilla ja mahdollistaa myös pinnoitteiden laajemman muokattavuuden, esimerkiksi korkeampi ionisaatioaste helpottaa yhdisteiden valmistamista. [16]

HIPIMS-prosessissa on kaksi hyvin tärkeää ilmiötä, jotka käsittelemme nyt tarkemmin. itse-sputterointi (self-sputtering) ja kaasun harventuminen (rarefaction). Nämä kaksi ilmiötä eivät ole pelkästään HIPIMS-prosessin aikana tapahtuvia ilmiöitä, mutta HIPIMS:ssä nämä ilmiöt ovat hyvin tärkeitä prosessin kannalta.

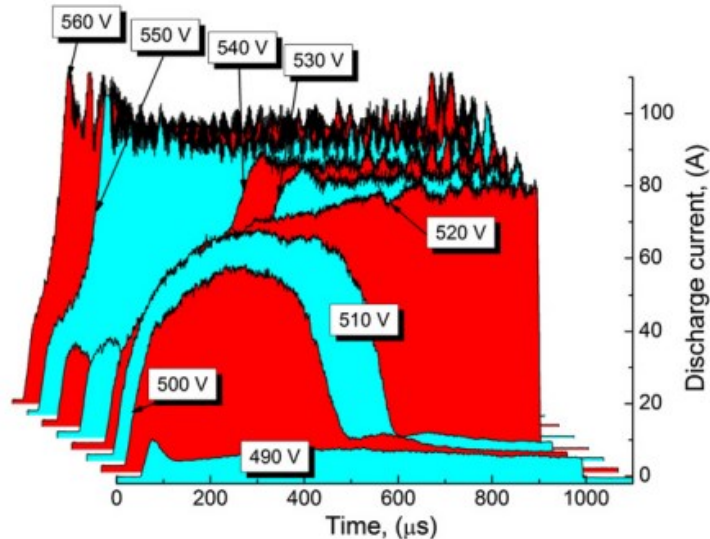
HIPIMS-prosessin aikana voidaan huomata tietyillä materiaaleilla, että jännitteen kasvaessa tarpeeksi korkeaksi virran arvo kohtiossa nousee korkeaksi hyvin nopeasti. Tämä ilmiö selittyy itsesputteroinnilla. Virran nopea kasvu johtuu kahdesta syystä. Jännitteen kasvaessa kohtiosta sputteroituneet atomit ionisoituvat ja nämä ionisoituneet atomit palaavat takaisin kohtiolle, jossa ne sputteroivat lisää atomeja kohtion pinnalta. Itsesputterointi voi tapahtua jokaiselle materiaalille, mikäli jännite on tarpeeksi korkea, mutta tyypillisesti tätä ilmiötä voidaan havaita helposti sputteroituvilla materiaaleilla kuten Cu, Ag, Bi ja Zn. Kuvasta 9 voidaan huomata, kuinka niobi kohtion virta nousee hyvin nopeasti, kun jännitettä nostetaan 10 voltia asteittain. [1]



Kuva 9. Niobi kohtion mitattu virta eri jännitteen arvoilla, kun pulssiaika on 1ms [1]

itsesputteroinnille käytetään usein myös sanaa 'runaway', joka merkitsee samaa lopputulosta, eli virran äkillistä nousua, mutta se ei välttämättä ole pelkästään itsesputteroinnin syytä. Heikosti sputteroituvan materiaalin, kuten grafiitin 'runaway' pystytään saavuttamaan todella korkealla jännitteellä luokkaa 1 150 V [15]. Grafiitin 'runaway' ei selity pelkästään itsesputteroinnilla, vaan siinä tapahtuu myös kaasun kierrätystä (gas recycling), eli hyvin korkean jännitteen takia argon kaasu "vangitaan" sykliin, jossa se sputteroi hyvin nopeasti kohtion materiaalia. itsesputterointi on ehkäpä suurin ilmiö, joka erottaa HIPIMS:in normaalista magnetronisputteroinnista, jossa tätä ilmiötä harvoin tapahtuu ja vaikka tapahtuisikin, niin sen vaikutus koko pinnoitustuottoon on merkityksetön. Helposti sputteroituvilla materiaaleilla, kuten kuparilla on myös mahdollista saavuttaa omavarainen itsesputterointi (self sustained self-sputtering), jossa itsesputterointi pystyy itse jatkamaan tarvittavaa jännitettä, joka mahdollistaa Argon kaasun poistamisen prosessin aikana. [16,1,2]

Toinen tärkeä ilmiö, joka ilmaantuu HIPIMS-prosessissa, on kaasun harventuminen eli rarefaction. Tämä ilmiö tapahtuu pulssien alussa. Hyvin nopea lämpötilan muutos kohtion lähellä vähentää kaasun painetta kohtion lähellä. Suuremmille atomeille tämä ilmiö on vahvempi kuin pienille atomeille, ja kaasun harventuminen kasvaa myös virran kasvaessa. Kaasun harventuminen ilmenee HIPIMS:ssä paineaaltona, jotka alkavat muutamien mikrosekunnin jälkeen pulssista. Kaasun harventumisen takia kohtion lähellä on huomattavasti enemmän sputteroituneita atomeja verrattuna argon kaasuun. Kaasun harventuminen vaikuttaa myös paljon itsesputterointiin. Kuvasta 10 voidaan havaita, miten niobi kohtion virta nousee itsesputteroinnille omaisella tyylillä 500V ja 510V arvoilla, mutta laskee takaisin pieniin virran arvoihin ajan kuluessa. [16,1]

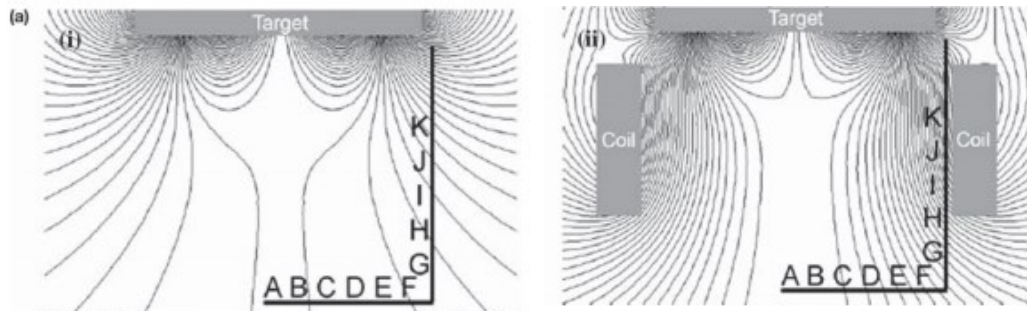


Kuva 10. Niobi kohtion virran arvot eri jännitteen arvoilla. [1]

Tämä virran laskeminen johtuu kaasun harventumisesta. Jännite 500 on tarpeeksi korkea, jotta itesputterointi voi alkaa, mutta kaasun harventuminen kohtion lähellä luo tilanteen, jossa argon kaasu levittyy liikaa ja tarvittava sekundääri elektronien määrä prosessissa vähenee, joka johtaa itesputteroinnin 'tukeutumiseen'. Pinnoitusprosessi voi jatkua normaalisti, mutta pinnoitustuotto vähenee huomattavasti. Mikäli jännite on tarpeeksi korkea, niin itesputterointi stabilisoituu, ja syntyy 'self-sustained self-sputtering' eli omavarainen itesputterointi. [16, 1]

Käsittelin työn alussa tasapainoisen ja epätasapainoisen magnetronisputteroinnin ja niiden vaikutukset pinnoitukseen. HIPIMS-prosessia voidaan käsitellä molemmilla magnetronikonfiguraatiolla riippuen halutuista ominaisuuksista. Magneettikentällä ja sen voimakkuudella on hyvin suuri merkitys prosessin kannalta. Mitä korkeampi magneettikentän voimakkuus on prosessissa, sitä paremmin ionit jäävät kohtion lähelle. Tämä mahdollistaa alhaisemman jännitteen käytön saavuttaakseen saman virran, verrattuna siihen, jos magneettikenttä olisi heikompi. Korkeampi jännite HIPIMS-prosessissa laajentaa ionien liikettä kohtiosta, joka nopeuttaa pinnoitustuottoa, mutta pinnoitelaatu voi kärsiä esimerkiksi koska pinnoitteen tiiveys voi alentua. Eli magneettikentän vahvuus ja prosessin jännite ovat hyvin tärkeitä parametreja HIPIMS-prosessissa. Magneettikentän orientaatio vaikuttaa myös pinnoitelaatuun. Tavanomainen magnetronikonfiguraatio vangitsee ionit paremmin kohtion lähelle. Tämä johtaa korkeampaan ionisaatioasteeseen, korkeampaan itesputterointiin ja kaasun harventumiseen, mutta matalampaan pinnoitusnopeuteen, kun taas epätasapainoisessa konfiguraatiossa tilanne on päinvastainen [2]. Pinnoitusnopeutta voidaan myös edistää käyttämällä käämejä kohtion ja

substraatin välillä, kuten kuvassa 11 esitetään. Käämien avulla ionien liikettä voidaan helpottaa ja ohjata kohti substraattia, jolloin pinnoitus on nopeampaa. [16,1]



Kuva 11. a) ionien liike kohtiolta ilman käämejä. b) Ionien liike käämien avulla. [8]

HIPIMS-tekniikkaa voidaan myös hyödyntää substraatin esikäsitelyssä parantamaan pinnoitteen adheesiota. Ohutkalvojen pinnoittamisen yksi suurin ongelma on pinnoitteen adheesio substraatille. Esikäsitelyn tarkoitus on puhdistaa substraatin pinta mahdollisista liasta, jotta pinnoite pystyisi paremmin tarttumaan substraatin pinnalle. Yleisesti käytetyt argonplasmaetsaus ja katodivalokaaripurkaus ovat hyviä tapoja esikäsitellä pintoja, mutta huonona puolena katodivalokaaripurkauksessa on mahdollisten pisaroiden muodostuminen, joka heikentää paikallisesti adheesiota substraatin pinnalla. HIPIMS-tekniikalla esikäsitely ei luo tämänkaltaisia pisaroita eikä makro partikkeleita. HIPIMS-esikäsitelyllä voidaan poistaa substraatin mahdollinen oksidikalvo, jolloin metallinen pinta saadaan esille, jossa adheesio on huomattavasti korkeampi. [8]

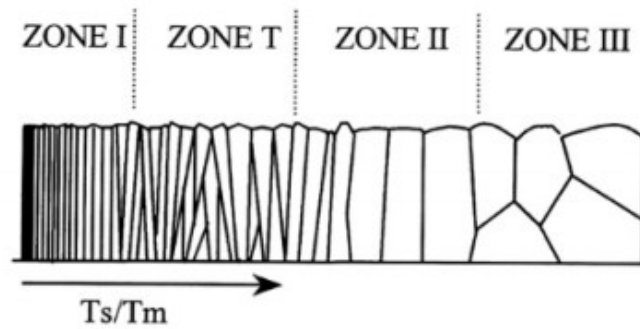
4. HIPIMS-TEKNIKALLA VALMISTETUT PINNOTEET

Kuten aikaisemmin on tullut ilmi, HIPIMS-teknologia on vieläkin melko uusi pinnoitustekniikka ja sen vastaanotto teollisuudessa on ollut pitkään hidasta, mutta teollisuus käyttö on kasvanut viime vuosina. Teollisuuden hidas käyttöönotto on johtunut sen monimuotoisuudesta ja useammille pinnoitusprosesseille ei ole vielä löytynyt "täydellistä" pinnoitustaktiikkaa. Teollisuus on silti huomannut HIPIMS-teknologian mahdollisuudet tulevaisuudessa, sillä HIPIMS-tekniikalla tehdyt pinnoitteet ovat äärimmäisen laadukkaita. Tässä osiossa käsittelen HIPIMS-tekniikalla tehtyjä tyypillisempiä pinnoitteita, niiden mikrorakennetta ja mikä niihin vaikuttaa. Tämän lisäksi käsittelen ominaisuuksia, joita pinnoitteet omaavat ja myös HIPIMS-tekniikan nykyisiä käyttökohteita teollisuudessa. [7]

4.1 Pinnoitteiden rakenne

HIPIMS-tekniikalle ominainen korkea ionisaatio aste on suurin syy, minkä takia HIPIMS-tekniikalla tehdyt pinnoitteet eroavat normaalista magnetronisputterointi pinnoitteista. Magnetronisputteroinnin alhainen ionisaatioaste johtaa siihen, että kohtiosta irtoavat atomit eivät kulkeudu substraatille niin helposti, ja irtoaneiden atomien liikerata pinnoitusprosessissa riippuu pitkälti siitä mihin suuntaan atomit irtoavat kohtiosta. Tämä johtaa anisotrooppiseen pinnoitusvuohon, eli pinnoitus on nopeampaa suorassa näkökentässä (line of sight), mutta muualla pinnoitustuotto ei ole niin nopeaa, tämä johtaa epähomogeeniseen pinnoitus tuottoon ja huokoiseen rakenteeseen. HIPIMS-prosessissa atomit ovat kuitenkin enemmän ionisoituneet ja apuvirran kanssa substraatilla, atomeiden liike substraatille on tasaisempaa, eikä niin riippuvainen näkökentästä. Tämä johtaa tiiviimpään ja tasaisempaan pinnoituslaatuun etenkin varjoalueilla. [16]

PVD-prosesseissa pinnoitteen mikrorakenteeseen vaikuttaa pinnoitteen diffuusio, mikä puolestaan riippuu pinnoituslämpötilasta sekä mahdollisista epäpuhtauksista, jotka mahdollistavat kiteen kasvamisen. Kuva 12 kuvaa kvalitatiivista rakennetta eli vyöhykemallia, joka voidaan saavuttaa sputterointiprosessissa. [16,3]



Kuva 12. Kvalitatiivinen ja luonnosmaiset mikrorakenteet saavutettavissa sputterointi prosessilla. Alueet 1, T ja 2 kuvaavat rakennetta, jossa kiteet eivät kasva epäpuhtauksista, kun taas alue 3 kuvaa korkean lämpötilan prosessia, missä epäpuhtaudet ovat tärkeässä roolissa. [16]

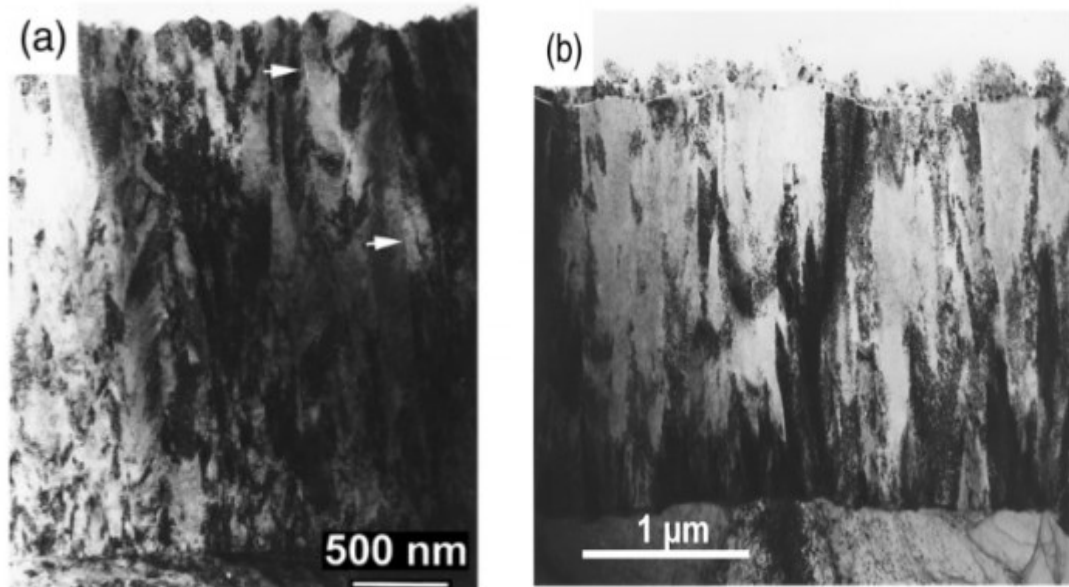
Aikaisemmin mainittua prosessin lämpötilaa kuvataan usein homologisella lämpötilalla T_s/T_m eli pinnoitus lämpötila jaettuna pinnoitteen sulamislämpötilalla. Kuvan 12 tapaisesti alue 1 on matalan homologisen lämpötilan prosessi, tyypillisesti alle 0.2. Matala lämpötila johtaa pylväsmäiseen sekä huokoiseen pinnoitusrakenteeseen sekä karheaan morfologiaan. Tämä johtuu matalan lämpötilan aiheuttamasta pienestä pinta diffuusiosta. [16,3]

Alue T eli transiiovyöhyke kuvaa rakennetta, jossa homologinen lämpötila on 0.2–0.4, ja pinnan diffuusio on hieman korkeampi, mutta kumminkin suuri vaikutus mikrorakenteeseen. T-alueessa eri kideorientaatiot omaavat erilaiset diffuusio kertoimet. Tämä johtaa kiteiden eri nopeuksiseen kasvamiseen ja tämä näkyy V:n tapaisena kiteiden muodostumisena. [16,3]

Alue 2 kuvaa rakennetta, jossa homologinen lämpötila on yli 0.4. Tässä lämpötilassa pintadiffuusio kasvaa huomattavasti, joka kontrolloi pinnoitteen rakennetta ja tämän avulla rakenne on tiheä ja pylväsmäinen. [16,3]

Alue 3 on korkean lämpötilan rakenne, jossa hiladiffuusio kontrolloi rakennetta. Tässä alueessa on myös vähän epäpuhtauksia. Epäpuhtaudet estävät rakeiden kasvua, ja johtaa kiteiden uudelleenydintymiseen (renucleation). Tämä myös johtaa suuriin ja hyvin tiheisiin rakenteisiin. Enemmän epäpuhtauksia madaltaa tarvittavaa lämpötilaa tämän rakenteen muodostumiseen. [16,3]

Tyypillisesti sputterointiprosessia pieni ionipommitusvuo mahdollistaa näiden rakenteellisten alueiden muutokset pienemmissä lämpötiloissa, kuten aikaisemmin mainitsin. HIPIMS on kuitenkin hyvin korkean ionivuon prosessi. Tämä korkeampi ionivuo mahdollistaa kiteiden uudelleen ydintymisen. Samalla korkeampi ionivuo estää pylväsmäisen rakenteen syntymisen, kuten alueen 3 ominaispiirre on. Uudelleenydintymisen määrä kasvaa ionisaation ja virran avulla. Uudelleenydintymisen merkitys esitetään kuvassa 13.



Kuva 13. TEM-poikkileikkaus kuva krominitridi (CrN) pinnoitteesta. (a) magnetronisputterointi ja (b) HIPIMS. kuvassa (a) voidaan havaita magnetronisputteroinnilla tehdyn pinnoitteen pylväsmäistä rakennetta ja karheampaa pintaa, kun taas (b) HIPIMS-tekniikalla pinnoite on tiiviimpää, eikä niin pylväsmäinen [16]

Tämän uudelleenydintymisen avulla HIPIMS-prosessi pystyy luomaan todella tiheitä ja tasaisia pinnoitteita, jopa matalalla lämpötilalla. Tämän ilmiön takia HIPIMS-tekniikalla tehtyjen pinnoitteiden kovuus, kulumiskestävyys ja matalampi kitka on parempi kuin, esimerkiksi magnetronisputteroinnilla tehdyt samat pinnoitteet. [16]

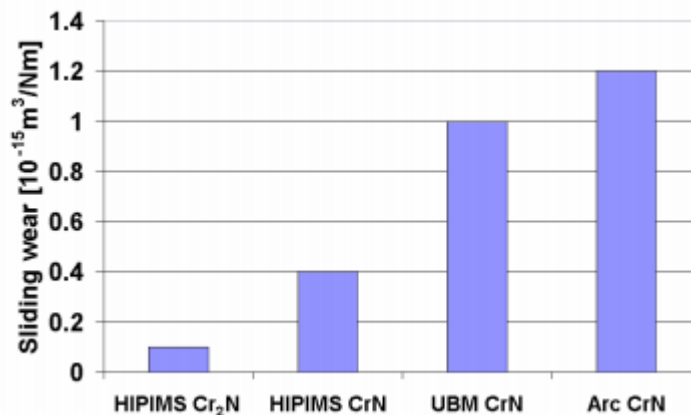
4.2 Pinnoitteiden ominaisuudet, materiaalit ja käyttökohteet

HIPIMS-tekniikka on todettu toimivaksi ja mahdollisesti urauurtavaksi pinnoitustekniikaksi laboratorio-olosuhteissa. Tekniikan siirtyminen teollisuuteen käyttöön on kuitenkin ollut hidasta ja vaikeaa. HIPIMS-tekniikan implementaatio magnetronisputterointitekniikan tilalle on teoriassa suhteellisen helppoa, sillä koneisto, jolla pinnoitteita valmistetaan, on täysin sama lukuun ottamatta virtalähdettä, jonka pitää mahdollistaa HIPIMS-tekniikassa käytettyä korkeaa virtaa lyhyissä sykleissä. HIPIMS-tekniikan siirtyminen laboratorio-oloista teollisuuden käyttöön ei kumminkaan ole helppoa. HIPIMS-tekniikka on hyvin monimutkainen prosessi ja laboratorio-olosuhteet eivät välity täysin teollisuuden tarpeisiin esimerkiksi koska laitteiston kammion geometria, kammion pinta-ala ja kohtion koko vaikuttavat huomattavasti prosessin muihin parametreihin. Tämän lisäksi laboratorio-olosuhteissa esimerkiksi käytetään huomattavasti korkeampaa tyhjiötä estääkseen mahdolliset muuttujat testissä. HIPIMS on hitaampi pinnoitus prosessi kuin normaali magnetronisputterointi prosessi vaikkakin laadullisesti parempi. Muun muassa näiden syiden takia HIPIMS:in teollinen käyttö on ollut pitkään vähäistä, mutta viime vuosien aikana laitevalmistajat kuten CemeCon AG ja Chemfilt Ionputtering ovat alkaneet valmistamaan valmiita HIPIMS-yksiköitä myyntiin [22]. Käsittelen tässä osiossa muutamia jo nyt käytettyjä HIPIMS-pinnoitteita ja mahdollisia tulevaisuuden käyttökohteita.

Yksi yleisimmistä sputterointi- ja magnetronisputterointi tekniikan käyttökohteista on kova pinnoitteiden pinnoittaminen leikkuuteriin ja lastuaviin työkaluihin. Tämä käyttökohte on ollut myös looginen lähestymistapa HIPIMS-tekniikan käyttöönotolle. Erinäisiä kovapinnoitteita on useita, mutta nitritit, kuten krominitridi ja titaaninitridi (TiN) ja näiden mahdolliset muut metalliseokset ovat isossa suosiossa teollisuudessa, kiitos niiden luoman todella kovan pinnoitteen ja suhteellisen helpon pinnoitusprosessin ansiosta. Kuten aikaisemmin olen maininnut, että HIPIMS-tekniikalla pystytään saavuttamaan korkeampia lujuuksia kuin magnetronisputteroinnilla. Leikkuuterien ja lastuavien työkalujen pinnoittamisessa kovuus on tärkein ominaisuus, joka vastaavasti vaikuttaa työkalun kulumiseen.

HIPIMS-tekniikalla on pystytty luomaan esimerkiksi titaaninitridi pinnoitteita, joiden kovuus on 39 GPa, verrattuna magnetronisputteroinnilla saavutettuun 28 GPa, myös hiilen lisääminen titaaninitridiin luoden TiCN-pinnoitteen on huomattu nostavan kovuutta 21

GPa → 26 GPa ja vähentäen pintoitteen kulumista 70 % ja laskien kitkakerrointa 0.7 → 0.6 verrattuna magnetronisputterointiin [6]. Titaaninitridien lisäksi krominitridi-pinnoitteilla pystytään saavuttamaan parempia ominaisuuksia HIPIMS-tekniikalla. Krominitridi-pinnoitteelle pystytään HIPIMS:llä saavuttamaan yli 30 GPa kovuus verrattuna magnetronisputteroinnilla saavutettuun 15–25 GPa kovuuteen [15]. Tämän lisäksi CrN-pinnoitteen liukukuluminen (sliding wear) on huomattavasti alhaisempi, kuten kuvassa 15 havainnoidaan.



Kuva 15. Liukukuluminen CrN-pinnoitteilla. Vertailuna HIPIMS, epätasapainoinen magnetronisputterointi (UBM) ja valokaaripurkauspinoitus (Arc) [15]

CrN-pinnoitteiden tekeminen HIPIMS-tekniikalla on kuitenkin hitaampaa, ja sitä myöten myös kalliimpaa massatuotannossa. Tämän vuoksi vaikkakin HIPIMS-pinnoite omaa huomattavasti paremmat ominaisuudet, on sen teollinen käyttö vielä vähäistä sen hitaamman pinnoitusnopeuden takia ja siitä johtuvan korkeamman hinnan takia. [15,19 s.28–29]

Kovapinnoitteiden lisäksi erinäiset hiilipinnoitteet ovat osoittautuneet HIPIMS-tekniikan hyväksi käyttökohteeksi. Hiilipinnoitteita käytetään monella eri teollisuuden alalla, kuten elektroniikassa, perinteisessä mekaanisessa teollisuudessa ja bioteollisuudessa. Laaja adoptioiminen teollisuudessa johtuu hiilen monesta allotrooppisesta muodosta, kuten grafiitti, grafeeni, timantti ja timantinkaltainen hiili (DLC-pinnoitteet), joiden kaikilla muodoilla ovat omat vahvuudet ja heikkoudet ominaisuuksiltaan [11]. Varsinkin DLC-pinnoitteet ovat HIPIMS:n kannalta mielenkiintoinen pinnoite. DLC-pinnoitteilla on korkea lujuus, korkea kimmomoduuli ja erityisesti matala kitkakerroin, joka mahdollistaa DLC-pinnoitteiden käytön tribologisissa käyttökohteissa [12,8 s.91–92].

DLC-pinnoitteita on pystytty pinnoittamaan PVD-menetelmillä aikaisemminkin. Valokaari-tekniikalla pystytään pinnoittamaan DLC-pinnoitteita, mutta pinnoitelaatu kärsii makropartikkelien ja pisaroiden takia. Magnetronisputterointia käyttäessä makropartikkeleita ei ilmene pinnoitteessa, mutta magnetronisputteroinnille tyypillinen matala ionisaatioaste hankaloittaa pinnoittamista ja vaikuttaa pinnoitelaatuun. Tämän lisäksi pinnoittaminen on hidasta ja omaa huonon adheesion [5]. HIPIMS-tekniikan korkea ionisaatioaste, helpottaa pinnoitteen muokkaamista esimerkiksi bias-jännitettä säätämällä. Pinnoitteet ovat huomattavasti tiiviimpiä, joka johtaa muun muassa korkeampaan lujuuteen. [12, 8 s. 91–92]

Kuten mainitsin hiilipinnoitteita, voidaan käyttää laajasti teollisuudessa niin kovapinnoitteina, tribologisina pinnoitteina ja jopa lääketieteen implanttien pinnoitteena. Rajesh Ganesan et al . julkaisivat vuonna 2018 tutkimuksen, jossa he tutkivat HIPIMS-tekniikalla tehtyjen hiilipinnoitteiden yhteensopivuutta kardiovaskulaarisissa ja ortopedisissä implanteissa [5]. Verrattuna magnetronisputterointiin HIPIMS-tekniikalla pystyttiin tekemään hiili pinnoitteita, joissa ei ollut ollenkaan vetyä, ja hiilen sp^2, sp^3 suhdetta pystyttiin säätämään, joka vaikuttaa muun muassa pinnoitteen adheesioon sekä pinnoitteen yhteensopivuutta veren kanssa. [5]

5. YHTEENVETO

HIPIMS-tekniikka on magnetronisputteroinnin erikoismenetelmä. Se kehitettiin 90-luvulla ratkaisemaan magnetronisputteroinnin matala ionisaatioaste. HIPIMS-tekniikka on laitteistoltaan samanlainen magnetronisputterointiin verrattuna, mutta prosessiltaan hyvin erilainen. HIPIMS-prosessissa virta tuodaan prosessiin mikrosekuntien pituisissa pulsseissa. Tämä muodostaa kohtiassa hyvin korkean hetkellisen tehotiheyden, joka johtaa erittäin tiheään plasmaan ja huomattavasti korkeampaan ionisaatioasteeseen.

Korkea tehotiheys ja ionisaatioaste mahdollistavat HIPIMS-pinnoitteiden huomattavasti korkeamman tiiveyden ja siten esimerkiksi korkeamman lujuuden verrattuna normaaliin magnetronisputterointiin. Tämän lisäksi ionisaatioaste parantaa pinnoituslaatua etenkin varjoalueilla, joissa normaalin magnetronisputteroinnin laatu on huomattavasti huonompi. Itsesputterointi on mahdollista korkeamman ionisaatioasteen takia. Itsesputterointi on ilmiö, jossa jo kohtiosta sputteroituneet atomit palautuvat takaisin kohtiolle irrottaen lisää atomeja kohtion pinnasta. Tämä nostaa pinnoitusnopeutta huomattavasti ja joillakin materiaaleilla on myös mahdollista saavuttaa omavarainen itsesputterointi, jossa sputteroituneiden atomien liike pystyy jatkamaan tarvittavaa jännitettä mahdollistaen argon kaasun poistamisen prosessista.

HIPIMS-tekniikka on melko uusi ja monimutkainen verrattuna normaaliin magnetronisputterointiin. Laboratorio-olosuhteissa HIPIMS-tekniikka on osoitettu toimivaksi ja hyväksi pinnoitustekniikaksi, mutta prosessin monimutkaisuuden takia teollinen käyttöön-otto oli pitkään hidasta, mutta viime vuosina laitevalmistajat ovat alkaneet tarjota valmiita HIPIMS-yksiköitä myyntiin. Teollisuudessa HIPIMS:in käyttökohteet ovat olleet pitkälti samoja kuin magnetronisputteroinnissa, kuten kovapinnoitteiden valmistamisessa, mutta tekniikka on mahdollistanut laajempia käyttökohteita kuten esimerkiksi hiilipinnoitteet.

LÄHTEET

- [1] Anders, A. (2011) Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering. *Surface & coatings technology*. [Online] 205S1–S9.
- [2] Anders, A. (2017) Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS). *Journal of applied physics*. [Online] 121 (17), 171101–.
- [3] Barna, A. (1998) Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin solid films*. [Online] 317 (1-2), 27–33.
- [4] Charles A. Bishop (2016) 'Chapter 21 - Magnetron Sputtering Source Design Options', in *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils. Third Edition* [Online]. Elsevier Inc. pp. 401–412.
- [5] Ganesan, A. (2018) HiPIMS carbon coatings show covalent protein binding that imparts enhanced hemocompatibility. *Carbon (New York)*. [Online] 139118–128.
- [6] Ghailane, M. (2020) Design of hard coatings deposited by HiPIMS and dcMS. *Materials letters*. [Online] 280128540–.
- [7] Eichenhofer, G. et al. (2017) Industrial Use of HiPIMS up to Now and a Glance into the Future, A Review by a Manufacturer Introduction of the hiP-V hiPlus Technology. *Universal journal of physics and application*. [Online] 11 (3), 73–79.
- [8] Hashmi, S. (2014) *Comprehensive Materials Processing*. London: Elsevier.
- [9] Hull, R. et al. (2008) *Reactive Sputter Deposition*. Vol. 109. [Online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [10] Kanno, I. et al. (2012) *Handbook of sputter deposition technology fundamentals and applications for functional thin films, nanomaterials, and MEMS*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier.
- [11] Kelly, P. . & Arnell, R. . (2000) Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. [Online] 56 (3), 159–172.
- [12] Konishi, Y. (2016) Fabrication of diamond-like carbon films using short-pulse HiPIMS. *Surface & coatings technology*. [Online] 286239–245.
- [13] Kouznetsov, V. et al. (1999) A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. *Surface & coatings technology*. [Online] 122 (2), 290–293.
- [14] Mattox, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. Print.
- [15] Münz, S. (2008) Industrial applications of HiPIMS. *Journal of physics. Conference series*. [Online] 100 (8), 082001–.

- [16] Sarakinos, K. et al. (2010) High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface & coatings technology*. [Online] 204 (11), 1661–1684.
- [17] Shanker, G. et al. (2019) Effect of balanced and unbalanced magnetron sputtering processes on the properties of SnO₂ thin films. *Current applied physics*. [Online] 19 (6), 697–703.
- [18] S.L.Rohde (1994) Sputter Deposition, *Surface Engineering*, Vol 5, *ASM Handbook*. ASM International 573–581.
- [19] S. Mattias (2012) *Fundamental aspects of HiPIMS under industrial conditions* PhD. thesis Linköping University.
- [20] Stephen D. Cramer, Bernard S. Covino, Jr. "CVD and PVD Coatings", *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* 2003. p 759-762
- [21] Svadkovski, I. . et al. (2002) Characterisation parameters for unbalanced magnetron sputtering systems. *Vacuum*. [Online] 68 (4), 283–290.
- [22] Zhang, H. et al. (2019) Recent progress on high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS): The challenges and applications in fabricating VO₂ thin film. *AIP advances*. [Online] 9 (3), 35242–035242–9.
- [23] <http://www.semicore.com/news/93-what-is-hipims>. viitattu 21.10.2020