



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6902

**Herstellung und Charakterisierung  
kovalent gebundener Ein- und  
Viellagenschichten aus dem  
System B-C-N-Si**

**M. Lattemann**  
Institut für Materialforschung

**August 2004**

# **Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

**Wissenschaftliche Berichte**

FZKA 6902

## **Herstellung und Charakterisierung kovalent gebundener Ein- und Viellagenschichten aus dem System B-C-N-Si**

Martina Lattemann

Institut für Materialforschung

von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

**urn:nbn:de:0005-069020**

# Herstellung und Charakterisierung kovalent gebundener Ein- und Viellagenschichten aus dem System B-C-N-Si

---

---

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

bei der Fakultät für Maschinenbau der  
Universität Karlsruhe

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Phys. Martina Lattemann  
aus Tübingen

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 2003

Hauptreferent : Prof. Dr. H. Holleck

Korreferent : Prof. Dr. K.-H. Zum Gahr

# Zusammenfassung

In der Dünnschichttechnologie gewinnt die Entwicklung und Untersuchung von Schichtkonzepten zur Herstellung neuartiger Materialien mehr und mehr an Bedeutung aufgrund der komplexen Anforderungen in der Anwendung. Das Schichtkonzept der Viellagenschichten mit seinen multifunktionalen Eigenschaften ist im Bereich der Tribologie und des Verschleißschutzes weitverbreitet.

In der vorliegenden Arbeit wurden die strukturellen und mechanischen Eigenschaften von Einlagenschichten und Viellagenschichten aus dem quarternären System B-C-N-Si untersucht. Das Ziel der Arbeit war es die Eigenschaften der Einlagenschichten mit denen der Viellagenschichten zu vergleichen, um das Potential der hauptsächlich kovalent gebundenen Viellagenschichten zu überprüfen. Die Dünnschichten wurden unter Verwendung des Magnetronzerstäubens bei einer Targetleistung von 300 W hergestellt. Die mechanischen Eigenschaften der Dünnschichten wie Härte, Eigenspannung und kritische Last des Versagens im Ritztest sowie die Konstitution wurden mittels mikroanalytischen und mechanischen Methoden untersucht. Röntgenreflektivität wurde verwendet, um Informationen über die Dichte der Einlagenschichten und die Grenzflächen der Viellagenschichten zu erhalten.

Die Verwendung der Magnetronzerstäubung bietet hierbei neben verfahrenstechnischen Vorteilen verschiedene Möglichkeiten, die Thermodynamik und die Kinetik während der Schichtabscheidung in weiten Bereichen zu variieren. Unter Änderung der Zusammensetzung der Ar/N<sub>2</sub>-Gasphase, der Substrattemperatur  $T_S$ , der Targetleistung  $P$  und der DC-Substratvorspannung  $U_S$  konnte amorphes Siliziumnitrid (SiSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) in einer stöchiometrischen Zusammensetzung und einer hohen Dichte abgeschieden werden. Siliziumcarbid (SiC) wurde bei unterschiedlichen Substrattemperaturen  $T_S$  und einer bei der höchsten Substrattemperatur  $T_S$  von 700° zusätzlich angelegten DC-Substratvorspannung  $U_S$  bis -60 V abgeschieden. Die bei angelegter Substratvorspannung amorph abgeschiedenen SiC-Schichten erreichten ebenfalls eine hohe Härte von über 5000 HV<sub>0,01</sub>. Die Kristallisation des SiCs begann bei einer Substratvorspannung von -60 V, gleichzeitig stieg der Kohlenstoffgehalt in den Schichten aufgrund des bevorzugten Zerstäubens des kondensierten Siliziums an. Raman-spektroskopische Untersuchungen zeigten die Existenz des Kohlenstoffs als eine zweite, amorphe Phase in hauptsächlich sp<sup>2</sup>-gebundener Form und daraus folgend nahm die Härte der Schichten ab. Das dritte untersuchte Material, Borcarbid (B<sub>4</sub>C) wurde bei verschiedenen Substrattemperaturen  $T_S$  abgeschieden und war immer amorph mit einer ebenfalls hohen Härte von etwa 4100 HV<sub>0,01</sub>.

Die diskutierten Einlagenschichten wurden zu Viellagenschichten kombiniert (bei  $T_S=700^\circ\text{C}$  im Falle der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ - und  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten und ohne externe Heizung im Falle der  $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten und ohne angelegter Substratvorspannung), wobei die Modulationslänge bei einer konstanten Gesamtschichtdicke variiert wurde. Jedes Viellagensystem zeigt eine mehr oder weniger ausgeprägte Härteerhöhung für Modulationslängen  $\Lambda$  zwischen 10 nm und 13 nm. Im Falle der bei einer Substrattemperatur von  $700^\circ\text{C}$  abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten stieg die Härte mit abnehmender Modulationslänge und eine Härtesteigerung von ca. 30% konnte bei einer Modulationslänge von 11,7–12,3 nm beobachtet werden. Die Härte in den beiden anderen Systemen erreichte lediglich die Härte des Mittelwertes aus den Einzellagen oder lag geringfügig darüber. Untersuchungen zeigten, dass das Viellagensystem mit der Härtesteigerung aus zwei Materialien bestand, die sich in den Eigenspannungswerten und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten unterschieden, was alternierende Eigenspannungsfelder in den Viellagenschichten verursachte und zu einer Härtesteigerung und einer Dissipation der Rissausbreitung an den Grenzflächen führte. Zusätzlich scheinen alternierende Werte der Härte und des reduzierten Elastizitätsmodul, abrupte Übergänge, so wie ein optimales Modulationsverhältnis  $l_{f_1}/l_{f_2}$  von Bedeutung für die Härteerhöhung zu sein. Neben der hohen Härte der Viellagenschichten ist zu erwarten, dass die Zähigkeit aufgrund der Eigenspannungsrelaxation und der Rissablenkung an den Grenzflächen erhöht ist.

Der sogenannte „*Supermodulus-Effect*“, der aus kristallinen Viellagenschichten der Übergangsnitride und -carbide bekannt ist, konnte erstmals auch in amorphen, hauptsächlich kovalent gebundenen Viellagenschichten beobachtet werden.

# Deposition and characterization of covalent bonded mono- and multilayer coatings of the system Si-B-C-N

## Abstract

In thin film technology the development and investigation of new coating concepts in order to find new materials with tailored properties is getting more and more important because of the complex requirements in practical application. The coating concept of multilayers with their multifunctional properties is well accepted for tribological and wear applications.

In the presented work an investigation has been made of the structural and mechanical properties of monolayered and multilayered thin films in the system B-C-N-Si. The aim was to compare the properties of the monolayers with the multilayer systems to prove the potential of the mostly covalently bonded multilayer thin films.

The thin films were produced by unbalanced r.f. magnetron sputtering at a power of 300 W. The mechanical properties of the thin films like hardness, residual stress and critical load of failure in the scratch test as well as the constitution were investigated using microanalytical and mechanical methods. X-ray reflectivity was used to obtain information about the density of the monolayered thin films and the interfaces of the multilayers.

The use of magnetron sputtering offers diverse possibilities, apart from methodical advantages, to vary thermodynamics and kinetics over a wide range during the deposition process. Varying the composition of the Ar/N<sub>2</sub> working atmosphere, the substrate temperature T<sub>S</sub> and the d.c. substrate bias U<sub>S</sub>, amorphous Si<sub>4</sub>N<sub>4</sub> could be deposited in a stoichiometrical composition with a high density and hardness. Silicon carbide was deposited with different substrate temperatures and an additionally applied d.c. substrate bias of up to -60 V at the highest substrate temperature of 700°C. The amorphous SiC films with an applied substrate bias reached also a high hardness above 5000 HV<sub>10</sub>. The crystallisation of the SiC began at substrate bias of -60 V, simultaneously the carbon content increased because of the preferential resputtering of the silicon. By means of Raman spectroscopy and XPS measurements the existence of carbon could be demonstrated

as a second amorphous phase in mainly  $sp^2$ -hybridized form, and as a result the hardness decreased. The third examined material,  $B_4C$  was deposited at different substrate temperatures and was always amorphous with also a high hardness of about 4100  $HV_{10}$ .

The discussed monolayers were combined in multilayer systems (at  $T_S=700^\circ C$  in the case of  $Si_3N_4/SiC$  and  $Si_3N_4/B_4C$  multilayers and without substrate heating in the case of  $SiC/B_4C$  multilayers and without an applied substrate bias  $U_S$ ) varying the modulation length at a constant multilayer film thickness. Every multilayer system showed more or less a higher hardness at modulation lengths between 10 nm and 13 nm. In the case of  $Si_3N_4/SiC$  deposited at a substrate temperature of  $700^\circ C$  the hardness increased with decreasing modulation length and a hardness enhancement of about 30% could be observed at a modulation length of 11.7–12.3 nm. The two other systems reached only the hardness of the average value of the monolayers or slightly higher. Investigations showed that the multilayer system with the hardness enhancement consisted of two layers that differ in stress values and thermal expansion coefficients, which caused alternating thermal stress values in the multilayer coatings, leading to a higher hardness and dissipation of crack propagation at the interfaces. Additionally, the alternation of high hardness und Young's modulus values, sharp interfaces, an optimal modulation ratio  $l_{f_1}/l_{f_2}$  seem to be important for the hardness enhancement. Beside the high hardness of the multilayered thin films, the toughness is expected to be enhanced due to observed stress relaxation and deflection of crack propagation at the interfaces.

It is the first time that the so called „supermodulus effect” (well known from multilayer systems consisting of transition metal carbides and nitrides) could be observed in an amorphous mostly covalent bonded multilayer system.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Literaturübersicht</b>	<b>5</b>
2.1	Das System B-C-N-Si . . . . .	5
2.1.1	Siliziumnitrid . . . . .	7
2.1.1.1	Modifikationen, Eigenschaften und Anwendungen . . . . .	7
2.1.1.2	Herstellung von $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}\text{:H}$ mittels CVD-Verfahren . . . . .	8
2.1.1.3	Herstellung von $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ mittels PVD-Verfahren . . . . .	10
2.1.2	Siliziumcarbid . . . . .	11
2.1.2.1	Modifikationen, Eigenschaften und Anwendungen . . . . .	11
2.1.2.2	Herstellung von $\text{SiC}_x\text{:H}$ mittels CVD-Verfahren . . . . .	12
2.1.2.3	Herstellung von $\text{SiC}_x$ mittels PVD-Verfahren . . . . .	12
2.1.3	Borcarbid . . . . .	15
2.1.3.1	Modifikationen, Eigenschaften und Anwendungen . . . . .	15
2.1.3.2	Herstellung von $\text{B}_{4-x}\text{C}$ mittels CVD-Verfahren . . . . .	17
2.1.3.3	Herstellung von $\text{B}_{4-x}\text{C}$ mittels PVD-Verfahren . . . . .	17
2.1.4	Konzept der Viellagenschichten . . . . .	18
2.2	PVD-Beschichtungsverfahren . . . . .	22
2.2.1	Plasmaphysikalische Grundlagen . . . . .	22
2.2.2	Festkörperzerstäubung . . . . .	26
2.2.3	Prinzip der Magnetronzerstäubung . . . . .	27
2.2.4	Phasenbildung und Morphologie . . . . .	30
2.2.4.1	Subplantationsmodell . . . . .	30
2.2.4.2	Strukturzonenmodell . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Versuchsdurchführung und experimentelle Methoden</b>	<b>35</b>
3.1	Schichtabscheidung . . . . .	35
3.1.1	Substratwerkstoffe und Substratvorbehandlung . . . . .	35

3.1.2	Anlagenkonfiguration . . . . .	36
3.1.3	Versuchsplan . . . . .	37
3.2	Untersuchung der Schichtkonstitution . . . . .	39
3.2.1	Auger-Elektronenspektroskopie . . . . .	39
3.2.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	42
3.2.3	Röntgenreflektivität . . . . .	43
3.2.4	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie . . . . .	44
3.2.5	Raman-Spektroskopie . . . . .	45
3.2.6	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	46
3.2.7	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	46
3.3	Messung der Schichteigenschaften . . . . .	47
3.3.1	Schichtdickenbestimmung . . . . .	47
3.3.1.1	Oberflächenprofilometer . . . . .	47
3.3.1.2	Kalottenschliff . . . . .	48
3.3.2	Messung der mechanischen Eigenschaften . . . . .	49
3.3.2.1	Mikrohärte und Elastizitätsmodul . . . . .	49
3.3.2.2	Eigenspannung der Schichten . . . . .	51
3.3.3	Ermittlung der Oberflächenrauheit . . . . .	53
3.4	Untersuchung des Verhaltens . . . . .	53
3.4.1	Tribologische Untersuchungen . . . . .	53
3.4.2	Bestimmung der Haftfestigkeit . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Versuchsergebnisse</b>	<b>57</b>
4.1	Einlagenschichten: Herstellung und Optimierung – Konstitution und Eigenschaften . . . . .	57
4.1.1	Siliziumnitrid-Einlagenschichten . . . . .	57
4.1.1.1	Schichtkonstitution . . . . .	59
4.1.1.2	Schichteigenschaften . . . . .	64
4.1.1.3	Mechanisches Verhalten . . . . .	68
4.1.2	Siliziumcarbid-Einlagenschichten . . . . .	72
4.1.2.1	Aufwachsrate . . . . .	72
4.1.2.2	Schichtkonstitution . . . . .	72
4.1.2.3	Schichteigenschaften . . . . .	80
4.1.2.4	Schichtverhalten . . . . .	82
4.1.3	Borcarbid-Einlagenschichten . . . . .	87
4.1.3.1	Aufwachsrate . . . . .	87

4.1.3.2	Schichtkonstitution . . . . .	87
4.1.3.3	Schichteigenschaften . . . . .	90
4.1.3.4	Schichtverhalten . . . . .	92
4.2	Viellagenschichten: Einfluss der Lagenzahl auf Konstitution und Eigenschaften . . . . .	95
4.2.1	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC-Viellagenschichten . . . . .	95
4.2.1.1	Schichtkonstitution . . . . .	95
4.2.1.2	Schichteigenschaften . . . . .	100
4.2.1.3	Schichtverhalten . . . . .	102
4.2.2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C-Viellagenschichten . . . . .	105
4.2.2.1	Schichtkonstitution . . . . .	105
4.2.2.2	Schichteigenschaften . . . . .	109
4.2.2.3	Schichtverhalten . . . . .	112
4.2.3	SiC/B <sub>4</sub> C-Viellagenschichten . . . . .	115
4.2.3.1	Schichtkonstitution . . . . .	115
4.2.3.2	Schichteigenschaften . . . . .	118
4.2.3.3	Schichtverhalten . . . . .	121
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>125</b>
5.1	Einlagenschichten . . . . .	125
5.1.1	Aufbau der Einlagenschichten . . . . .	125
5.1.1.1	Siliziumnitrid . . . . .	125
5.1.1.2	Siliziumcarbid . . . . .	127
5.1.1.3	Borcarbid . . . . .	129
5.1.2	Eigenschaften der Einlagenschichten . . . . .	129
5.1.2.1	Siliziumnitrid . . . . .	130
5.1.2.2	Siliziumcarbid . . . . .	133
5.1.2.3	Borcarbid . . . . .	136
5.1.3	Mechanisches Verhalten der Einlagenschichten . . . . .	138
5.2	Viellagenschichten . . . . .	139
5.2.1	Aufbau der Viellagenschichten . . . . .	139
5.2.2	Eigenschaften der Viellagenschichten . . . . .	143
5.2.2.1	Eigenspannungen - Viellagenschichten . . . . .	143
5.2.2.2	Mikrohärte - Viellagenschichten . . . . .	148
5.2.3	Mechanisches Verhalten der Viellagenschichten . . . . .	156
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>159</b>

Literaturverzeichnis

163

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Hartstoffe im System B-C-N-Si . . . . .	6
2.2	Potentialverlauf zwischen Plasmamitte und Plasmarand . . . . .	25
2.3	Prinzip der HF-Magnetronzerstäubung . . . . .	27
2.4	Schematischer Aufbau eines Magnetrons . . . . .	29
2.5	Strukturzonenmodell nach Movchan und Thornton . . . . .	32
2.6	Strukturzonenmodell nach Messier . . . . .	33
3.1	Verwendete PVD-CVD-Beschichtungsapparatur . . . . .	36
3.2	Schematische Darstellung zur Herstellung der Viellagenschichten . . . . .	38
3.3	Belegung des Substrattellers . . . . .	39
3.4	Schematischer Aufbau einer Auger-Sonde . . . . .	40
3.5	Prinzip-Skizze des Auger-Effektes . . . . .	41
3.6	Austrittstiefe der Auger-Elektronen . . . . .	42
3.7	Bragg-Brentano-Geometrie . . . . .	42
3.8	Schichtdickenbestimmung auf Silizium . . . . .	47
3.9	Schichtdickenbestimmung mit dem Kalottenschliff . . . . .	48
3.10	Schematische Kraft-Eindring-Charakteristik . . . . .	50
3.11	Bestimmung der Schichteigenspannung . . . . .	52
3.12	Schematischer Aufbau des tribologischen Systems . . . . .	54
3.13	Beispiele für den Verlauf des Reibwertes . . . . .	55
3.14	Bestimmung der Haftfestigkeit . . . . .	56
4.1	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Aufwachsrate - Gasvariation, Substrattemperatur, Targetleistung und Substratvorspannung . . . . .	59
4.2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Chemische Zusammensetzung - Gasvariation . . . . .	60
4.3	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : FTIR-Spektren und Entfaltung - Gasvariation . . . . .	61
4.4	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : FTIR-Spektren - Substratvorspannung . . . . .	61
4.5	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : TEM-Untersuchungen - 60 vol% Argon, T <sub>S</sub> =700°C, P=300 W . . .	62

4.6	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : REM-Aufnahmen der Bruchfläche - Gasvariation, Substrattemperatur und Targetleistung . . . . .	63
4.7	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Vickers-Härte und $E^*$ -Modul - Gasvariation und Substrattemperatur	65
4.8	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Eigenspannung - Gasvariation und Substrattemperatur . . . . .	66
4.9	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Eigenspannung - Targetleistung . . . . .	66
4.10	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Dichte - Gasvariation und Substrattemperatur . . . . .	67
4.11	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Reibwert und Verschleißvolumina - Gasvariation . . . . .	68
4.12	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Reibwert und Verschleißvolumina - Targetleistung . . . . .	69
4.13	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Mittenrauwert - Gaszusammensetzung und Substratleistung . . . . .	69
4.14	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Kritische Last des Versagens - Gasvariation, Substrattemperatur und Targetleistung . . . . .	70
4.15	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Schichtversagen - Gasvariation . . . . .	71
4.16	SiC: Aufwachsrate - Substrattemperatur und Substratvorspannung . . . . .	73
4.17	SiC: Chemische Zusammensetzung - Substrattemperatur und Substratvorspannung . . . . .	73
4.18	SiC: FTIR-Spektren und Entfaltung - Substrattemperatur und Substratvorspannung . . . . .	74
4.19	SiC: Raman-Spektren - Substrattemperatur und Substratvorspannung . . . . .	76
4.20	SiC: TEM-Untersuchungen - $T_S=120-700^\circ\text{C}$ und $U_S=-60-0\text{ V}$ , $T_S=700^\circ\text{C}$ .	77
4.21	SiC: REM-Aufnahmen des Bruchgefüges - $T_S=120^\circ\text{C}$ und $T_S=700^\circ$ . . . . .	79
4.22	SiC: REM-Aufnahmen des Bruchgefüges - $U_S=-10$ und $-60\text{ V}$ , $T_S=700^\circ\text{C}$ .	80
4.23	SiC: Vickers-Härte und $E^*$ -Modul - Substrattemperatur und Substratvorspannung . . . . .	80
4.24	SiC: Eigenspannung - Substrattemperatur und Substratvorspannung . . . . .	81
4.25	SiC: Dichte - Substrattemperatur und Substratvorspannung . . . . .	82
4.26	SiC: Reibwert und Verschleißvolumina - Substrattemperatur . . . . .	83
4.27	SiC: Reibwert und Verschleißvolumina - Substratvorspannung . . . . .	84
4.28	SiC: Mittenrauwert - Substrattemperatur und Substratvorspannung . . . . .	84
4.29	SiC: Kritische Last des Versagens - Substrattemperatur und Substratvorspannung . . . . .	85
4.30	SiC: Grenzflächenversagen - Substrattemperatur und Substratvorspannung	86
4.31	B <sub>4</sub> C: Aufwachsrate - Substrattemperatur . . . . .	87
4.32	B <sub>4</sub> C: Chemische Zusammensetzung - Substrattemperatur . . . . .	88
4.33	B <sub>4</sub> C: FTIR-Spektren - Substrattemperatur . . . . .	88
4.34	B <sub>4</sub> C: TEM-Untersuchungen - $T_S=700^\circ\text{C}$ . . . . .	89
4.35	B <sub>4</sub> C: REM-Aufnahmen des Bruchgefüges - $T_S=120^\circ\text{C}$ und $T_S=700^\circ\text{C}$ . . . . .	90

4.36 B <sub>4</sub> C: Vickers-Härte und <i>E</i> *-Modul - Substrattemperatur . . . . .	91
4.37 B <sub>4</sub> C: Eigenspannung - Substrattemperatur . . . . .	91
4.38 B <sub>4</sub> C: Dichte - Substrattemperatur . . . . .	92
4.39 B <sub>4</sub> C: Mittenrauwert und Reibwert - Substrattemperatur . . . . .	93
4.40 B <sub>4</sub> C: Kritische Last des Versagens - Substrattemperatur . . . . .	93
4.41 B <sub>4</sub> C: Schichtversagen - Substrattemperatur . . . . .	94
4.42 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: Konzentrationstiefenprofil der chemischen Zusammensetzung .	95
4.43 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: Konzentrationstiefenprofil der chemischen Zusammensetzung einer wärmebehandelten Schicht . . . . .	96
4.44 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: FTIR-Spektren . . . . .	97
4.45 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: XRR-Spektren . . . . .	98
4.46 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: TEM- und HRTEM-Aufnahmen - Viellagenschicht mit 360 Ein- zellagen . . . . .	99
4.47 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: REM-Aufnahme des Bruchgefüges - Schicht mit 30 Einzellagen	100
4.48 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: Vickers-Härte . . . . .	101
4.49 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: <i>E</i> *-Modul . . . . .	101
4.50 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: Eigenspannung . . . . .	102
4.51 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: Verschleißvolumina . . . . .	103
4.52 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: Mittenrauwert und Reibwert . . . . .	104
4.53 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: Kritische Last des Versagens . . . . .	104
4.54 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC: Schichtversagen . . . . .	105
4.55 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: Konzentrationstiefenprofil der chemischen Zusammensetzung- Schicht mit 30 bzw. 400 Einzellagen . . . . .	106
4.56 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: FTIR-Spektren . . . . .	107
4.57 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: XRR-Spektren . . . . .	107
4.58 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: TEM-Aufnahme - Viellagenschicht mit 360 Einzellagen . . . .	108
4.59 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: REM-Aufnahme des Bruchgefüges - Schicht mit 30 Einzellagen	109
4.60 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: Vickers-Härte . . . . .	110
4.61 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: <i>E</i> *-Modul . . . . .	110
4.62 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: Eigenspannung . . . . .	111
4.63 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: Mittenrauwert und Reibwert . . . . .	112
4.64 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: Verschleißvolumina . . . . .	112
4.65 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: Kritische Last des Versagens . . . . .	113
4.66 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C: Schichtversagen . . . . .	114
4.67 SiC/B <sub>4</sub> C: Konzentrationstiefenprofil der chemischen Zusammensetzung . .	115
4.68 SiC/B <sub>4</sub> C: FTIR-Spektren . . . . .	116

4.69	SiC/B <sub>4</sub> C: XRR-Spektern . . . . .	117
4.70	SiC/B <sub>4</sub> C: TEM-Aufnahme - Viellagenschicht mit 360 Einzellagen . . . . .	118
4.71	SiC/B <sub>4</sub> C: REM-Aufnahme des Bruchgefüges - Schicht mit 30 Einzellagen .	118
4.72	SiC/B <sub>4</sub> C: Vickers-Härte . . . . .	119
4.73	SiC/B <sub>4</sub> C: Vickers-Härte und E*-Modul - Variation des Schichtdickenverhältnisses . . . . .	119
4.74	SiC/B <sub>4</sub> C: E*-Modul . . . . .	120
4.75	SiC/B <sub>4</sub> C: Eigenspannung . . . . .	121
4.76	SiC/B <sub>4</sub> C: Mittenrauwert und Reibwert . . . . .	122
4.77	SiC/B <sub>4</sub> C: Verschleißvolumina . . . . .	122
4.78	SiC/B <sub>4</sub> C: Reibwert und Verschleißvolumen - Variation des Schichtdickenverhältnisses . . . . .	123
4.79	SiC/B <sub>4</sub> C: Kritische Last des Versagens . . . . .	123
4.80	SiC/B <sub>4</sub> C: Schichtversagen . . . . .	123
5.1	Relativer Zusammenhang zwischen Aufwachsrate, Gaszusammensetzung und Substrattemperatur $T_S$ der Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Schichten . . . . .	125
5.2	Relativer Zusammenhang zwischen Aufwachsrate, Substrattemperatur $T_S$ und Ionenenergie $E_i$ der SiC-Schichten . . . . .	128
5.3	Relativer Zusammenhang zwischen Aufwachsrate, Zusammensetzung und Substrattemperatur $T_S$ der B <sub>4</sub> C-Schichten . . . . .	129
5.4	Relativer Zusammenhang zwischen Eigenschaften, Substrattemperatur, Gaszusammensetzung und Targetleistung der Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Schichten . . . . .	130
5.5	Korrelation zwischen den Eigenschaften und dem Verhalten der Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Schichten . . . . .	133
5.6	Relativer Zusammenhang zwischen Eigenschaften, Substrattemperatur und Ionenenergie der SiC-Schichten . . . . .	134
5.7	Korrelation zwischen den Eigenschaften und dem Verhalten der SiC-Schichten	135
5.8	Relativer Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Substrattemperatur der B <sub>4</sub> C-Schichten . . . . .	136
5.9	Korrelation zwischen den Eigenschaften der B <sub>4</sub> C-Schichten untereinander .	137
5.10	Einfluss des Mittenrauwertes auf den Reibwert der Einlagenschichten . . .	138
5.11	Korrelation zwischen Verschleißvolumen der Schicht und des Gegenkörpers und dem Reibwert . . . . .	139
5.12	Schematische Darstellung unterschiedlicher Grenzflächenstrukturen . . . .	140
5.13	Tiefenverteilung der Ionen und der Schichtatome für $E_i=2$ keV bzw. 250 eV	141
5.14	Durchmischungszonen in Viellagenschichten . . . . .	141

---

5.15	Schematische Darstellung der Eigenspannung ohne Durchmischungsbereiche	144
5.16	Schema der Eigenspannung in Abhängigkeit der Schichtdicke und der Mobilität der Teilchen . . . . .	144
5.17	Eigenspannungsmodell der Viellagenschichten . . . . .	145
5.18	Schematische Darstellung der Eigenspannung in Viellagenschichten . . . .	148
5.19	Schematische Darstellung des vom Indenter beeinflussten Volumen . . . . .	151
5.20	Tiefenprofil der Härte einer Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC-Viellagenschicht . . . . .	152
5.21	Schema des Härteverlaufs mit der Modulationslänge . . . . .	152
5.22	Schematische Darstellung der Vickers-Härte und des E*-Modul in Viellagenschichten . . . . .	154
5.23	Einfluss der Eigenspannung auf die Härte der Viellagenschichten . . . . .	156
5.24	Einfluss der Härte auf die Verschleißvolumina der Viellagenschichten . . . .	157
5.25	Zusammenhang zwischen Verschleißvolumen der Viellagenschichten und des Gegenkörpers und dem Reibwert . . . . .	157



# Tabellenverzeichnis

2.1	Charakteristische Eigenschaften der verwendeten Hartstoffe . . . . .	7
2.2	Literatur-Übersicht über die $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}\text{H}_y$ -Schichten . . . . .	9
2.3	Literatur-Übersicht über die $\text{SiC}_x\text{H}_y$ -Schichten . . . . .	13
2.4	Literatur-Übersicht über die $\text{B}_{4-x}\text{C}$ -Schichten . . . . .	16
2.5	Literatur-Übersicht der Viellagenschichten . . . . .	20
3.1	Zuordnung der Messverfahren zu den verwendeten Substraten . . . . .	36
3.2	Abscheideparameter der Einlagenschichten . . . . .	37
3.3	Abscheideparameter der Viellagenschichten . . . . .	37
3.4	Auftretende Absorptionsbanden der verschiedenen Gruppen . . . . .	46
3.5	Prüfbedingungen beim Reibverschleißversuch . . . . .	54
4.1	$\text{Si}_3\text{N}_4$ : Parameterwahl zur Abscheidung der Schichten . . . . .	58
4.2	$\text{SiC}$ : Parameterwahl zur Abscheidung der Schichten . . . . .	72
4.3	$\text{SiC}$ : Gemessene Netzebenenabstände $d_n$ - Substratvorspannung . . . . .	78
4.4	$\text{SiC}$ : Prüfbedingungen für tribologische Untersuchungen . . . . .	83
5.1	Massenabhängiger Anteil der totalen Zerstäubungsrate für Silizium und Stickstoff in einem $\text{Ar}/\text{N}_2$ -Plasma . . . . .	126
5.2	Durchmischung in den Viellagenschichten . . . . .	142
5.3	Thermische Ausdehnungskoeffizienten und thermische Eigenspannung . . . . .	146
5.4	Vergleich der gemessenen Eigenspannung mit dem arithmetischen bzw. gewichteten Mittelwert der Einlagenschichten . . . . .	147
5.5	Vergleich der gemessenen Härte mit dem arithmetischen Mittelwert der Einlagenschichten . . . . .	153
5.6	Vergleich des gemessenen $E^*$ -Moduls mit dem arithmetischen Mittelwert der Einlagenschichten . . . . .	153



# Formelzeichen und Abkürzungen

## Formelzeichen

$a$	Gitterkonstante in nm
$a_\nu$	Extinktionskoeffizient
$a_c$	kovalenter Bindungsanteil
$a_i$	ionischer Bindungsanteil
$A_F$	Fläche des Vickerspyramideneindrucks in der Schicht in $\text{m}^2$
$A_i$	Fläche des Vickerspyramideneindrucks in der i-ten Lage in $\text{m}^2$
$A_V$	gesamte Fläche des Vickerspyramideneindrucks in $\text{m}^2$
$b_S$	Profilbreite der Verschleißspur in mm
$\vec{B}$	magnetische Flussdichte in $\text{kg}/\text{s}^2 \cdot \text{A}$
$B1-B10$	Silizium-Biegebalken
$c$	Gitterkonstante in nm
$C$	Konstante
$C_{cr}$	Konstante zur Beschreibung der Risserzeugung
$C_e$	Konstante zur Beschreibung der elastischen Deformation
$C_p$	Konstante zur Beschreibung der plastischen Deformation
$C_s$	Anteil zur Entstehung von Oberflächen
$d$	Schichtdicke in $\mu\text{m}$
$d_{12}, d_{21}$	Dicke der Übergangsbereiche in Viellagschichten in nm
$d_{calo}$	Durchmesser des Kalottenschliffs an der Oberfläche der Schicht in nm
$dF/dh$	Steigung der Tangente an den oberen Teil der Entlastungskurve
$d_{ges}$	Gesamtschichtdicke in nm
$d_H$	arithmetischer Mittelwert der Härteeindruckdiagonalen in m
$d_i$	Dicke der i-ten Lage in nm
$d_{int}$	Breite der Übergangszone der Eigenspannung in nm
$D_m$	mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierten Netzebene

$d_n$	Netzebenenabstand in nm
$d_{RS}$	Plasmarandschicht in nm
$d_{Si_3N_4}, d_{B_4C}$	Einzellagendicke der Komponente $Si_3N_4, B_4C$ in nm
$d_{sub}$	Dicke des Substrates (hier: 0,375 mm)
$d_{sub-schicht}$	Durchmesser des Kalottenschliffs am Übergang Schicht-Substrat in nm
$d_{TS}$	Abstand Target-Substrat in cm
$e_0$	Elementarladung ( $e_0=1,602177 \cdot 10^{-19}$ C)
$E$	Elastizitätsmodul in GPa
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke in $kg \cdot m/s^2 \cdot C$
$E(K)$	Bindungsenergien der $K$ -Schale in eV
$E(L_1), E(L_{2,3})$	Bindungsenergien der $L_1$ - bzw. $L_{2,3}$ -Schale in eV
$E^*$	reduziertes Elastizitätsmodul in GPa
$E_0$	Bindungsenergie in eV
$E_\nu$	Energie des harmonischen Oszillators in eV
$\Delta E$	beim Auger-Prozess auf ein Elektron übertragene Energie in eV
$E_a$	Aktivierungsenergie in eV
$E_F$	Elastizitätsmodul der Schicht in GPa
$E_i$	Ionenenergie in eV
$E_J$	Rotationsenergie in eV
$E_{kin}$	kinetische Energie des Auger-Elektrons in eV
$E_{n'}, E_n$	Energie der Elektronen des Anfangs- bzw. Endzustandes (Auger-Prozess) in eV
$E_{opt}$	optimale Energie in eV
$E_p$	Primärelektronenenergie in eV
$E_S$	Schwellenenergie in eV
$E_{Sub}$	Elastizitätsmodul des Substrates in GPa
$E_{SB}$	Oberflächenbindungsenergie in eV
$f(d)$	Funktion abhängig von der Schichtdicke ( $0 \leq f(d) \leq 1$ )
$\vec{F}$	Lorentz-Kraft in N
$F$	Prüfkraft in N
$F_H$	Haftfestigkeit in N
$F_{max}$	maximale Prüfkraft in N
$h$	Plancksches Wirkungsquantum ( $h=6,6 \cdot 10^{-34}$ J·s)
$h_{max}$	maximale Eindringtiefe bei max. Prüfkraft in m

$h_p$	plastische Eindringtiefe in m
$h_{tencor}$	Höhendifferenz zwischen abgedecktem Substrat und Schicht in nm
$H$	Härte in Pa
$H1, H2$	Hartmetallsubstrate
$H3$	Edelstahlquader zur Bestimmung der Substrattemperatur
$H_C$	gemessene Härte in Pa (engl.: „ <i>superficial composite hardness</i> “)
$H_F$	Schichthärte in Pa
$H_i$	Härte der i-ten Lage in Pa
$H_{plast}$	plastische Härte in Pa
$H_S$	Substrathärte in Pa
$HU$	Universalhärte in Pa
$HV$	Härtewert nach Vickers entsprechend Eindruckkraft in Pa
$I_d$	Intensität nach Durchlaufen der Probe
$I$	Trägheitsmoment in $J \cdot s^2$
$I_0$	Anfangsintensität
$j_e^a$	Elektronenanlaufstromdichte in $A/m^2$
$j_e^s$	Elektronensättigungsstromdichte in $A/m^2$
$j_i^s$	Ionensättigungsstromdichte in $A/m^2$
$J$	Rotationsquantenzahl
$k$	Boltzmann-Konstante ( $k=1,380658 \cdot 10^{-23} J/K$ )
$k_1$	Proportionalitätsfaktor
$k_2$	Proportionalitätsfaktor
$k_H$	Korrekturfaktor bei der Berechnung der Haftfestigkeit
$k_{HO}$	reduzierte Kraft des harmonischen Oszillators $J/m^2$
$k_V$	dimensionsloser Formfaktor (Vickerspyramide $k_V=0,179$ )
$K_{XRD}$	konstanter Formfaktor (i.a. $K_{XRD}=1$ )
$K$	Bezeichnung der Elektronenschale eines Atoms
$l_B$	Bindungslänge in nm
$l_{f_i}$	Dicke der i-ten Einzellege in nm
$l'_{f1}$	durch Schrägschliff verbreiterte Einzellegedicke in nm
$L$	Messlänge in mm
$L_{2,3}$	Bezeichnung der Elektronenschalen in einem Atom
$L_c$	kritische Last des Versagens im Ritztest in N
$L_G$	Griffith-Länge in nm
$L_k$	Kameralänge in nm (hier: 930 nm)

---

$m$	Dicke einer monoatomaren Lage in nm
$m_a$	Atommasse in kg
$m_e$	Elektronenmasse in kg
$m_i$	Ionenmasse in kg
$n$	Ordnung
$n, n'$	Quantenzahl des Anfangs- bzw. Endzustandes
$n_B$	Brechungsindex
$n_0$	Neutralteilchendichte in $\text{m}^{-3}$
$n_a$	Anzahl der Atome pro Molekül
$n_B$	Brechungsindex
$n_e$	Elektronendichte in $\text{m}^{-3}$
$n_i$	Ionendichte in $\text{m}^{-3}$
$N$	Anzahl der Einzellagen in einer Viellagenschicht
$N_a$	molekulare Dichte
$N_i$	Anzahl der Streuzentren pro Volumeneinheit in $\text{nm}^3$
$p$	Gasdruck in Pa
$P$	Targetleistung in W
$r$	Spitzenradius des Rockwell-Diamanten in mm
$r_K$	Radius der Lauffläche auf der Kugel in mm
$r_{Larmor}$	Larmor-Radius in m
$R_a$	arithmetischer Mittenrauwert in nm
$R_A$	Ätzrate in nm/s
$R_B$	Radius der Beugungsringe in nm
$R_K$	Radius der Kugel in mm
$R_{Kugel}$	Radius der Kalottenkugel in nm
$R_S$	Aufwachsrate in nm/min
$S1-S10$	Siliziumsubstrate
$S$	Korngröße in nm
$t$	Beschichtungsdauer in s
$t_A$	Ätzzeit in s
$t_S$	Profiltiefe der Verschleißspur in mm
$\Delta T$	Temperaturdifferenz in K
$T$	Transmission ( $T = I/I_0$ )
$T_0$	Neutralteilchentemperatur in K
$T_e$	Elektronentemperatur in K

$T_i$	Ionentemperatur in K
$T_A$	Temperatur zur Wärmenachbehandlung in °C
$T_M$	Schmelztemperatur in °C
$T_{meas}$	Substrattemperatur während der Messungen in °C
$T_S$	Substrattemperatur während der Beschichtung in °C
$U_{A,DC}$	Spannung für den Ätzprozess in V
$U_{HF}$	Hochfrequenzspannung in V
$U_{Pl-W}$	Plasmawand-Potential in V
$U_S$	Substratvorspannung in V
$U_{SB}$	Targetspannung bzw. „Self-Bias“ in V
$\vec{v}$	Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu den Magnetfeldlinien in m/s
$\vec{v}_{E \times B}$	Driftgeschwindigkeit m/s
$W_{Kugel}$	Verschleißvolumen der Kugel in mm <sup>3</sup>
$W_{Schicht}$	Verschleißvolumen der Schicht in mm <sup>3</sup>
$\Delta x$	im Film gemessene Breite des Beugungsringes in nm
$Y_{tot}$	totale Zerstäubungsrate in Atome/Ion
$Y_{tot}^*$	massenabhängiger Teil der totalen Zerstäubungsrate
$Z$	Kernladungszahl
$\alpha$	Ionisierungsgrad
$\alpha_F, \alpha_S$	thermische Ausdehnungskoeffizient der Schicht, des Substrates in 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
$\alpha_i$	Bohm-Faktor
$\alpha_P$	Faktor, charakterisiert den Potentialabfall (Niederdruckplasmen im allg. $\alpha=0,6$ )
$\beta_{1/2}$	Halbwertsbreite in °
$\delta$	Korrektur des gemittelten Brechungsindex
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_0=8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m)
$\epsilon_A, \epsilon_B$	Elektronegativität der Elemente A, B
$\lambda$	Wellenlänge der Elektronen (bei 300 keV $\lambda=1,968$ nm)
$\lambda_D$	Debye-Länge in m
$\lambda_i(E_p, Z)$	Informationstiefe in nm
$\lambda_{Cu-K\alpha}$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung ( $\lambda_{Cu-K\alpha}=0,154$ nm)
$\Lambda$	Modulationslänge ( $\Lambda=l_{f1}+l_{f2}$ ) in nm
$\mu$	Reibwert

$\mu_{HO}$	reduzierte Masse des harmonischen Oszillators
$\mu_{magn}$	magnetisches Moment
$\mu_Z$	Massenabsorptionskoeffizient
$\nu$	Querkontraktionszahl bzw. Poisson-Zahl
$\nu_F$	Poisson-Zahl der Schicht
$\nu_{HO}$	Schwingungsquantenzahl
$\nu_{Si_3N_4}, \nu_{SiC}, \nu_{B_4C}$	Wellenzahl der Absorptionsbanden für Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, B <sub>4</sub> C
$\rho$	Dichte in g/cm <sup>3</sup>
$\Delta\rho_{max}/\rho_0$	maximale Verdichtung
$\sigma$	Eigenspannung in GPa
$\sigma_{12}, \sigma_{21}$	Grenzflächenspannung zwischen Schicht 1 und 2 bzw. 2 und 1 in GPa
$\sigma_{ges}$	Eigenspannung einer Viellagenschicht in GPa
$\sigma_i$	intrinsische Eigenspannung in GPa
$\sigma_{i,1}, \sigma_{i,2}$	intrinsische Eigenspannung der Komponente 1, 2 in GPa
$\sigma_{int}$	Eigenspannung an den Grenzflächen in GPa
$\sigma_{int,sub}$	Eigenspannung zwischen Substrat und Schicht in GPa
$\sigma_{gemessen}$	gemessene Eigenspannung in GPa
$\sigma_s(E_p, Z)$	Streuquerschnitt
$\sigma_{rms,1}, \sigma_{rms,2}$	Breite der Übergangszonen zwischen den Einzellagen in Viellagenschichten
$\sigma_{therm}$	thermische Eigenspannung in GPa
$\sigma_{th,12}, \sigma_{th,21}$	thermische Spannung zwischen Schicht 1 und 2 bzw. 2 und 1 in GPa
$\sigma_{viellagen}$	Eigenspannung in Viellagenschichten in GPa
$\Delta\vartheta$	Linienverbreiterung
$\Theta$	Goniometerwinkel in °
$\omega_{Larmor}$	Larmor-Frequenz in s <sup>-1</sup>
$\Phi_A$	Austrittsarbeit im Fetskörper in eV
$\Phi_H$	Faktor zur Gewichtung, empirisch oder physikalisch
$\Phi_i$	Ionenfluss in Ionen/s·m <sup>2</sup>
$\Phi_n$	Neutralteilchenfluss in Teilchen/s·m <sup>2</sup>
$\zeta$	halber Winkel der Indenterspitze (Vickerspyramide $\zeta=68^\circ$ )

## Abkürzungen

AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie
Ar	Argon
B	Bor
B <sub>4</sub> C	Borcarbid
c-BN	kubisches Bornitrid
a-C	amorpher Kohlenstoff
Co	Cobalt
CVD	chemische Abscheidung aus der Gasphase (engl.: <i>chemical vapour deposition</i> )
DC	Gleichstrom
ECR-CVD	Elektron-Zyklotron-Resonanz-Gasphasenabscheidung (engl.: <i>electron cyclotron resonance chemical vapour deposition</i> )
<i>E</i> -Modul	Elastizitätsmodul
<i>E</i> *-Modul	reduzierter Elastizitätsmodul
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
H, H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HF	Hochfrequenz
HFCVD	Hochfrequenzgasphasenabscheidung
HM	WC-Co-Hartmetall-Wendeschneidplatte
HMDS	Si <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>
ICP-CVD	engl.: <i>inductively coupled plasma chemical vapour deposition</i>
LACVD	Laser-unterstützte Gasphasenabscheidung (engl.: <i>laser assisted chemical vapour deposition</i> )
MIR	Mittlerer Infrarotbereich
MIBD	Molekular-Strahl-Deposition (engl.: <i>molecular ion beam deposition</i> )
N, N <sub>2</sub>	Stickstoff
NIR	nahes Infrarot
PACVD	plasma-unterstützte Gasphasenabscheidung (engl.: <i>plasma assisted chemical vapour deposition</i> )
PECVD	plasma-gestützte Gasphasenabscheidung (engl.: <i>plasma enhanced chemical vapour deposition</i> )
PVD	physical vapor deposition

REM	Rasterelektronenmikroskopie
$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	trigonales, hexagonales Siliziumnitride
$\alpha$ -SiC, $\beta$ -SiC	hexagonales, kubisches Siliziumcarbid
$sp^2$	Elektronenkonfiguration eines Bindungstyps bei dem ein s- und zwei p-Orbitale besetzt sind
TACVD	thermisch-aktivierte Gasphasenabscheidung (engl.: <i>thermal activated chemical vapour deposition</i> )
Ta(Nb)C	Tantalniobcarbid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TiC	Titancarbid
TiN	Titannitrid
WC	Wolframcarbid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
VIS	sichtbares Licht (engl.: <i>visible light</i> )
XRR	Röntgenreflektivität

# Kapitel 1

## Einleitung und Aufgabenstellung

Seit einigen Jahren geht die Entwicklung dünner Hartstoffschichten in Richtung von funktionsoptimierten, nanoskaligen Verschleißschutzschichten für hochbeanspruchte Bauteile und Werkzeuge wie beispielsweise in der metallverarbeitenden Industrie. Das Aufbringen dieser Schichten zur Veredelung der Oberflächen kann die Eigenschaften des Bauteils gegenüber dem Grundkörper grundlegend verändern, so dass ein kostengünstigerer Werkstoff als Grundkörper gewählt werden kann und gleichzeitig höhere Standzeiten erzielt werden. Außerdem können Rüstzeiten verkürzt und Werkzeugteile wiederverwendet werden. Im Mittelpunkt der Untersuchung stehen hier Anforderungen an die Schutzschichten wie eine hohe Härte und Zähigkeit, sowie ein hoher Verschleißwiderstand, eine geringe Wechselwirkung mit dem Kontaktmaterial, thermische und chemische Beständigkeit, Reduktion der Eigenspannung und eine hohe Haftfestigkeit auf den zu beschichtenden Bauteilen und Werkzeugen, in der Regel Werkzeugstahl und Hartmetall.

Neben dem Anforderungsprofil an die Eigenschaften der Schutzschichten sind eine einfache technische Realisierbarkeit und eine niedrige Abscheidetemperatur wichtige Aspekte, um eine Phasenumwandlung des häufig aus Stahl bestehenden Grundkörpers zu vermeiden. Aufgrund ihrer Eigenschaften sind Materialien wie Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), Siliziumcarbid ( $\text{SiC}$ ) und Borcarbid ( $\text{B}_4\text{C}$ ), die zu den kovalenten Hartstoffen gehören, vielversprechende Werkstoffe für den Verschleißschutz. So gehören  $\text{SiC}$  und  $\text{B}_4\text{C}$  neben Diamant und  $c\text{-BN}$  zu den härtesten Materialien. Borcarbid besitzt oberhalb von  $T=1000^\circ\text{C}$  die höchste Warmhärte. Zusätzlich zeichnen sich diese Materialien insbesondere durch ihre chemische und thermische Beständigkeit sowie ihre hohe optische Transparenz aus. Infolgedessen sind sie für ein breites Gebiet technologischer Anwendungen neben dem Verschleißschutz interessant.

Andere Anwendungsbereiche sind aktive Hochtemperatur-Halbleiterbauelemente, photoaktive Halbleiterelemente für den UV-Bereich, als Oxidations- und Korrosionsschutzschichten für optische Bauteile. Die genannten vorwiegend kovalent gebundenen Materialien werden aufgrund der zu geringen Beweglichkeit der schichtbildenden Teilchen bei den

für PVD-Verfahren typischen Substrattemperaturen meist amorph abgeschieden. Deshalb muss bei der Materialauswahl für die zu entwickelnden Verschleißschutzschichten darauf geachtet werden, dass die Gefahr einer Nachkristallisation der amorphen Materialien durch die an der Oberfläche von Werkzeugen zum Teil auftretenden hohen Temperaturen (z.B. bei Umformwerkzeugen bis 200-400°C, Werkzeugen zur Zerspanung von Aluminium bis 600°C oder Eisenlegierungen bis 700–800°C) im Einsatz besteht. Eine durch diese Temperaturen ausgelöste Strukturänderung im Schichtmaterial verändert die Eigenschaften der Schutzschicht und kann auch zum Schichtversagen führen.

Bei amorphen Materialien gibt es im Gegensatz zu kristallinen Materialien nur wenige Möglichkeiten, gezielt Einfluss auf ihren Aufbau und ihre Eigenschaften zu nehmen. Eine Möglichkeit ist die Erzeugung von Grenzflächen in den Schutzschichten, beispielsweise in Form von Nanokompositen oder Viellagenschichten, wobei im Falle der Viellagenschichten die gewünschte Anzahl der Grenzflächen zur Optimierung der Eigenschaften eingestellt werden kann. Bei amorphe Viellagenschichten kann der Effekt durch Einbringen von Grenzflächen auf die Eigenschaften und das Verhalten durch Variation der Lagenzahl gezielt untersucht werden. Bei kristallinen Viellagenschichten hingegen gibt es zusätzlich eine Vielzahl von Effekten wie Nanostabilisierung, Texturierung und Gitterfehlpassung, die an sich die Eigenschaften der Einzellagen verändern. Andererseits bieten kristalline Viellagenschichten durch Nanostabilisierung einer Komponente in einer der zweiten Komponente ähnlichen Struktur die Möglichkeit der Bildung einer neuartigen, metastabilen Phase. Das Konzept der nanoskaligen Viellagenschichten bietet einige Vorteile der Energiedissipation durch Rissablenkung an Grenzflächen, die gleichzeitig eine Erhöhung der Zähigkeit der ansonsten spröden, überwiegend kovalent gebundenen Hartstoffschichten bewirkt. Gleichzeitig kann die Beschaffenheit der Grenzflächen durch Wahl der Beschichtungsparameter kontrolliert werden.

Die Eigenschaften mehrlagiger Schichten werden sowohl durch den Aufbau, die Eigenschaften und insbesondere die Dicke der Einzellagen als auch durch die Zahl und Beschaffenheit der Grenzflächen bestimmt. Dabei hängt die jeweilige Grenzflächenzone empfindlich von dem Charakter der sich treffenden Schichtmaterialien, der Struktur in der sie vorliegen, und der Abscheidekinetik ab. Viellagenschichten haben sich bereits in vielen technischen Bereichen als vielversprechendes Konzept zur Optimierung mechanischer Eigenschaften bewährt. Allerdings wurde dieses Konzept bisher lediglich auf Systeme mit mindestens einer kristallinen Komponente auf der Basis der Übergangsmetallcarbide und -nitride angewendet. Rein amorphe Viellagenschichtsysteme wurden bisher noch nicht umfassend untersucht.

In der vorliegenden Arbeit soll die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Anzahl der Grenzflächen in amorphen, überwiegend kovalent gebundenen Viellagenschichten sowie eine mögliche Nanostabilisierung in Viellagenschichten aus dem quarternären System

B-C-N-Si umfassend untersucht werden. Hierfür sollen zunächst die Materialien als Einlagenschichten bei verschiedenen beschichtungsrelevanten Parametern in einem für PVD-Verfahren typischen Bereich abgeschieden und hinsichtlich ihres Aufbaus, ihrer mechanischen Eigenschaften und ihres Verhaltens charakterisiert werden. Dabei soll auch untersucht werden, ob die Einzellagen bei den vorgegebenen Beschichtungsbedingungen kristallin abgeschieden werden können. Damit sollen einerseits zusätzlich Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Schichtaufbau und mechanischen Eigenschaften der einlagigen Schichten erlangt werden, andererseits sind diese Informationen Voraussetzung für die Beurteilung des Einflusses der Grenzflächen in den Viellagenschichten. Anschließend sollen aus diesen Einlagenschichten diejenigen mit optimierten Eigenschaften ausgewählt und in Viellagenschichten kombiniert werden. Im Vordergrund der Herstellung und Charakterisierung der amorphen Viellagenschichten steht eine mögliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, die in vielen kristallinen Viellagenschichten gefunden wurde. Dazu gehören die Erhöhung der Zähigkeit durch Rissausbreitung entlang von Grenzflächen, Härteerhöhung und ein Abbau von Eigenspannungen. Zusätzlich soll die Möglichkeit der Nanostabilisierung einer der Komponenten in der Struktur der anderen im Viellagenverbund untersucht werden, sofern eines der Materialien kristallin abgeschieden werden kann. Bei der Untersuchung der Viellagenschichten sollen desweiteren Informationen über die Beschaffenheit der Grenzflächen unter Verwendung der Rasterelektronenmikroskopie, der Transmissionselektronenmikroskopie, der Augerelektronenmikroskopie und der Röntgenreflektivität erarbeitet werden.



# Kapitel 2

## Grundlagen und Literaturübersicht

### 2.1 Das System B-C-N-Si

Vielversprechende Schutzschichten für tribologische Anwendungen weisen im allgemeinen eine hohe Härte, gute Haftfestigkeit, hohe Zähigkeit sowie eine gute Korrosionsbeständigkeit auf [59].

In der vorliegenden Arbeit wurden Hartstoffschichten aus dem System B-C-N-Si hergestellt. Als superharte werden Materialien bezeichnet, deren Härte über 4000 HV liegt [46]. Diese Härten erreichen nur Elementverbindungen, die kovalente bzw. überwiegend kovalente Bindungen aufweisen. Eine weitere Eigenschaft superharter Materialien ist die geringe Bindungslänge. Nach dem Modell von Kisly [87] wird die Härte  $H$  eines Materials durch vier Terme beschrieben.

$$H = \frac{E_0 a_c}{l_B^2} \left( \frac{C_e}{\sqrt{l_B}} + \frac{C_p}{l_B} + \frac{C_{cr}}{\sqrt{L_G}} + C_s \right) \quad (2.1)$$

- mit  $E_0$  = Bindungsenergie  
 $a_c$  = kovalenter Bindungsanteil  
 $l_B$  = Bindungslänge  
 $C_e$  = Konstante zur Beschreibung der elastischen Deformation  
 $C_p$  = Konstante zur Beschreibung der plastischen Deformation  
 $C_{cr}$  = Konstante zur Beschreibung der Risserzeugung  
 $C_s$  = Anteil zur Entstehung neuer Oberflächen  
 $L_G$  = Griffith-Länge

Der erste Term beschreibt die elastische Deformation des Materials, ohne dass Risse und Versetzungen entstehen. Im zweiten Term wird die plastische Deformation durch die Bewegung von Versetzungen durch den Frank-Read-Mechanismus beschrieben, wobei eine

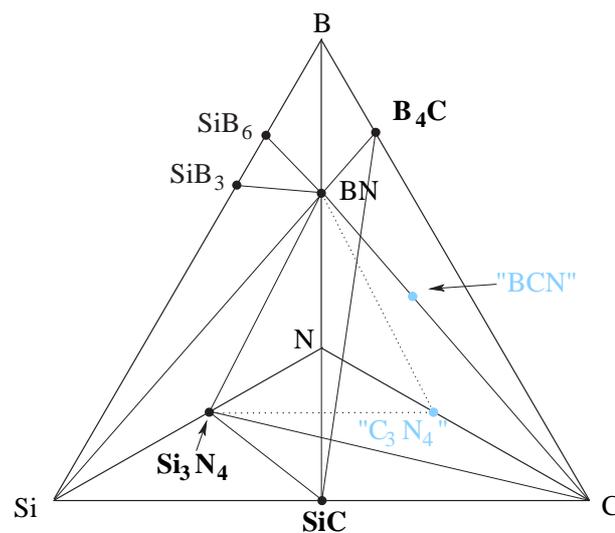
kritische Spannung vorausgesetzt wird. Der dritte Term stellt den Anteil dar, der durch die Ausbreitung von Rissen entsteht. Bestimmt wird die Rissausbreitung durch die Deformationsenergie auf der einen Seite und die Energie zur Bildung neuer Oberflächen auf der anderen Seite, die nach Kisly proportional zur Oberflächenenergie der neuentstehenden Oberfläche ist. Somit steigt die Härte  $H$  eines Festkörpers unter anderem mit zunehmender Bindungsenergie  $E_0$  und einem zunehmenden kovalenten Bindungsanteil  $a_c$  und einer abnehmenden Bindungslänge  $l_B$ . Der kovalente Bindungsanteil kann durch die Gleichung (2.2) berechnet werden, da  $a_c = 1 - a_i$  gilt.

$$a_c = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(\epsilon_A - \epsilon_B)^2\right] \quad (2.2)$$

mit  $a_i$  = ionischer Bindungsanteil  
 $\epsilon_A, \epsilon_B$  = Elektronegativität des Elementes A, B

Zusätzlich beeinflussen das Gefüge, die Texturierung sowie Eigenspannungen der Schichten die Härte.

Das System B-C-N-Si beinhaltet die wichtigsten nichtoxidischen Hochleistungskeramiken, die sich durch hohe Härte und sehr gute Temperaturbeständigkeit auszeichnen. Im quarternären System B-C-N-Si, wie in Abb. 2.1 dargestellt, existieren im thermodynamischen Gleichgewicht die binären Phasen SiC,  $B_4C$ ,  $Si_3N_4$ , BN und die Siliziumboride  $SiB_3$  und  $SiB_6$ . Zusätzlich ist die Lage der möglichen metastabilen Phasen „ $C_3N_4$ “ [101] und „BCN“ eingezeichnet. In Abb. 2.1 sind durch Konoden die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Phasen eingefügt. Demnach stehen die Phasen  $Si_3N_4$  und SiC miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht. Genauso verhält es sich mit SiC und



**Abbildung 2.1:** Hartstoffe im System B-C-N-Si, grau: mögliche metastabile Materialien.

B<sub>4</sub>C. Dagegen stehen die Phasen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und B<sub>4</sub>C nicht miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht, so dass hier eine Phasenreaktion hin zu den Phasen SiC und BN stattfindet.

In Tabelle 2.1 sind verschiedene Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Materialien zusammengefasst. In den folgenden Teilkapiteln soll auf die einzelnen Materialien und ihre Herstellung näher eingegangen werden.

	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\alpha$ -SiC	$\beta$ -SiC	B <sub>4</sub> C
<b>Struktur</b>					
Gitterstruktur	trigonal	hexagonal	hexagonal	kubisch	rhomboedr.
Gitterkonstante $a$	0,766	0,7586	0,30807	0,5617	
$c$ in nm	0,5615	0,2902	1,5117	1,2137	
Bindungslängen $l_B$ in nm	0,175		0,189		0,164
Bindungsenergie $E_0$ in eV	11,28		9,52		12,69
Dichte in g/cm <sup>3</sup>	3,18	3,44	3,20	3,22	2,45–2,52
kovalenter Bindungsanteil $a_c$	0,739		0,998		0,914
<b>Mechanische Eigenschaften</b>					
Härte in HV	1400–3200	2000-3000	3500	2400–3300	3500–4500
E-Modul in GPa	320	290	440	480	440–470
<b>elektrische Eigenschaften</b>					
spez. el. Widerstand in $\Omega\text{cm}$			$10^3$ – $10^5$		
<b>thermische Eigenschaften</b>					
Wärmeleitfähigkeit in W/mK				90–160	30–90
Schmelztemperatur in °C	1900		$2830 \pm 40$	$2830 \pm 40$	2450
therm. Ausdehnung in $10^{-6}/\text{K}$	2,4–3,3	3,39	4,5–5,5	6	5,6
<b>optische Eigenschaften</b>					
opt. Bandlücke in eV	4,5–5			2,2	0,8

**Tabelle 2.1:** Charakteristische Eigenschaften von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC und B<sub>4</sub>C [59, 138].

## 2.1.1 Siliziumnitrid

### 2.1.1.1 Modifikationen, Eigenschaften und Anwendungen

Auf dem binären Schnitt Si-N gibt es zwei Modifikationen der Phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit einem N-Gehalt von 57,1 at%. Das kristalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kann als metastabile, trigonale  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- oder als stabile, hexagonale  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Phase vorliegen.

$\text{Si}_3\text{N}_4$  ist ein interessantes Material aufgrund seiner hervorragenden mechanischen, chemischen, dielektrischen und optischen Eigenschaften wie hohe Härte, hoher Elastizitätsmodul, chemische und thermische Beständigkeit und geringe Absorption in optischen Anwendungen. Der Anwendungsbereich von Siliziumnitridschichten reicht aus diesem Grund von Verschleißschutzschichten über Isolations- und Passivierungsschichten in der Halbleiterindustrie [169] bis zu Antirefektionsschichten für Solarzellen [151]. Zur Herstellung von Siliziumnitridschichten können sowohl Verfahren zur chemischen (CVD, engl.: *chemical vapour deposition*), als auch physikalischen (PVD, engl.: *physical vapour deposition*) Gasphasenabscheidung (vgl. Kap. 2.2) verwendet werden. Siliziumnitrid-Schichten werden aber hauptsächlich mittels CVD-Verfahren für die Herstellung mikroelektronischer Bauteile als Oxidationsmasken, Zwischenschichtisolatoren, Diffusionsbarrieren und Passivierungsschichten [81, 13, 117, 103, 146, 154] abgeschieden. In den beiden nachfolgenden Kapiteln werden die beiden zu unterscheidenden Abscheidungsverfahren getrennt behandelt und sollen ein Überblick über den Stand der Technik geben (vgl. auch Tab. 2.2).

### 2.1.1.2 Herstellung von $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}:\text{H}$ mittels CVD-Verfahren

Stöchiometrische, hydrogenisierte  $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{H}$ -Schichten hoher Qualität könnten mittels CVD-Verfahren bei Substrattemperaturen oberhalb von  $700^\circ\text{C}$  abgeschieden werden [102, 11]. Die stöchiometrische Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gestaltet sich schwierig, da die Zusammensetzung stark von den Prozessparametern abhängt.

Die CVD-Verfahren werden eingeteilt in thermische CVD-Verfahren (TACVD), die im allgemeinen bei Temperaturen  $T_S$  zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $1900^\circ\text{C}$  arbeiten, und plasmaunterstützte CVD-Verfahren (PECVD), deren Prozesstemperaturen in der Regel deutlich unter diesen Temperaturen liegen. Niedrige Prozesstemperaturen sind vor allem im Bereich der Mikroelektronik sehr wichtig, da die zu beschichtenden Halbleiterbauelemente meist temperaturempfindlich sind.

Die mit PECVD ( $T=80\text{--}150^\circ\text{C}$ ) hergestellten polymerartigen, siliziumreichen  $\text{SiN}_x:\text{H}$ -Schichten für die Sensor-Technik im VIS/NIR/MIR-Bereich, zeigten eine Oxidationsbeständigkeit von mehr als einem Jahr [152]. Aufgrund der geringen Substrattemperatur, die unter der Aushärtungstemperatur von Photolack liegt, und der guten Haftung eignen sich diese Schichten für die Anwendung als Ätzmasken, Phasenschiebungsmasken in der Lithographie im tiefen Ultravioletten-Bereich, für Antirefektionsschichten, Zwischenschichtdielektrika und für die Sensor-Technik [152].

Kwaterna et al. [88] untersuchten die Standzeiten von beschichteten Hartmetallschneidwerkzeugen, die mittels CVD-Verfahren mit hydrogenisierten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beschichtet wurden. Diese Schichten wurden in einem Gasgemisch aus 4%  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Argon als Trägergas bei Substrattemperaturen von  $800\text{--}1250^\circ\text{C}$  abgeschieden und erreichten eine Härte von 35 GPa bis 56 GPa. Ab einer Substrattemperatur  $T_S$  von  $1100^\circ\text{C}$  konnte eine Phase

Herstellung			Aufbau			Eigenschaften und Verhalten						Ref.					
Verfahren	Abscheideparameter		Material	Analyse-Verfahren			Eigenschaften			Verhalten		Ref.					
	Target	Plasma		Substrat	F/T	R	X	A	T	A	H		R <sub>a</sub>	L <sub>c</sub>	μ	wert	
PVD-Verfahren: Magnetroneinstäubung																	
DC P=1-1,5 kW	Si	p=0,69 Pa 80 sccm Ar 5-25 sccm N <sub>2</sub>	SiN <sub>x</sub>	x													[102]
DC U <sub>S</sub> =0-100 V	Si	N <sub>2</sub> p=1·10 <sup>-4</sup> mbar T=500°C	SiN <sub>x</sub>	x													[130]
DC T <sub>S</sub> =125-230°C	Si	Ar, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	SiN <sub>x</sub> :H	x													[109]
DC P=100 W	Si	p <sub>Ar,N<sub>2</sub></sub> =0,5 Pa	SiN <sub>x</sub>														[113]
DC P=50-70 W	Si	Ar, N <sub>2</sub>	SiN <sub>x</sub>														[90]
HF P=100 W	Si	Kr, N <sub>2</sub>	SiN <sub>x</sub>	x													[154]
HF P=400 W	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	p <sub>N<sub>2</sub></sub> =0,53 Pa	SiN <sub>x</sub>	x													[11]
HF	Si	p <sub>Ar+N<sub>2</sub></sub> = 5 mTorr	SiN <sub>x</sub>	x													[81]
HF	Si	Ar, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> :H	x													[165]
HF P=100 W	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ar, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> p <sub>ges</sub> =0,5 Pa	SiN <sub>x</sub> :H	x													[166]
HF	Si	Ar/N <sub>2</sub>	SiN <sub>x</sub>														[181]
HF T <sub>S</sub> =17-700°C	Si	p <sub>ges</sub> =0,16 Pa	SiN <sub>x</sub> :ρ=2,65- 2,85 g/cm <sup>3</sup>														[140]
HF	Si	Ar/N <sub>2</sub> +5%,10% Al	SiN <sub>x</sub> :ρ=2,4- 3,17 g/cm <sup>3</sup>														[94]
HF T <sub>S</sub> =500°C	Si	Ar/N <sub>2</sub>	SiN <sub>x</sub>	x													[97]
HF P=200 W	a-Si	Ar/N <sub>2</sub> p=0,04-0,6 Pa	SiN <sub>x</sub>														[159]
DIBD	Si, I=70 mA E=1200 eV	I <sub>N<sub>2</sub></sub> =0-45 mA E <sub>N</sub> =250 eV	Si <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> x=0-1,34	x													[159]
CVD-Verfahren																	
PECVD P=15-20 W	2%SiH <sub>4</sub> , 98%N <sub>2</sub>	0,8-1,05 mbar	Si, Glas NiCr	x													[152]
IBAD	Si	N <sub>2</sub>	Al/Glas, Si, Cu/Glas, KBr	x													[65] [65]
CVD T <sub>S</sub> =800-1250°C		3% SiH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> , Ar	HM	x													[88]

DC: Gleichstrom-Magnetron-Abscheidung  
 HF: Hochfrequenz-Magnetron-Abscheidung  
 (D)IBD: (Dual)-Ionenstrahldeposition  
 PECVD: plasmaverstärkte Gasphasenabscheidung  
 FTIR: Fourier-Transformations-Spektroskopie  
 TEM: Transmissionselektronenmikroskopie  
 XRD: Röntgendiffraktometrie  
 REM: Rasterelektronenmikroskopie  
 AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie  
 XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie  
 AFM: Rasterkraftmikroskopie

Tabelle 2.2: Literatur-Übersicht der Si<sub>3</sub>N<sub>4-x</sub>:H<sub>y</sub>-Schichten.

aus  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nachgewiesen werden. Mit diesen Schichten als Verschleißschutz wurde eine Erhöhung der Standzeit auf Hartmetall gegen Stahl (Härte 10 HRC) auf das 1,5-fache und gegen Kugelgraphitguss (Härte 270 HRC) auf das 3-fache (Schnittgeschwindigkeit 180 mm/min, Schnittlänge 200 mm, -tiefe 1 mm) erreicht werden.

Alle mittels CVD-Verfahren abgeschiedenen Siliziumnitridschichten sind hydrogenisiert, und der Wasserstoffgehalt in den Schichten liegt aufgrund der verwendeten Prozessgase bei 10–35 at%.

### 2.1.1.3 Herstellung von $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ mittels PVD-Verfahren

Zu den PVD-Verfahren gehören DC-, HF-Magnetron- und Ionenstrahlzerstäubung. DC-Magnetronzerstäubung kann nur unter Verwendung eines Silizium-Targets in einer stickstoffhaltigen Gasphase angewendet werden, da es sich bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$  um einen Isolator handelt. Diese Schichten sind meist siliziumreich und sind im wesentlichen interessant als elektronische und optische Schichten [102, 130, 113]. Es finden sich auch Veröffentlichungen zur reaktiven Abscheidung, die neben der Verwendung von DC- auch HF-Magnetronzerstäubung eines Silizium-Targets in einer Ar/ $\text{N}_2$ -Gasphase einsetzen [81, 154, 165, 181]. Die reaktiv und nicht-reaktiv mit HF-Magnetronzerstäubung abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten sind im Allgemeinen amorph und zeigen in einem mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommenen Bruchbild ein Gefüge hoher Dichte oder kolumnares Wachstum abhängig von der Substrattemperatur und dem Stickstoffanteil in der Gasphase [109, 47, 89, 66].

Durch Anlegen einer Substratvorspannung kann die Morphologie der durch HF-Magnetronzerstäuben aufgebracht, porösen, kolumnaren Schichten in eine mit dichtem Gefüge übergehen und gleichzeitig verringert sich die Oberflächenrauheit [81].

Es gibt eine Vielzahl von Veröffentlichungen über Siliziumnitridschichten, wobei sich die Untersuchung aber auf die Evaluierung der Siliziumnitrid-Schichten für potentielle Anwendungen in der Elektronikindustrie [81, 103, 154] beziehen, so dass nur wenige Untersuchungen hinsichtlich mechanischer Eigenschaften und Verhalten der Siliziumnitridschichten darunter zu finden sind.

Die von Xu et al. [178] durch reaktives Zerstäuben eines Silizium-Targets bei Substrattemperaturen bis  $700^\circ\text{C}$  abgeschiedenen Siliziumnitridschichten waren amorph mit einer Dichte von bis zu  $3,1 \text{ g/cm}^{-3}$ .

Li et al. [97] verwendeten Helicon-Plasma-unterstützte HF-Magnetronzerstäubung zur Abscheidung stöchiometrischer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten und untersuchten den Einfluss des Arbeitsgasdruckes auf die Eigenschaften dieser. Die Druckeigenspannung nahmen mit steigendem Gasdruck (0,06–5,5 Pa) von -1,7 GPa auf 0,25 GPa ab. Gleichzeitig sank die Targetspannung bei konstanter Targetleistung, wobei sich die Dichte der Schichten verringerte.

Tsang et al. [159] untersuchten  $\text{SiN}_x$ -Schichten, die durch Dual-Ionenstrahlzerstäubung ei-

nes Siliziumtargets mit einem  $N_2^+$ -Ionenstrahl bei Raumtemperatur abgeschieden wurden, hinsichtlich ihrer Härte, ihres Elastizitätsmoduls, ihrer Eigenspannung und ihres tribologischen Verhaltens sowie ihrer optischen (Absorption) und elektrischen (Leitfähigkeit) Eigenschaften. Durch Röntgendiffraktometrie konnte  $\alpha$ - und  $\beta$ - $Si_3N_4$  unterschiedlicher Orientierung identifiziert werden. Desweiteren konnte eine Abhängigkeit der Druckeigenspannung, der Härte sowie des Reibwertes in Bezug auf die chemische Zusammensetzung dahingehend festgestellt werden, dass sowohl die Druckeigenspannung, als auch die Härte mit steigendem Stickstoffgehalt in den  $SiN_x$ -Schichten ( $x=0-1,4$ ) steigt, der Reibwert hingegen sinkt.

## 2.1.2 Siliziumcarbid

### 2.1.2.1 Modifikationen, Eigenschaften und Anwendungen

Auf dem binären Schnitt Si-C ist nur eine SiC-Phase mit einem C-Gehalt von 50 at% vorhanden. SiC tritt in unterschiedlichen Kristallstrukturen auf: eine metastabile, kubische Tieftemperatur-Modifikation ( $\beta$ -SiC) sowie verschiedene rhomboedrische bzw. hexagonale Hochtemperatur-Modifikationen ( $\alpha$ -SiC), die oberhalb von  $1000^\circ C$  aus dem  $\beta$ -SiC gebildet werden [83]. Das kubische  $\beta$ -SiC existiert lediglich in einer einzigen Form, wohingegen  $\alpha$ -SiC in einer Vielzahl polytyper Modifikationen auftritt. Die unterschiedlichen Polytypen ergeben sich durch die unterschiedlichen Ausrichtungen und durch die Stapelfolge aufeinanderfolgender Tetraederschichten. Die häufigsten Formen sind 4-H-, 6-H- und 15-R- $\alpha$ -SiC.

Siliziumcarbid zeichnet sich durch hohe Härte, gute Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen, gute chemische Beständigkeit und gute elektrische Leitfähigkeit aus. Entsprechend vielfältig sind die Einsatzmöglichkeiten z.B. als Schleifmaterial, oxidationsbeständige Heizelemente, Oxidation- und Korrosionsschutzschichten.

Erneutes Interesse an SiC kam auf aufgrund der potentiellen Anwendungsmöglichkeiten für elektronische Materialien, mit herausragenden Vorteilen in Hochspannungs-, Hochfrequenz- und Hochtemperatur-Komponenten und -Bauelementen wegen schneller Sättigungselektronengeschwindigkeit, breiter verbotener Bänder und guter Bestrahlungsbeständigkeit. Beispielsweise wird SiC zur Herstellung von SiC-C-Dipol-FET und blauen Leuchtdioden sowie für mögliche Röntgenmembranen in der Lithographie verwendet. Im medizinischen Bereich gilt SiC enthalten in Si/LTIC-Kompositen als Material bester Hämokompatibilität in kardiovaskulären Materialien, die über längere Zeiträume mit Blut in Berührung kommen.

Mögliche Herstellungsmethoden sind CVD- und PVD-Verfahren wie HF-/DC-Magnetronzerstäubung, Ionenimplantation und Molekularstrahlepitaxie (vgl. Tab. 2.3). Hiervon sind HF-Magnetronzerstäubung und vor allem CVD die am meisten von der Industrie ange-

nommenen Methoden.

### 2.1.2.2 Herstellung von $\text{SiC}_x\text{:H}$ mittels CVD-Verfahren

Zur Herstellung kristalliner  $\text{SiC}_x\text{:H}$ -Schichten werden überwiegend CVD-Verfahren angewendet. Die CVD-Verfahren stützen sich in der Regel auf wasserstoffhaltige Prozessgase wie Methan ( $\text{CH}_4$ ), Silan ( $\text{SiH}_4$ ), HMDS ( $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ ) [27]. Die Prozessgase werden thermisch aktiviert, dissoziieren und reagieren an der Substratoberfläche. Im allgemeinen wird SiC bei Temperaturen weit oberhalb von  $1000^\circ\text{C}$  kristallin abgeschieden.

Mandracci et al. [106] zeigten, dass SiC auf (100)-Silizium bei einer Substrattemperatur von  $900^\circ\text{C}$  (HF-CVD) kubisch in einer (111)-Orientierung aufwuchs. Bei höheren Substrattemperaturen ging diese Vorzugsrichtung zugunsten einer beliebigen Orientierung der Kristallite verloren. Dagegen konnten Yu et al. [183] bereits bei einer Substrattemperatur von  $T_S=600^\circ\text{C}$  nanokristallines SiC in einer amorphen Matrix mittels Hot-Filament-CVD herstellen. Als Precursor diente ein Plasma aus  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  und  $\text{H}_2$  in einem Verhältnis von 2:10:40. Die Kristallite bestanden ebenfalls aus kubischem SiC mit einer (111)-Orientierung. Yu et al. [184] konnten nanokristallines  $\beta$ -SiC in einer amorphen Matrix unter Verwendung von ECR-CVD abscheiden, wobei die Kristallite in einer amorphen Matrix eine Größe von einigen Nanometern aufwiesen und beliebig orientiert waren.

Die meist benötigte hohe Temperatur bei CVD-Verfahren ist der für die Halbleiterfabrikation entscheidend begrenzende Faktor.

### 2.1.2.3 Herstellung von $\text{SiC}_x$ mittels PVD-Verfahren

Die Vorteile des DC-Magnetronzerstäubens liegen in der einfachen technischen Realisierung und der damit verbundenen geringen Kosten, der hohen Aufwachsrate sowie der guten Haftfestigkeit zwischen Schicht und Substrat. In der Regel sind die durch Magnetronzerstäubung hergestellten SiC-Schichten bei Temperaturen bis  $700^\circ\text{C}$  amorph [75, 71]. Durch reaktives DC-Magnetronzerstäuben von Silizium in einem  $\text{Ar}/\text{CH}_4$ -Plasma ( $p_{\text{CH}_4}=0,1-1,0$  mTorr,  $p_{\text{Ar}/\text{CH}_4}=3,0$  mTorr) konnte stöchiometrisches  $\beta$ -SiC mit einer (111)-Orientierung auf (111)-Siliziumsubstraten bei Substrattemperaturen von  $850^\circ\text{C}$  hergestellt werden [167, 168]. Die kristalline Struktur zeigte sich stark vom  $\text{CH}_4$ -Gasdruck abhängig, so dass für  $p_{\text{CH}_4} < 0,4$  mTorr noch kein Hinweis auf kristalline Anteile nachgewiesen werden konnten. Jedoch enthielten die bei  $p_{\text{CH}_4}=0,4$  mTorr abgeschiedenen, noch kohlenstoffarmen  $\text{SiC}_x\text{:H}$ -Schichten teilweise polykristallines Silizium. Aber erst ab einem  $p_{\text{CH}_4}$ -Gasdruck von  $p_{\text{CH}_4}=0,6$  Pa wurde kristallines SiC mit einer (111)-Vorzugsorientierung beobachtet. Bei höherem  $\text{CH}_4$ -Gasdruck wuchsen die  $\text{SiC}_x\text{:H}$ -Schichten kohlenstoffreich mit einer kolumnaren Morphologie auf, und die SiC-Kristallite zeigten keine bevorzugte Orientierung mehr.

Herstellung			Aufbau				Eigenschaften und Verhalten					Ref.							
Verfahren	Abscheideparameter		Material	d [ $\mu\text{m}$ ]	Analyse-Verfahren				Eigenschaften			Verhalten							
	Target	Plasma			Substrat	FT	X	RA	A	T	Härte		E-Modul	$\sigma$	$R_a$	$L_c$	$\mu$		
PVD-Verfahren: Magnetroneinstäubung																			
DC	Si	CH <sub>4</sub> , Ar p=3 mTorr pCH <sub>4</sub> =0,4-0,8 mTorr	Si T <sub>S</sub> =840°	SiC <sub>x</sub> :H		x												[167, 168]	
HF	SiC	Ar	Si U <sub>S</sub> =0-100 V	SiC	2,3-3,5	x												[33]	
HF	Si, C	H <sub>2</sub> 50 mTorr	Si, Quarz T <sub>S</sub> =100-600° C	SiC <sub>x</sub> :H		x												[77]	
HF	Si	Ar/CH <sub>4</sub> p=3 mTorr	Si T <sub>S</sub> =700-1000° C	SiC <sub>x</sub>														[105]	
R.F	SiC	Ar	Si T <sub>S</sub> =700-1000° C	SiC <sub>x</sub>	$\rho=1,3-3,2\text{g/cm}^3$													[162]	
HF	SiC	p=0,16 Pa	T <sub>S</sub> =0-700° C															[126]	
HF	SiC	Ar	Si, AISI 304 U <sub>S</sub> =0-40 V	SiC	2,3-3	x												[115]	
HF	SiC	H <sub>2</sub> 150 Pa	Si T <sub>S</sub> =650-900° C	SiC:H		x												[183]	
CVD-Verfahren																			
HFCVD	p=5·10 <sup>2</sup> Pa	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , SiH <sub>4</sub>	Si	SiC:H		x												[106]	
ECR-CVD		CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , SiH <sub>4</sub>	T <sub>S</sub> =950-1050° C	SiC:H		x												[184]	
ECR-CVD		CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , SiH <sub>4</sub>	2:100:10			x													
DC:	Gleichstrom-Magneton-Abscheidung																		
HF:	Hochfrequenz-Magneton-Abscheidung																		
HF-CVD:	Hochfrequenz-Gasphasenabscheidung																		
ECR-CVD:	Elektronenzyklotronresonanz-Gasphasenabscheidung																		
L <sub>c</sub> :	kritische Last des Versagens																		
$\mu$ :	Reibwert																		
R <sub>a</sub> :	Mittentrauert																		
$\sigma$ :	Eigenspannung																		
				FTIR:	Fourier-Transformations-Spektroskopie														
				XRD:	Röntgendiffraktometrie														
				RAMAN:	Raman-Spektroskopie														
				AFM:	Rasterkraftmikroskopie														
				TEM:	Transmissionselektronenmikroskopie														
				AES:	Auger-Elektronen-Spektroskopie														
				XPS:	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie														
				E-Modul:	Elastizitätsmodul														

Tabelle 2.3: Literatur-Übersicht der SiC<sub>x</sub>:H<sub>y</sub>-Schichten.

Mahmood et al. [105] hingegen untersuchten die chemische Zusammensetzung und die Dichte der mittels HF-Magnetronzerstäubung eines Silizium-Targets hergestellten  $\text{SiC}_x\text{:H}$ -Schichten in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung ( $\text{Ar}/\text{CH}_4$ ), der Targetleistung ( $P=100\text{ W}, 200\text{ W}$ ) und der Substrattemperatur ( $T_S=800\text{--}100^\circ\text{C}$ ). Diese  $\text{SiC}_x\text{:H}$ -Schichten zeigten alle einen Kohlenstoffüberschuss und waren amorph mit einer Dichte zwischen  $1,3\text{ g/cm}^3$  und  $3,2\text{ g/cm}^3$ .

Costa et al. publizierten in [33] Ergebnisse über den Einfluss der Abscheideparameter wie der Targetleistung ( $P=100\text{--}400\text{ W}$ ), des Gasdruckes ( $p_{\text{Ar}}=10^{-2}\text{--}10\text{ Pa}$ ), der Substrattemperatur und der Temperatur zur anschließenden Wärmenachbehandlung ( $T_A=\text{RT}\text{--}1100^\circ\text{C}$ ,  $T_S=150\text{--}500^\circ\text{C}$ ) auf die mechanischen Eigenschaften Härte und Eigenspannung. Die Härte änderte sich nicht mit steigender Substrattemperatur und Wärmenachbehandlung. Die Eigenspannungen hingegen sanken mit zunehmender Substrattemperatur und höherer Temperatur zur Wärmenachbehandlung. Zusätzlich konnte von Costa et al. ein Einfluss des Gasdruckes und der Targetleistung auf die Härte beobachtet werden. Die Härte nahm mit steigender Targetleistung von 39 GPa auf 23 GPa ab und durchlief ein Maximum bei einem Gasdruck von 0,1 GPa. Untersuchungen über mögliche Morphologieänderungen waren zur Erklärung der gefundenen Ergebnisse von Costa et al. noch nicht durchgeführt worden.

Ulrich et al. [162] gelang es sogar, bei einer Substrattemperatur von  $420^\circ\text{C}$  kristallines  $\beta\text{-SiC}$  durch HF-Magnetronzerstäubung eines SiC-Targets in einem Argon-Plasma abzuscheiden. Kerdiles et al. [77] gelang es, durch gleichzeitige HF-Magnetronzerstäubung eines Silizium- und eines Kohlenstoff-Targets in einem reinen Wasserstoffplasma nanokristallines SiC bei noch tieferen Substrattemperaturen  $T_S \geq 300^\circ\text{C}$  abzuscheiden. Das ist die niedrigste bisher veröffentlichte Temperatur zur Abscheidung von kristallinem SiC mittels HF-Magnetronzerstäubung.

Die Orientierung kristalliner SiC-Schichten, die durch HF-Magnetronzerstäubung eines SiC-Targets in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre abgeschieden wurden, zeigte eine Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur. Die bei einer Substrattemperatur von  $T_S=750^\circ\text{C}$  abgeschiedenen SiC-Schichten zeigten eine (111)-Orientierung mit einer Korngröße von 30 nm. Bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von  $900^\circ\text{C}$  hingegen waren die Kristallite statistisch orientiert und besaßen eine geringere Korngröße von 9 nm [115].

Durch Wärmenachbehandlung der amorphen SiC-Schichten konnten diese in kristallines  $\beta\text{-SiC}$  umgewandelt werden. Die hierfür notwendige Temperatur hängt dabei von der chemischen Zusammensetzung ab. Nach Yoshii et al. [182] sank die zur Umwandlung nötige Temperatur mit zunehmender Abweichung von der Stöchiometrie von  $1100^\circ\text{C}$  auf bis zu  $800^\circ\text{C}$ .

Ordine et al. [126] untersuchten den Korrosionswiderstand der mittels HF-Magnetronzerstäubung eines SiC-Targets hergestellten SiC-Schichten gegen 0,8 Mol HCl und 0,1 Mol

NaCl. Es zeigte sich, dass der Korrosionswiderstand gegenüber unbeschichtetem Edelstahl (AlSi 304) um das 50-fache erhöht werden konnte.

Magnetronzerstäubte SiC-Schichten zeigen eine Härte von 2500 bis 4800 HV, unabhängig davon, ob sie kristallin oder amorph sind.

Ein anderes verwendetes PVD-Verfahren ist die Molekular-Ionenstrahl-Deposition (MIBD). Mit diesem Verfahren gelang es Pressel et al. [135],  $\beta$ -SiC bei einer Substrattemperatur  $T_S \gg 600^\circ\text{C}$  abzuscheiden. Zur Abscheidung wurde Dimethylsilan ( $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ ) als Precursor verwendet. Matsumoto [108] konnte ebenfalls kubisches SiC durch die entsprechenden Signale des kubischen SiCs in Raman-Spektren bei Substrattemperaturen von  $T_S > 750^\circ\text{C}$  nachweisen.

## 2.1.3 Borcarbid

### 2.1.3.1 Modifikationen, Eigenschaften und Anwendungen

Borcarbid tritt in verschiedenen Modifikationen unterschiedlichster Bor-zu-Kohlenstoff-Konzentration mit einem C-Gehalt von 8–24 at% auf. Die Kristallstrukturen des  $\text{B}_{4-x}\text{C}$  lassen sich in rhomboedrisches ( $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{B}_{10,8}\text{C}$ ), orthorhombisches ( $\text{B}_{96}\text{C}_{12}$ ) und tetragonales Borcarbid ( $\text{B}_{51}\text{C}$ ,  $\text{B}_{50}\text{C}$ ,  $\text{B}_{50}\text{C}_2$ ,  $\text{B}_{49}\text{C}_3$ ,  $\text{B}_{48}\text{C}_3$ ) unterteilen. Alle diese Modifikationen besitzen eine hohe Härte. Die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen entstehen durch das Nicht-Besetzen von Gitterplätzen.

$\text{B}_4\text{C}$  ist neben Diamant und c-BN das dritthärteste Material. Während die Härte von Diamant und c-BN mit der Temperatur sinkt, zeichnet sich  $\text{B}_4\text{C}$  durch seine hohe thermische Stabilität aus und ist oberhalb einer Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  sogar das härteste bekannte Material. Erst ab einer Temperatur von  $2000^\circ\text{C}$  nimmt die Härte von Borcarbid merklich ab.

Zusätzlich zeigt  $\text{B}_4\text{C}$  viele andere interessante Eigenschaften wie ein geringes spezifisches Gewicht, einen hohen Elastizitätsmodul, eine hohe chemische Stabilität und einen hohen Verschleißwiderstand. Dies macht  $\text{B}_4\text{C}$  zu einem möglichen Kandidaten für die Anwendung beschichteter Schneidwerkzeuge, Bohrer und anderer metallbearbeitender Werkzeuge, oder auch in Sandstrahldüsen und als Bremsbeläge. Zusätzlich kann es den Diamanten als Schleif- und Poliermaterial oftmals ersetzen. Durch die elektrischen und optischen Eigenschaften eignet sich  $\text{B}_4\text{C}$  desweiteren für die Herstellung von Halbleiterbauteilen, Dioden mit einem Heteroübergang, Feldeffekt-Transistoren und Röntgenspiegeln in Viel-lagensystemen mit einer alternierenden Folge von Materialien hoher und niedriger Ordnungszahl.

Buzhinskij et al. [23] geben einen Überblick über verschiedene Verfahren zur Herstellung von Borcarbid zum Schutz von Tokamakwänden. Tabelle 2.4 fasst die wichtigsten Literaturstellen der CVD- und PVD-Verfahren zusammen.

Herstellung			Aufbau				Eigenschaften und Verhalten					Ref.					
Verfahren	Abscheideparameter		Material	d[ $\mu\text{m}$ ]	Analyse-Verfahren						Eigenschaften		Verhalten	Ref.			
	Target	Plasma			Substrat	F/T	X	R/A	A	T	A	X			Härte H[GPa]	E-Modul E[GPa]	$\sigma$ [GPa]
PVD-Verfahren: Magnetronzerstäubung																	
DC $P=20$ kW	B <sub>4</sub> C	2 mTorr	B <sub>4</sub> C		x							10–35	145–275	0,8–1,2		0,1–0,9	[64]
DC $P=1-4$ kW	B <sub>4</sub> C	$P_{Ar}=0,5-1$ Pa CH <sub>4</sub> 1–8 sccm 50–125 sccm	Si 100Cr6,Si, DIN1.3207			x						20–41	150–280		1,7	0,1–0,9	[40]
DC	B <sub>4</sub> C	Ar	Si	0,12		x	x								0,2–0,9	0,1–0,25	[137]
HF $P=180$ W	B <sub>4</sub> C	0,25 Pa	Si $U_S=0-100$ V $T_S=250-450^\circ\text{C}$	1,1	x			x				42–50	300–420				[52]
HF $P=300$ W	B <sub>4</sub> C $p=0,15$ Pa	Ar $T_S=700^\circ$	Si		x							23–30	280–360	4,2–5,5	0,9–1,4		[104]
HF $P=300$ W	B <sub>4</sub> C	$P_{Ar}=1-15 \cdot 10^{-3}$ mbar	Si, Glas $T_S=300-500^\circ\text{C}$ $U_S=80-15$ V	0,4–1,1	x							20–25	250–300	-5,5	0,8	$\approx 0,28$	[129]
HF $P=250$ W	B <sub>4</sub> C	Ar	Si	2								30–72		-5,1–6,7			[161]
IBAD	B <sub>4</sub> C $E_i=3$ keV	Ar $1,0-1,2 \cdot 10^{-2}$ Pa	Si $T_S=50-350^\circ\text{C}$	0,8	x	x		x				13–43					[26]
CVD-Verfahren																	
HF-CVD $P=23$ W		CH <sub>4</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> 180 mT	Al,Si $T_S=60^\circ\text{C}$		x												[99]
CVD $P=125-150$ W		BCl <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , Ar			x	x											[125]
CVD $P=3-4$ kW		BCl <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> $U_{S,DC}=25$ V	Si $T_S$		x							22–33					[134]

DC: Gleichstrom-Magnetron-Abscheidung  
 HF: Hochfrequenz-Magnetron-Abscheidung  
 IBAD: Ionenstrahlgestützte Abscheidung  
 HF-CVD: Hochfrequenz-Gasphasenabscheidung  
 $L_c$ : kritische Last des Versagens  
 $\mu$ : Reibwert  
 $R_a$ : Mittenerwartung  
 $\sigma$ : Eigenspannung

FTIR: Fourier-Transformations-Spektroskopie  
 XRD: Röntgendiffraktometrie  
 RAMAN: Raman-Spektroskopie  
 AFM: Rasterkraftmikroskopie  
 TEM: Transmissionselektronenmikroskopie  
 AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie  
 XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie  
 E-Modul: Elastizitätsmodul

Tabelle 2.4: Literatur-Übersicht der B<sub>4</sub>C-Schichten.

### 2.1.3.2 Herstellung von $B_{4-x}C$ mittels CVD-Verfahren

Es werden Prozesse auf der Basis von ECR- (engl.: *electron cyclotron resonance*), ICP- (engl.: *inductively coupled plasma*), HF- (engl.: *high frequency*), LA- (engl.: *laser assisted*) und PECVD (engl.: *plasma enhanced CVD*) verwendet. Üblicherweise wird Borcarbid durch CVD-, LACVD- und PECVD-Verfahren [91, 124] bei Prozesstemperaturen von  $T_S=1200\text{--}2000^\circ\text{C}$  hergestellt. Hierbei werden Gasmischungen der Bestandteile wie  $\text{BCl}_3$  mit  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  [23, 124, 48, 73] bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{H}_2$  [142],  $\text{C}_3\text{H}_6$  [22, 100],  $\text{CCl}_4$  [78],  $\text{BBr}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$  [133, 29, 70, 175],  $\text{BI}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$  [133] oder  $\text{BF}_4$ ,  $\text{B}_5\text{H}_9 + \text{C}_2\text{H}_2$  oder  $\text{B}_{10}\text{H}_{14} + \text{C}_2\text{H}_2$  als Prozessgase verwendet. Die hohen Beschichtungstemperaturen begrenzen den Einsatz von CVD-beschichtetem  $\text{B}_4\text{C}$ . Ein wichtiger Aspekt ist auch die häufige Toxizität der verwendeten Gase [23], die einen hohen technischen Aufwand und einige Sicherheitsmaßnahmen mit sich bringt. Eine Zusammenfassung der Beschichtungsparameter für CVD-Verfahren zur Abscheidung von  $\text{B}_4\text{C}$ -Schichten ist in Sezer et al. [147] zu finden.

### 2.1.3.3 Herstellung von $B_{4-x}C$ mittels PVD-Verfahren

PVD-Verfahren ermöglichen eine Deposition außerhalb des Bereiches des thermodynamischen Gleichgewichtes. Arbeiten über PVD-Verfahren zur Herstellung von  $\text{B}_4\text{C}$  wie DC-Magnetronzerstäubung [40, 69, 110, 84], HF-Magnetronzerstäubung [9, 28], Vakuum-Lichtbogen-Verdampfung [149], Ionenstrahldeposition [26] und gepulste Laserdeposition [86] finden sich nur wenig in der Literatur. Allerdings beziehen sich zwei veröffentlichte Patentanwendungen auf die Beschichtung von Werkzeugen zur Metallbearbeitung mit  $\text{B}_x\text{C}_{1-x}$ -Schichten ( $x=0,60\text{--}0,90$ ) [41, 42].

Mittels DC-Magnetronzerstäubung eines  $\text{B}_4\text{C}$ -Targets in Argon können stöchiometrische  $\text{B}_4\text{C}$ -Schichten hergestellt werden, die meistens amorph sind und eine hohe Dichte und Härte besitzen. Hu et al. [64] untersuchten mit DC-Magnetronzerstäubung hergestellte  $\text{B}_{4-x}\text{C}$ -Schichten. Verwendet wurden vier  $\text{B}_4\text{C}$ -Targets, die an eine Spannungsversorgung mit 20 kW Leistung angeschlossen wurden. An die Substrate wurde eine Gleichspannung als Substratvorspannung ( $U_S=0\text{--}200\text{ V}$ ) angelegt. Es zeigte sich, dass die Substratvorspannung aufgrund einer Verdichtung der Schichten und einer Erhöhung der Eigenspannung ( $\sigma=0,8\text{--}1,2\text{ GPa}$ ) die Härte von 10 GPa auf 35 GPa vergrößerte. Ein Zusammenhang zwischen dem Reibwert und chemischer Zusammensetzung und der Substratvorspannung wurde nicht gefunden. Dagegen konnten Eckardt et al. [40] durch Hinzufügen einer geringen Menge Acetylen in die Gasphase (siehe Tab. 2.4) zur Abscheidung der  $\text{B}_{4-x}\text{C}:\text{H}$ -Schichten der Reibwert gegen 100Cr6 ( $R_K=2,88\text{ MM}$ ) (Pin-on-Disc Last 1 N, relative Luftfeuchte  $rF=45\text{--}50\%$ , Geschwindigkeit 0,04 m/s) drastisch von  $\mu=0,9$  auf  $\mu\approx 0,2$  verringern, gleichzeitig sank aber auch die Härte auf 20 GPa.

Chiang et al. [28] fanden heraus, dass bei den durch HF-Magnetronzerstäubung abgeschiedenen  $B_4C$ -Schichten ab einer Substrattemperatur von  $950^\circ\text{C}$  ohne angelegte Substratvorspannung der Kristallisationsprozess einsetzt. Das Anlegen einer Substratvorspannung verschob den Beginn der Kristallisation zu höheren Temperaturen.

Lousa et al. [104] untersuchten die Härte, die Eigenspannung und die kritische Last des Versagens in Abhängigkeit der DC-Substratvorspannung. Die Substrattemperatur betrug  $T_S=500^\circ\text{C}$ , die HF-Targetleistung  $P=300\text{ W}$  und der Arbeitsdruck lag bei  $p_{Ar}=0,15\text{ Pa}$ . Die Eigenspannung und die kritische Last des Versagens stiegen mit Anlegen einer Substratvorspannung. Die Härte dagegen durchlief bei  $U_S=-10\text{ V}$  ein Maximum von  $30\text{ GPa}$ . Ähnliche Werte fanden auch Pascual et al. [129]. Die gemessenen Reibwerte waren allerdings mit  $\mu\approx 0,2$  (Microscratch-Gerät, Diamantindenter mit einem Spitzenradius von  $50\text{ }\mu\text{m}$ , Messlänge  $2\text{ mm}$ , Last  $0-2,5\text{ N}$  mit einer Rate von  $32,5\text{ mN/s}$ ) gering, verglichen mit denen von Hu et al. [64]. Eine geringen Reibwert von  $\mu=0,1$  erzielte Reigada [137] unter Verwendung eines Nanoscope III, Digital Instrument durch Anlegen einer DC-Substratvorspannung ( $U_S=0-100\text{ V}$ ), gleichzeitig verbesserte sich die Oberflächenqualität (Oberflächenrauheit  $R_a$  von  $0,9\text{ nm}$  auf  $0,2\text{ nm}$ ).

Bei Raumtemperatur mittels HF-Magnetronzerstäubung abgeschiedenen amorphen  $B_4C$ -Schichten mit sehr hoher Härte veröffentlichten Ulrich et al. in [161]. Bei einer Ar-Plattierenergie von  $74\text{ eV}$  wurde eine Eigenspannung von  $-6,7\text{ GPa}$  und eine Härte von  $72\text{ GPa}$  ermittelt.

Ahmad et al. [9] gelang es, HF-magnetronzerstäubtes kristallines  $B_5C$  in einem Argon/Methan-Plasma bei Raumtemperatur abzuscheiden.

Chen et al. [26] berichteten von kristallinen  $B_4C$ -Schichten, die bei geringen Substrattemperaturen von  $T_S=200-350^\circ\text{C}$  mittels Ionenstrahldeposition abgeschieden werden konnten. Die Härte dieser kristallinen  $B_4C$ -Schichten unterschied sich mit Werten von  $13-43\text{ GPa}$  kaum von der des amorphen  $B_4C$  [64, 40, 161].

Eine weitere verwendete Methode ist das Niederdruckplasma-Sprühen (LPPS) unter Verwendung von  $B_4C$ -Pulver [100, 120, 15, 164].

### 2.1.4 Konzept der Viellagenschichten

Zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften und des Verhaltens wurden verschiedene Schichtkonzepte entwickelt. Ein vielversprechendes Konzept ist das der Mehrlagenschichten [58, 62, 114, 56, 95, 177, 119].

In Viellagenschichten können Materialien mit den unterschiedlichsten Eigenschaften kombiniert werden, um diese im Vergleich zu den Einzellagen zu verbessern. Viellagenschichten mit optimierten Grenzflächenbereichen scheinen vielversprechend hinsichtlich eines optimierteren Härte-zu-Festigkeitsverhältnisses zu sein [63, 61, 17, 148, 114, 32, 31, 176]. Im allgemeinen werden Mehrlagenschichten mit geringer Zahl an Einzellagen und Viel-

lagenten mit einer hohen Zahl an Einzellagen von einander unterschieden, deren Einzellagen sich in ihrer Struktur, ihren mechanischen Eigenschaften und ihrer Bindungsart unterscheiden. Die hohe Anzahl an Grenzflächen bewirken bei Viellagenschichten eine Ablenkung der Rissausbreitungsrichtung an jeder Phasengrenze [62].

Das Interesse der Industrie an der Weiterentwicklung der Viellagenschichten ergab sich aus der Beobachtung, dass die Standzeit der mit Viellagenschichten beschichteten Schneidwerkzeuge gegenüber der mit TiN- und TiC-Einzellagen beschichteten erhöht werden konnte [145]. Die heute hauptsächlich in der Industrie eingesetzten Viellagenschichten zur Beschichtung von Schneidwerkzeugen basieren auf der Kombination von nitridischen und carbidischen Materialien und Oxiden wie TiN, HfN, NbN, VN, TiC, WC und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Neben diesen Viellagenschichten wurde eine Vielzahl anderer Systeme untersucht. Bei diesen Untersuchungen hatte sich eine neue Klasse von Viellagenschichten abgezeichnet, die eine extrem hohe Härte besitzen, was sie interessant für tribologische Anwendungen macht. Diese Viellagenschichten setzen sich in der Regel aus Einzellagen aus Nitriden hauptsächlich der Übergangsmetalle mit einer geringen Lagendicke (2–10 nm), die durch Magnetronzerstäubung hergestellt wurden, zusammen. Diese Schichten werden auch „Superlattices“ genannt. Die Modulationslänge  $\Lambda$  (vgl. Kap. 3.2, Gleichung (3.1)) wurde als entscheidender Parameter der Schichten quantifiziert, wobei die hohen Härten bei Schichten mit einer Modulationslänge  $\Lambda$  von etwa 5–10 nm auftreten. In keramischen Viellagenschichten untersuchten Helmersson et al. [54] als erste die Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit von der Modulationslänge  $\Lambda$  in einer kristallinen TiN/VN-Schicht. Andere Systeme wurden von Mirkarimi, Chu et al. und anderen [114, 148, 32, 31, 174] untersucht. Seitdem wurde eine Vielzahl von Erklärungsansätzen zum Verständnis des Mechanismus, der zur Härte-Anomalie (engl.: „*supermodulus*“ oder „*superlattice effect*“) führt, veröffentlicht. Sie beinhalten das Modell der unterschiedlichen Elastizitäts- und Schermoduln („*modulus difference hardening*“) [178, 30, 85], der kohärenten Spannungs- und Dehnungszustände („*coherent stress*“ oder „*strain hardening*“) [178, 114, 68, 24], Gitterfehlpassung („*structural barrier strengthening*“) [178, 34], Behinderung der Bewegung von Versetzungen bei geringen Modulationslängen („*Hall-Petch-like strengthening*“ bzw. „*Orowan model*“) [31, 25, 43, 10], („*solid solution strengthening*“) [80] und der Energiedissipation durch Umlenkung von Rissen an Grenzflächen.

Die Herstellung von Viellagenschichten bringt einige Probleme mit sich, da zwei verschiedene Schichtmaterialien sequenziell abgeschieden werden und der Prozess so stabil sein muss, dass die geringen Schichtdicken über einen längeren Zeitraum realisiert werden können, um eine Gesamtdicke der Viellagenschichten von einigen Mikrometern zu erreichen. Reaktives und nicht-reaktives Magnetronzerstäuben mittels eines unter zwei Targets rotierenden Substrathalters hat sich hinsichtlich der genannten Probleme bewährt.

In Tab. 2.5 sind Veröffentlichungen über Viellagenschichten aus dem System Si-B-C-N

Herstellung			Aufbau			Eigenschaften und Verhalten					Ref.	
Verfahren	Target	Abscheidparameter	Material	d [nm]	Analyse-Verfahren	Härte H [GPa]	E-Modul E [GPa]	$\sigma$ [GPa]	$R_a$ [nm]	Verhalten		
		Plasma		$\Lambda$ [nm]	FT IR R X E D	A T E P S				$L_c$ [N]	$\mu$	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> als eine Komponente im Viellagenverbund												
PACVD		H <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> :SiCl <sub>4</sub> 200:20:20 1200 °C	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / SiC		x							[160]
IBAD	Si, Ti	Si	nc-Si <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> /nc-TiN		x	x						[171]
IBAD	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Teflon	Ar	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Teflon	0,5 $\mu$ m	x							[53]
HF, $T_a = 100-800$ °C	Hf, Nb, Si $P = 100$ W	Ar/N <sub>2</sub> $\leq 0,6$ $p = 5 \cdot 10^{-3}$ Torr	HfN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NbN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		x	x						[72]
DC	Si, Cr	Ar/N <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CrN	0,3 $\mu$ m $\Lambda = 40-2$	x	x						[180]
$P = 100$ W $P = 220$ W	Cr Si	$p = 2 \cdot 1 \cdot 10^{-1}$ 4 sccm/2 sccm	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Teflon		x							[170]
IBAD	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Teflon	$P_{Ar} = 1,3-1,7 \cdot 10^{-3}$ Pa	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Teflon N=11		x	x						[170]
DC	Si, Ti	Ar/N <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiN	0,3 $\mu$ m $\Lambda = 4-60$								[179]
SiC als eine Komponente im Viellagenverbund												
PECVD $T_S = 1350$ K	SiCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> $p = 13,3/26,7$ kPa	Ar 0,24,0,5,15 l/min	SiC/C			x						[155]
B <sub>4</sub> C als eine Komponente im Viellagenverbund												
PLD	B <sub>4</sub> C, TiC		TiC/B <sub>4</sub> C	216 $\Lambda = 0,8-25$ N=36,1152	x	x						[132]
IBAD	B <sub>4</sub> C, Teflon	Ar	B <sub>4</sub> C/Teflon	0,5 $\mu$ m	x							[53]
HF	SiC, B <sub>4</sub> C	$P_{Ar} = 0,33$ Pa	SiC/B <sub>4</sub> C	1,332 $\mu$ m N=10-1200 d=40-176	x	x						[55]
DC	W	Ar/CH <sub>4</sub>	WC/B <sub>4</sub> C	$\Lambda = 2,3-3,6$	x	x						[36]
$P_W = 80$ W $P_{B_4C} = 200$ W	B <sub>4</sub> V/C(77/23) 1,4 mTorr											
PACVD:	Plasmagestützte Gasphasenabscheidung	A:	Modulationslänge		FTIR:	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie				E-Modul:	Elastizitätsmodul	
IBAD:	Ionenstrahlunterstützte Abscheidung	$L_c$ :	kritische Last des Vesagens		REM:	Rasterelektronenmikroskopie						
HF:	Hochfrequenz-Magnetron-Verfahren	$\mu$ :	Reibwert		XRD:	Röntgendiffraktometrie						
DC:	Gleichspannungs-Magnetron-Verfahren	N:	Anzahl der Einzellagen		TEM:	Transmissionselektronenmikroskopie						
PLD:	gepulste Laserepithese	$R_a$ :	Mittentrauert		AES:	Auger-Elektronen-Spektroskopie						
		$\sigma$ :	Eigenspannung		XPS:	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie						

Tabelle 2.5: Literatur-Übersicht der Viellagenschichten aus dem System Si-C-B-N.

zusammengefasst. Die untersuchten Viellagensysteme umfassen a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/nc-TiN [179, 93], a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Teflon [170, 53], HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [72], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CrN [180], SiC/TiC [93], SiC/B<sub>4</sub>C [55], TiC/B<sub>4</sub>C [132], B<sub>4</sub>C/Teflon [53] und WC/B<sub>4</sub>C [36], die unter Verwendung von PVD-Verfahren, und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC [160] und SiC/C [153], die mittels CVD-Verfahren abgeschieden wurden.

Dass auch eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch Anwendung des Viellagenkonzepts mit nur einer Hartstoffkomponente und einer weiteren Komponente mit gänzlich unterschiedlichen Eigenschaften erzielt werden kann, zeigten die Untersuchungen von Wang et al. [170]. Durch Kombination von Teflon (hohe Zähigkeit, geringer Reibwert, niedrige Härte und Verschleißwiderstand) mit einem Hartstoff Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (geringe Zähigkeit, hoher Reibwert, hohe Härte und Verschleißwiderstand) konnten die mechanischen Eigenschaften und das tribologische Verhalten gegenüber den Einzellagen verbessert werden [170]. Die Viellagenschichten zeigten den geringen Reibwert und die hohe Zähigkeit des Teflons, aber auch die hohe Härte und den Verschleißwiderstand des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Neben der Wahl der verwendeten Schichtmaterialien zeigen auch Beschichtungsbedingungen und der Aufbau der Viellagenschichten einen Einfluss auf die Eigenschaften der Viellagensysteme. Xu et al. [179] untersuchten beispielsweise das Verhalten der Härte in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  und des Modulationsverhältnisses ( $l_{f1}/l_{f2}$ ) (vgl. Kap. 3.2 und Gleichung (3.1)) und der Substrattemperatur im Viellagensystem a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/nc-TiN. Diese Schichten wurden mit Magnetronzerstäubung hergestellt, wobei die mit Röntgendiffraktometrie untersuchten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schichten sich als röntgenamorph erwiesen, während die TiN-Schichten nanokristallin waren. Die Härteerhöhung dieses Viellagensystems war abhängig von dem Modulationsverhältnis und der Substrattemperatur ( $T_S \leq 800^\circ\text{C}$ ). Jeong et al. [72] untersuchten die Härte der Viellagensysteme HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in Abhängigkeit des Reaktivgasanteils in der Ar/N<sub>2</sub>-Gasphase und Höhe der Temperatur der Wärmenachbehandlung. Hier lag die Härte der Viellagenschichten sogar oberhalb der Härte der jeweils härteren Komponente HfN und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> des jeweiligen Viellagensystems. Die Wärmenachbehandlung ( $T_A = 0\text{--}500^\circ\text{C}$ ) zeigte keinen Einfluss auf die Härte. Bei  $T_A = 800^\circ\text{C}$  fiel in beiden Systemen die Härte aufgrund der Oxidation ab.

SiC/TiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN wurden sowohl nicht-reaktiv als auch reaktiv abgeschieden [93]. Hierbei waren die SiN<sub>x</sub>-Einzellagen im SiN<sub>x</sub>/TiN-Viellagensystem immer amorph, und es wurde ein Härtemaximum bei einer Modulationslänge von 10 nm beobachtet. Im Viellagensystem SiC/TiC waren die nicht-reaktiv abgeschiedenen SiC-Einzellagen amorph, und die Härte nahm unterhalb einer Modulationslänge von  $\Lambda < 50$  nm stark ab. Die konstant hohe Härte für  $\Lambda > 50$  nm wurde mit dem hohen Volumenanteil des harten SiC erklärt. Die reaktiv abgeschiedenen SiC-Einzellagen dagegen waren kristallin, und die Härte zeigte einen geringen Anstieg bei kleinen Modulationslängen [93].

Neben den wenigen Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften und des Verhaltens

der Viellagenschichten aus den in dieser Arbeit untersuchten Systemen wurden vorwiegend in Hinsicht auf die Verwendung in Röntgenspiegeln und elektronischen und optischen Bauteilen, in Gasturbinen, in der Raumfahrtindustrie und im Bereich der Informationstechnologie [170] hergestellt.

## 2.2 PVD-Beschichtungsverfahren

In diesem Kapitel werden zunächst die zur Charakterisierung eines HF-Niederdruckplasmas notwendigen Grundgleichungen eingeführt.

Zum Verständnis des Einflusses der Beschichtungsparameter auf die Abscheidekinetik und damit auf die Eigenschaften der Schichten ist die Kenntnis der Grundgrößen und ihre Abhängigkeit untereinander eine wichtige Voraussetzung. So ist die Ionenstromdichte, die das Plasmapotential, die Ionenenergie, die Abtragsrate am Target, also auch die Targetspannung („Self-Bias“), die Ionenenergie und damit die Abscheidekinetik bestimmt, eine Funktion der Elektronentemperatur. Anschließend werden dann die für die PVD-Verfahren notwendigen Mechanismen und das Prinzip des hier verwendeten Magnetron-Verfahrens im Speziellen erläutert.

### 2.2.1 Plasmaphysikalische Grundlagen

Unter einem Plasma wird ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas bezeichnet, das aus neutralen Teilchen, Elektronen und Ionen zusammengesetzt und nach außen neutral ist („Quasineutralität“), d.h. im Mittel sind Elektronen- und Ionendichte ( $n_e, n_i$ ) gleich (vgl. Gleichung (2.3)).

$$n_e = n_i \quad (2.3)$$

mit  $n_e$  = Elektronendichte  
 $n_i$  = Ionendichte

Der Ionisierungsgrad  $\alpha$  eines Plasmas ist definiert als das Verhältnis von Ionendichte und Summe aus Ionendichte  $n_i$  und Neutralteilchendichte  $n_0$ .

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_0} \quad (2.4)$$

mit  $\alpha$  = Ionisierungsgrad  
 $n_0$  = Neutralteilchendichte  
 $n_i$  = Ionendichte

Für Niederdruckplasmen im Druckbereich der Größenordnung  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mbar sind

typische Werte für Plasmadichten  $10^9$ – $10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$ , was einem Ionisierungsgrad von  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  entspricht.

Die Debye-Länge  $\lambda_D$  (Gleichung (2.5)) stellt ein Maß für die Reichweite (bzw. einen Abschirmradius) der Coulombkräfte im Plasma dar und beträgt in Niederdruckplasmen  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  m.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{e_0^2 \cdot n_e}} \quad (2.5)$$

- mit  $\lambda_D$  = Debye-Länge in m  
 $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante  
 $k$  = Boltzmann-Konstante ( $k=1,380658 \cdot 10^{-23}$  J/K)  
 $T_e$  = Elektronentemperatur in K  
 $e_0$  = Elementarladung ( $e_0=1,602177 \cdot 10^{-19}$  C)

Im Plasmavolumen, das größer ist als die Debye-Kugel mit dem Radius der Debye-Länge  $\lambda_D$ , gilt die Quasineutralität. Weitere wichtige Größen zur Charakterisierung eines Plasmas sind die Elektronentemperatur und die Plasmadichte. Aus diesen beiden Grundgrößen lassen sich dann die Debye-Länge und der Ionisierungsgrad sowie die Ströme aus dem Plasma bestimmen. Bei den hier eingesetzten Hochfrequenz-Niederdruckplasmen besteht kein thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen, Ionen und Neutralteilchen, und die Elektronentemperatur ist wesentlich größer als die Ionen- und Neutralteilchentemperatur. Da die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Plasma einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung angenähert werden kann, ist es möglich, den Plasmateilchen eine Temperatur zuzuordnen:

$$T_e \gg T_i, T_0 \quad \text{und} \quad T_i > T_0 \quad (2.6)$$

- mit  $T_e$  = Elektronentemperatur in K  
 $T_i$  = Iontemperatur in K  
 $T_0$  = Neutralteilchentemperatur in K

Im Niederdruckbereich liegen die Temperaturen typischerweise bei Werten von  $T_e=10^4$ – $10^5$  K und  $T_i > T_0=10^2$ – $10^3$  K.

Aus einem Plasma fließen aufgrund der Beweglichkeit der Ladungsträger kontinuierlich Ströme auf die Begrenzungsflächen. Mittels der kinetischen Gastheorie ergibt sich für ein Niederdruckplasma unter Annahme einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen für die Elektronensättigungsstromdichte auf die das Plasma begrenzenden Wände:

$$j_e^s = e_0 \cdot n_e \sqrt{\frac{k \cdot T_e}{2\pi \cdot m_e}} \quad (2.7)$$

- mit  $j_e^s$  = Elektronensättigungsstromdichte in A/m<sup>2</sup>  
 $T_e$  = Elektronentemperatur in K  
 $m_i$  = Ionenmasse in kg

Die Ionensättigungsstromdichte wird durch den Potentialabfall von der Plasmamitte bis zum Plasmarand (vgl. Abb. 2.2) bestimmt. Im Freiflugfall (Bohm-Boyd-Theorie) fließt ein gerichteter Ionensättigungsstrom auf die Plasmawand. Für die Ionensättigungsstromdichte gilt:

$$j_i^s = \alpha_i \cdot e_0 \cdot n \sqrt{\frac{k \cdot T_e}{m_i}} \quad (2.8)$$

- mit  $j_i^s$  = Ionensättigungsstromdichte in A/m<sup>2</sup>  
 $\alpha_i$  = Bohm-Faktor ( $\alpha_i=0,5-1$  druckabhängig)  
 $e_0$  = Elementarladung ( $e_0=1,602177 \cdot 10^{-19}$  C)  
 $k$  = Boltzmann-Konstante ( $k=1,380658 \cdot 10^{-23}$  J/K)  
 $T_e$  = Elektronentemperatur in K

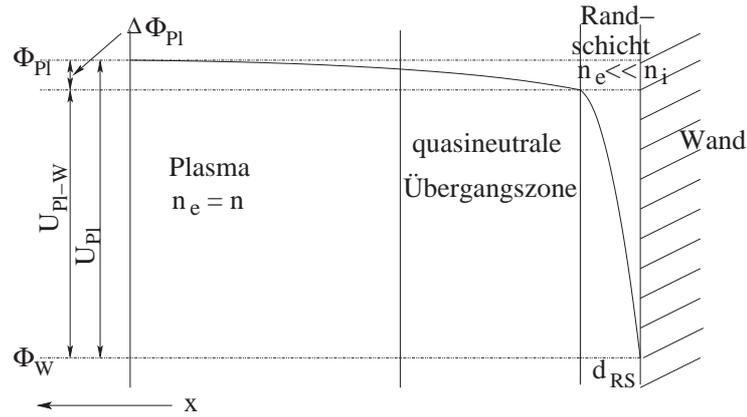
Der Faktor  $\alpha_i$  ist eine den Potentialabfall beschreibende Größe, und für ein Niederdruckplasma gilt im allgemeinen  $\alpha_i=0,6$  [50].

Aufgrund der deutlich geringeren Masse der Elektronen gegenüber den Ionen wäre der auf die Wände des Plasmagefäßes fließende Elektronensättigungsstrom erheblich größer als der Ionensättigungsstrom. Wegen der Quasineutralitätsbedingung befindet sich das Plasma auf einem negativen Potential („Self-Bias“) gegenüber den umgebenden Wänden (siehe Abb. 2.2), das wie folgt angegeben werden kann:

$$U_{Pl-W} = \frac{k \cdot T_e}{2e_0} \ln \left( \frac{m_i}{2\pi \cdot m_e \cdot \alpha_P^2} \right) \quad (2.9)$$

- mit  $U_{Pl-W}$  = Potentialdifferenz zwischen Plasma und Rezipientenwand in V  
 $k$  = Boltzmann-Konstante ( $k=1,380658 \cdot 10^{-23}$  J/K)  
 $T_e$  = Elektronentemperatur in K  
 $\alpha_P$  = Faktor, charakterisiert den Potentialabfall (Niederdruckplasmen im allg.  $\alpha_P=0,6$  [50])  
 $e_0$  = Elementarladung ( $e_0=1,602177 \cdot 10^{-19}$  C)  
 $m_i, m_e$  = Ionen- bzw. Elektronenmasse

Es bildet sich eine negative Raumladungsschicht, in der die Elektronen abgebremst werden. Somit fließt nur noch ein dem Ionensättigungsstrom betragsmäßig gleich großer Elek-



**Abbildung 2.2:** Potentialverlauf  $\Phi(x)$  und Spannungen vor einer in Kontakt mit dem Plasma stehenden Wand oder Elektrode. Hierbei steht  $\Phi_{Pl}$  für das Plasmapotential,  $\Phi_W$  für das Potential der begrenzenden Wand und  $U_{Pl-W}$  für das Potential der Rand-schichtgrenze.  $\Delta\Phi$  ist der Spannungsabfall in der quasineutralen Übergangszone – Bohm-Vorschicht – zwischen Plasmamitte und Plasmarand.

tronenanlaufstrom auf die Plasmawände:

$$j_e^a = j_e^s \cdot \exp\left(\frac{e_0 \cdot U_{Pl-W}}{k \cdot T_e}\right) \quad (2.10)$$

mit  $j_e^a$  = Elektronenanlaufstromdichte in A/m<sup>2</sup>  
 $j_e^s$  = Elektronensättigungsstromdichte in A/m<sup>2</sup>  
 $U_{Pl-W}$  = Plasmawand-Potential in V

Bedingt durch die Potentialdifferenz zwischen Plasma und Wand bildet sich eine positive Raumladungsschicht mit der Dicke  $d_{RS}$ :

$$d_{RS} = \frac{2}{3} U_{Pl-W}^{3/4} \left[ \frac{2 \cdot \epsilon_0}{\alpha \cdot n \sqrt{k \cdot T_e}} \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

mit  $d_{RS}$  = Plasmarandschicht  
 $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m)

aus. Für die auf die Wand fließende Ionensättigungsstromdichte ergibt sich nach dem Child-Langmuir-Gesetz:

$$j_i^s = \frac{4}{9} \epsilon_0 \sqrt{\frac{2e_0}{m_i}} \cdot \frac{U_{Pl-W}^{3/2}}{d_{RS}^2} \quad (2.12)$$

Wird eine hochfrequenzführende Elektrode in ein Plasma gebracht, so liegt diese aufgrund der höheren Beweglichkeit der Elektronen auf einem negativen Potential. Dabei wird die Größe des Potentialunterschiedes zwischen Plasma und Hochfrequenzelektrode hauptsächlich durch die Amplitude der angelegten Hochfrequenzspannung  $U_{HF}$  bestimmt.

Die an der Randschicht abfallende „Self-Bias“  $U_{SB}$  kann die Plasmawandspannung  $U_{Pl-W}$  weit übersteigen, wodurch ein hochenergetischer Beschuss der Wand erreicht wird. Nach [141] gilt hierbei für die entstehende Ionenbeschleunigende Gleichspannung:

$$U_{SB} = U_{HF} + U_{Pl-W} = U_{HF} + \frac{kT_e}{2e_0} \ln \left( \frac{m_i}{2\pi \cdot m_e \cdot \alpha_P^2} \right) \quad (2.13)$$

- mit  $U_{SB}$  = Targetspannung bzw. „Self-Bias“ in V  
 $U_{HF}$  = Hochfrequenzspannung in V  
 $U_{Pl-W}$  = Potentialdifferenz zwischen Plasma und Rezipientenwand in V  
 $k$  = Boltzmann-Konstante ( $k=1,380658 \cdot 10^{-23}$  J/K)  
 $T$  = Temperatur in K  
 $\alpha_P$  = Faktor, charakterisiert den Potentialabfall (Niederdruckplasmen im allg.  $\alpha_P=0,6$  [50])  
 $e_0$  = Elementarladung ( $e_0=1,602177 \cdot 10^{-19}$  C)  
 $m_i, m_e$  = Ionen- bzw. Elektronenmasse

Vor der Elektrode entsteht so eine Plasmagrenzschicht, deren Dicke mit der Frequenz der überlagerten Hochfrequenzspannung oszilliert. Ist die Periodendauer eines Hochfrequenzzyklus wesentlich kleiner als die Ionenlaufzeiten in der Plasmagrenzschicht, so gelangt ein konstanter monoenergetischer Ionenfluss auf die Elektrode [107].

## 2.2.2 Festkörperzerstäubung

Das Prinzip des Magnetronverfahrens liegt in der Festkörperzerstäubung durch Beschuss mit energiereichen Ionen, wodurch die Teilchen aus dem Material geschlagen werden. Für Energien zwischen 100 eV bis zu einigen 10 keV kann der so stattfindende Zerstäubungsprozess durch die Theorie der linearen, binären Stoßkaskade beschrieben werden. Dabei ist die totale Zerstäubungsrate  $Y_{tot}$  (vgl. Gleichung (2.14)) von der Masse  $m_a$  der zerstäubten Atome und der Kernladungszahl  $Z_a$  und der zerstäubenden Ionenmassen  $m_i$  und Kernladungszahl  $Z_i$  sowie der Ionenenergie  $E_i$  [79] bestimmt.

$$Y_{tot} = \frac{3}{4\pi^2} \frac{E_i}{E_{SB}} \frac{4 \cdot m_i \cdot m_a}{(m_i + m_a)^2} \alpha \left( \frac{m_a}{m_i} \right) \quad (2.14)$$

mit der Funktion

$$\alpha \left( \frac{m_a}{m_i} \right) = 0,08 + 0,164 \cdot \left( \frac{m_a}{m_i} \right)^{0,4} + 0,0145 \cdot \left( \frac{m_a}{m_i} \right)^{1,29} \quad (2.15)$$

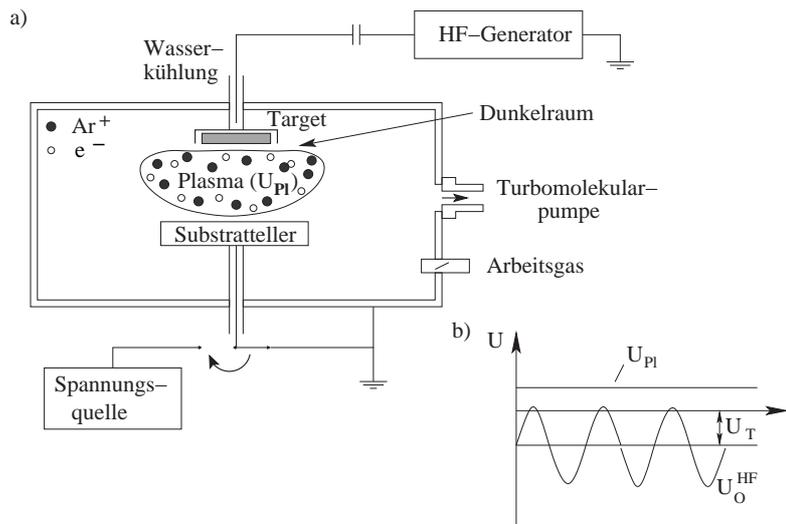
- mit  $Y_{tot}$  = totale Zerstäubungsrate  
 $E_i$  = Ionenenergie in eV  
 $E_{SB}$  = Oberflächenbindungsenergie in eV  
 $m_i$  = Ionenmasse in kg  
 $m_a$  = Atommasse in kg

Die Zerstäubungsrate ist die die Aufwachsrate bestimmende Größe. Um eine konstante Aufwachsrate zu erreichen, muss eine stabile Gasentladung mit konstanter Zahl von Ladungsträgern aufrecht erhalten werden, so dass eine permanente Energiezufuhr durch kapazitive oder induktive Leistungseinkopplung durch elektrische oder magnetische Felder notwendig ist.

### 2.2.3 Prinzip der Magnetronzerstäubung

Bei dem verwendeten Abscheideverfahren handelt es sich aufgrund der magnetischen Plas-maverdichtung um eine Hochleistungskathodenzerstäubung. Der schematisch Aufbau einer solchen Beschichtungsanlage ist in Abb. 2.3 dargestellt.

Das grundlegende Prinzip dieses Verfahrens wurde 1936 von Penning [131] entdeckt. Es beruht auf dem Partikelabtrag durch Ionenbeschuss eines flächigen Ausgangsmaterials (Target). Hierbei wird an die Targetelektrode kapazitiv eine HF-Spannung angelegt. Durch die auf diese Weise dem Gas zugeführte Energie kommt es zu Ionisationsprozessen, so dass zwischen Targetelektrode und Rezipientenwand eine Gasentladung zündet. Aus dem Plasma werden die positiven Ionen in Richtung des Targets beschleunigt und schlagen



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung (a) der HF-Magnetronzerstäubung, (b) des Potentialverhältnisses zwischen Target  $U_T$ , Plasma  $U_{Pl}$  und HF-Spannungsversorgung  $U_{HF}$ .

dort unter Abgabe ihrer kinetischen Energie und aufgrund einer partiellen Impulsumkehr innerhalb der Stoßkaskaden Atome aus der Targetoberfläche, die sich auf dem Substratteller und der Rezipientenwand niederschlagen.

Wie in Kapitel 2.2 bereits beschrieben, bildet sich aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit der Elektronen und Ionen eine Potentialdifferenz zwischen dem Plasma und der Rezipientenwand und damit eine Targetspannung (vgl. Gleichung (2.13)).

Durch die hinter der Kupferplatte des Magnetrons angebrachten Permanentmagnete wird ein inhomogenes Magnetfeld mit einer zur Targetoberfläche parallelen Komponente von etwa 0,19 T dem elektrischen Feld überlagert, was zur Konzentration der Ladungsträger in einem in sich geschlossenen Plasmatorus führt (vgl. Abb. 2.4). Der Plasmatorus entsteht durch verschiedene Effekte. Zunächst bewirkt das Magnetfeld durch die Lorentz-Kraft (vgl. Gleichung (2.16)), dass sich die Ladungsträger auf einer Kreisbahn mit dem Larmor-Radius  $r_{Larmor}$  (Gleichung (2.17)) und der Larmorfrequenz  $\omega_{Larmor}$  (Gleichung (2.18)) bewegen.

$$\vec{F} = -e_0 \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (2.16)$$

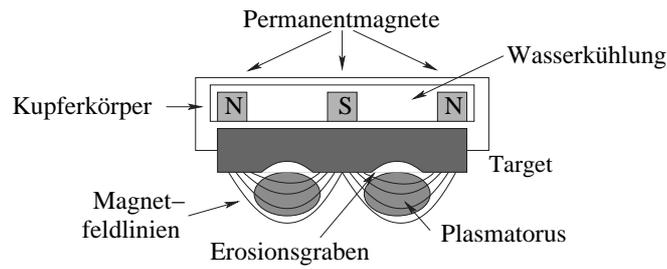
$$r_{Larmor} = \frac{m_e \vec{v}}{e_0 \vec{B}} \quad (2.17)$$

$$\omega_{Larmor} = \frac{\vec{v}}{r_{Larmor}} = \frac{e \cdot \vec{B}}{m_e} \quad (2.18)$$

- mit  $\vec{F}$  = Lorentz-Kraft in N  
 $r_{Larmor}$  = Larmor-Radius in m  
 $\omega_{Larmor}$  = Larmor-Frequenz in Hz  
 $\vec{v}$  = Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu den Magnetfeldlinien  
 $\vec{B}$  = magnetische Flussdichte in A/m  
 $e_0$  = Elementarladung ( $e_0=1,902177 \cdot 10^{-19}$  C)  
 $m_e$  = Elektronenmasse in kg

An der Targetoberfläche ist die magnetische Feldstärke maximal und der Larmor-Radius somit am kleinsten. Die Elektronen müssen hier die längste Strecke zwischen zwei Orten zurücklegen, wodurch die Ionisierungswahrscheinlichkeit am größten wird.

Ladungsträger, die sich zwischen den Permanentmagnet-Polen bewegen, sind aufgrund des Gradienten der magnetischen Feldstärke parallel zur Richtung der magnetischen Feldlinien, der am Rande des Plasmatorus (in der Nähe der Pole) am größten ist, wie in einer magnetischen Falle zwischen den Polen gefangen. Durch die Erhaltung des magnetischen Momentes (Gleichung (2.19)) findet an diesen Stellen eine Umkehr der Bewegungsrichtung der Ladungsträger statt.



**Abbildung 2.4:** Schematischer Aufbau eines Magnetrons und Entstehung eines Plasmatorus.

$$\mu_{magn} = m_e \cdot \frac{\vec{v}^2}{\vec{B}} \quad (2.19)$$

mit  $\mu_{magn}$  = magnetisches Moment in A·m<sup>2</sup>

$\vec{v}$  = Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu den Magnetfeldlinien in m/s

$\vec{B}$  = magnetische Flussdichte in A/m

$m_e$  = Elektronenmasse in kg

Zwischen den magnetischen Polen und dem Plasmarand des Targets ist die magnetische Feldstärke maximal, parallel zur Targetoberfläche und senkrecht zur elektrischen Feldstärke. Das Kreuzprodukt aus der elektrischen und der magnetischen Feldstärke ist hier maximal und gibt die Richtung der Drift an. Die zugehörige Driftgeschwindigkeit beträgt:

$$\vec{v}_{E \times B} = \frac{|\vec{E}|}{|\vec{B}|} \cdot \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{|\vec{E} \times \vec{B}|} \quad (2.20)$$

mit  $\vec{v}_{E \times B}$  = Driftgeschwindigkeit in m/s

$\mu_{magn}$  = magnetisches Moment in A·m

$\vec{v}$  = Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu den Magnetfeldlinien in m/s

$\vec{B}$  = magnetische Flussdichte in A/m

$\vec{E}$  = elektrische Feldstärke in kg·m/s<sup>2</sup>·C

Ferner hat das Kreuzprodukt  $\vec{\nabla} \vec{B} \times \vec{B}$  des Gradienten  $\nabla \vec{B}$  und der magnetischen Feldstärke  $\vec{B}$  am Ort des größten Gradienten  $\nabla \vec{B}$ , der senkrecht zur Targetoberfläche steht, sein Maximum und gibt die Richtung des so entstehenden Ringstromes vor.

Die Überlagerung aller Effekte ist verantwortlich für die Entstehung des Plasmatorus.

## 2.2.4 Phasenbildung und Morphologie

Die auftretenden Phasen und deren Morphologie beeinflussen im wesentlichen die Eigenschaften der Schichten. Entscheidend für die Bildung der Phasen ist in erster Linie die chemische Zusammensetzung, die durch die Wahl der Beschichtungsparameter eingestellt wird. Dabei entsteht zuerst die Phase mit der geringeren Dichte. Zur Bildung kristalliner Phasen ist die Keimbildungsarbeit entscheidend, die durch die spezifische freie Oberflächenenergie bestimmt wird. Somit bilden sich erst die Keime derjenigen Modifikation mit der geringsten Grenzflächenenergie bzw. größten Kristallisationsgeschwindigkeit [82]. Da die Eigenschaften der Schichten im wesentlichen durch die auftretenden Phasen und Morphologie der Schichten bestimmt werden, ist es wichtig, die Phasenbildung beeinflussen zu können. Neben der chemischen Zusammensetzung und einer thermischen Energiezufuhr ist der Energieeintrag durch Ionenbeschuss eine Möglichkeit. Im folgenden sollen die wichtigsten Modelle erläutert werden.

### 2.2.4.1 Subplantationsmodell

Durch hohen Ionenbeschuss während der Beschichtung können unter Normalbedingungen nicht stabile Phasen abgeschieden werden. Lifshitz, Davis, Robertson und Müller entwickelten zur Beschreibung dieses Phänomens das Subplantationsmodell. Dabei wird zwischen der direkten und der indirekten Subplantation unterschieden.

Lifshitz [98] formulierte ein quantitatives Modell zur Beschreibung der durch Teilchenbeschuss induzierten Prozesse in der aufwachsenden Schicht für Ionenenergien bis 1 keV. Davis et al. [35] beschrieb qualitativ die Abhängigkeit der Dichte und Eigenspannung von den schichtbildenden und plattierenden Teilchen. Die Dichte wird durch Oberflächenatome erzeugt, die durch einen Impulsübertrag der plattierenden Teilchen in oberflächennahe Lagen bewegt werden. Dieser Prozess wird als indirekte Subplantation bezeichnet. Die so hervorgerufene Dichteerhöhung führt zu einer höheren Eigenspannung. Bei hoher Ionenenergie können sich durch lokale Abgabe der kinetischen Energie sogenannte „thermal spikes“ bilden, die Relaxationsprozesse bewirken.

Theoretische Betrachtungen von Davis et al. [35] berücksichtigen die gegenläufigen Prozesse der Verdichtung und der durch energiereiche Ionen ausgelösten Relaxation. Nach Davis lautet die Formel zur Bestimmung der optimierten Verdichtungsenergie:

$$E_{opt} = \left( \frac{E_a}{k_1 \frac{\Phi_i}{\Phi_n}} \right)^{3/5} \quad (2.21)$$

- mit  $E_{opt}$  = optimale Energie in eV  
 $E_a$  = Aktivierungsenergie in eV  
 $k_1$  = Proportionalitätsfaktor  
 $\Phi_i$  = Ionenfluss in Ionen/s·m<sup>2</sup>  
 $\Phi_n$  = Neutralteilchenfluss in Teilchen/s·m<sup>2</sup>

Durch ein höheres Verhältnis von Ionenfluss zu Neutralteilchenfluss verringert sich die optimale Energie zu kleineren Werten. Einen wesentlich größeren Einfluss hat jedoch die Aktivierungsenergie. Die maximale Verdichtung ergibt sich zu:

$$\frac{\Delta\rho_{max}}{\rho_0} = k_2 \sqrt{E_0} \left( \frac{\Phi_i}{\Phi_n} \right)^{7/10} \quad (2.22)$$

- mit  $\Delta\rho_{max}/\rho_0$  = maximale Verdichtung  
 $k_2$  = Proportionalitätsfaktor

Damit resultiert aus Gleichung (2.23) die sich ergebende Eigenspannung.

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \frac{k\sqrt{E_0}}{\frac{\Phi_n}{\Phi_i} + \frac{k_1}{7} \left( \frac{E_i}{E_0} \right)^{5/3}} \quad (2.23)$$

- mit  $E$  = Elastizitätsmodul in GPa  
 $\nu$  = Poisson-Zahl

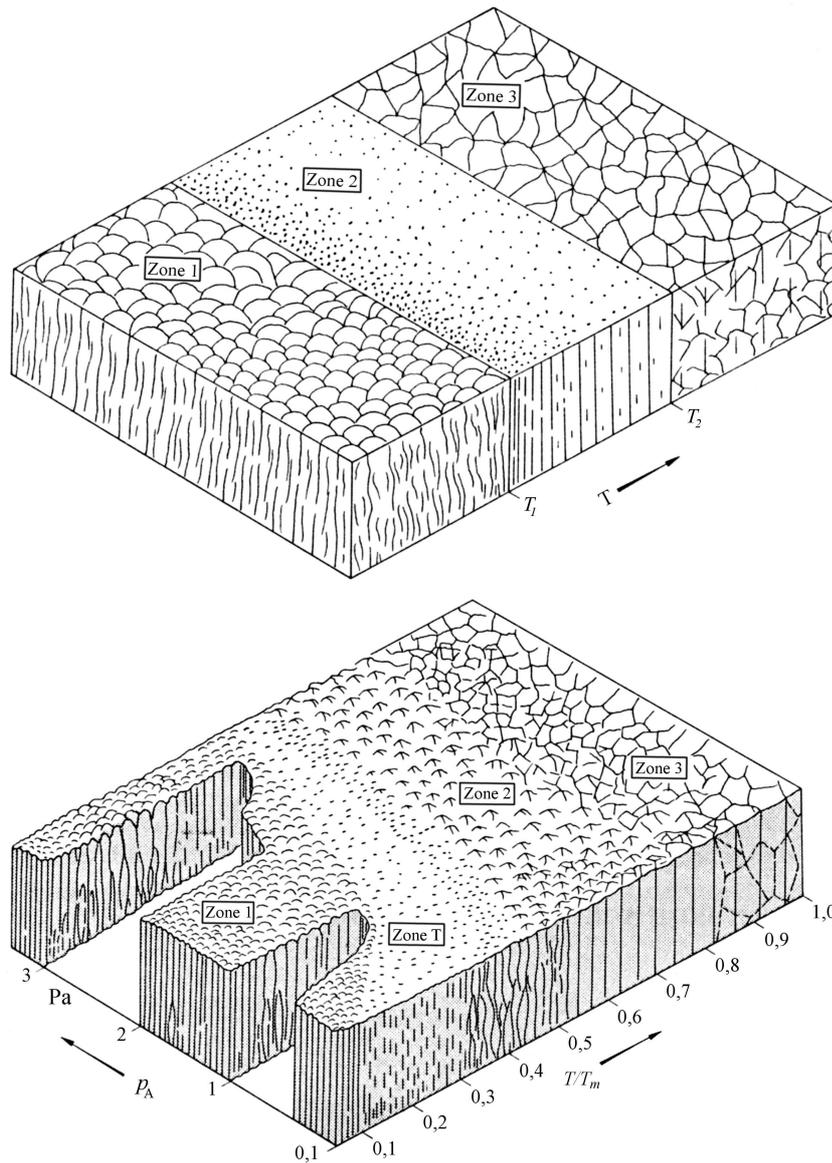
Robertson [139] berücksichtigte zusätzlich, dass nicht nur die Oberflächenatome in tiefere Lagen transportiert werden können, sondern dass auch die plattierenden Teilchen dort eingebaut werden können. Dieser Prozess wird dann als direkte Subplantation bezeichnet.

#### 2.2.4.2 Strukturzonenmodell

Das Gefüge und die Morphologie der abgeschiedenen Schichten sind abhängig von der Abscheidetemperatur  $T_S$ , der Schmelztemperatur  $T_M$  und vom Arbeitsgasdruck, der die Teilchenflüsse und die Teilchenenergien ( $j_i$ ,  $j_0$ ,  $E_i$ ,  $E_0$ ) auf das Substrat bestimmt.

Eine wichtige Rolle spielt die Oberflächen- und Volumendiffusion, da die Morphologie durch Abschattungseffekte durch die immer vorhandene Rauigkeit der Oberfläche und durch die Vorzugsrichtung, in der die kondensierten Atome auf die Oberfläche treffen, nachhaltig beeinflusst wird. Die Diffusion ist bei unterschiedlich hohen Beschichtungstemperaturen  $T_S$  verschieden stark ausgeprägt.

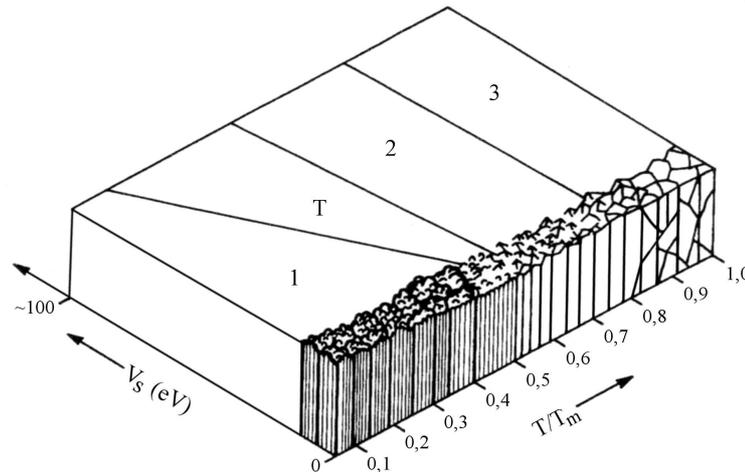
Movchan und Demchishin [118] stellten Ende der sechziger Jahre ein erstes Strukturzonenmodell für Metalle und Metalloxide auf, das die Morphologie in den Zusammenhang mit der Beschichtungstemperatur und der Schmelztemperatur brachte. Dieses Modell



**Abbildung 2.5:** Strukturzonenmodell nach Movchan (oben) in Abhängigkeit des Verhältnisses  $T_S/T_M$  und Thornton (unten) in Abhängigkeit des Verhältnisses  $T_S/T_M$  und Arbeitsgasdruckes.

unterschied lediglich zwischen drei Wachstumszonen (Abb. 2.5, oben) für verschiedene Temperaturen. Sie fanden heraus, dass das Verhältnis  $T_S/T_M$  die maßgebliche Größe ist. Unberücksichtigt allerdings blieb in diesem Modell der Einfluss der Teilchenflüsse auf die Schichtmorphologie.

Thornton [156, 157] dagegen erkannte den Arbeitsgasdruck als wachstumsbeeinflussenden Parameter und bezog ihn in seine Untersuchung mit ein. Er untersuchte das Schichtwachstum dicker, aufgestäubter Kupferschichten in Abhängigkeit vom Verhältnis  $T_S/T_M$  der Abscheidetemperatur und der Schmelztemperatur sowie dem Arbeitsgasdruck und führ-



**Abbildung 2.6:** Strukturzonenmodell nach Messier in Abhängigkeit der Temperatur und der Substratvorspannung.

te eine neue Zone T zwischen der ersten und der zweiten Wachstumszone ein (Abb. 2.5, unten). Der Arbeitsgasdruck verändert die Teilchenflüsse in der Art, dass sowohl die Energien der Atome und Ionen, als auch die Teilchenflüsse aufgrund vermehrter Stöße in der Gasphase beeinflusst werden. In der Zone 1 ( $T_S/T_M < 0,1$ ) wachsen die Schichten als nadelartige Kristallite, die durch Hohlräume getrennt sind, auf. Die Oberflächendiffusion kann die Abschattungseffekte nicht ausgleichen.

Die Schichten der von Thornton als Übergangsphase bezeichneten Zone T zeigen eine höhere Dichte als die in Zone 1, faserförmige Körner und eine glatte Oberfläche, da die Oberflächendiffusion der Adatome die Abschattungseffekte weitestgehend ausgleichen kann.

Die Zone 2 ist durch säulenförmige Kristallite, deren Durchmesser mit steigender Temperatur zunimmt, gekennzeichnet. Die Oberflächendiffusion stellt den morphologiebestimmenden Faktor dar. Die Porosität der Schichten nimmt weiter ab, und die Haftfestigkeit der Schichten dieser Zone ist größer als die der Zone 1.

Die Zone 3 wird schließlich von der Volumendiffusion dominiert. Es entsteht ein körniges, rekristallisiertes Gefüge hoher Dichte. Die Übergangstemperatur zwischen den Zonen verschiebt sich mit steigendem Arbeitsgasdruck zu höheren Temperaturen, da sich die kinetische Energie der zerstäubten Teilchen durch Stöße in der Gasphase bestimmt. Dadurch verringert sich die Beweglichkeit der Adatome und die Diffusionsprozesse nehmen ab. Andererseits schwindet der Abschattungseffekt, da die Streuung der schichtbildenden Teilchen durch die häufigen Stöße [156, 157] erhöht wird.

Messier et al. [112] erweiterten das Modell durch Untersuchungen der Wachstumszonen in Abhängigkeit einer angelegten Substratvorspannung  $U_S$ . Es zeigte sich, dass sich die Zonengrenzen mit steigendem  $U_S$  zu niedrigeren  $T_S/T_M$  verschieben. Dieser Effekt kann mit

der höheren kinetischen Energie der Ionen begründet werden, da diese zu einer erhöhten Oberflächendiffusion führt. So entstehen durch immer neu erzeugte Punktdefekte Schichten mit einem feinkörnigen, dichten Gefüge [51]. Messier interpretierte die Zone T im Gegensatz zu Thornton nicht als eigenständige Zone, sondern als einen Teil der Zone 1. Moll et al. [16] definierten den Arbeitsgasdruck und die mittlere eingebrachte Energie pro abgeschiedenem Teilchen als relevanten Prozessparameter für die Oberflächendiffusion. Der Anteil der Energie, der in Zerstäubungs-, Verdichtungs- und Volumendifusionsprozesse eingeht, wurde nicht berücksichtigt. Dieser Anteil ist aber vor allem bei hohen Energien nicht vernachlässigbar klein.

# Kapitel 3

## Versuchsdurchführung und experimentelle Methoden

### 3.1 Schichtabscheidung

Zur Schichtherstellung wurden eine Beschichtungsanlage vom Typ Z550 der Fa. Leybold und eine PVD-CVD-Hybridanlage, bei der es sich um eine im Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelte Versuchsanlage handelt, und verwendet. In den nachfolgenden Kapiteln wird der Aufbau dieser Apparatur genauer beschrieben.

#### 3.1.1 Substratwerkstoffe und Substratvorbehandlung

Als Substrate wurden Hartmetallwendeschneidplatten der Firma Walter ( $12,5 \text{ mm} \times 12,5 \text{ mm} \times 4,5 \text{ mm}$ ) bestehend aus 88,5% WC und 11% Co sowie 0,5% Ta(Nb)C mit einer Härte von 1665 HV<sub>0,05</sub> und einem reduzierten Elastizitätsmodul gemessen aus der Eindringmethode von 476 GPa eingesetzt sowie beidseitig polierte, vorgelaserte und anschließend gebrochene, p-dotierte (100)-Siliziumplättchen ( $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0,375 \text{ mm}$ ,  $3 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 0,375 \text{ mm}$ ). In Tabelle 3.1 sind die unterschiedlichen Substrate und die zugehörigen Messverfahren zur Untersuchung der darauf abgeschiedenen Schichten zusammengestellt.

Die Hartmetallplättchen wurden zunächst mit einer Diamantpaste mit einer Körnung von  $3 \mu\text{m}$  poliert. Vor dem Beschichtungsvorgang wurden die Substrate jeweils für 15 Minuten in Isopropanol und anschließend in Aceton im Ultraschallbad und zusätzlich durch Argonstrahlätzen ( $E_{Ar^+}=600 \text{ eV}$ ) bei der für die Beschichtung gewählte Substrattemperatur  $T_S$  gereinigt, wodurch neben anderen Verunreinigungen auch Oxidschichten entfernt wurden.

Substrat	mechanische Eigenschaften	Konstitution
Hartmetall	Härte HV0,01, Reibwert $\mu$ , krit. Last des Versagens $L_c$ , Mittenrauwert $R_a$	XRD, REM, Raman
Silizium	Eigenspannung	AES, Dichte $\rho$ , FTIR, Raman, TEM

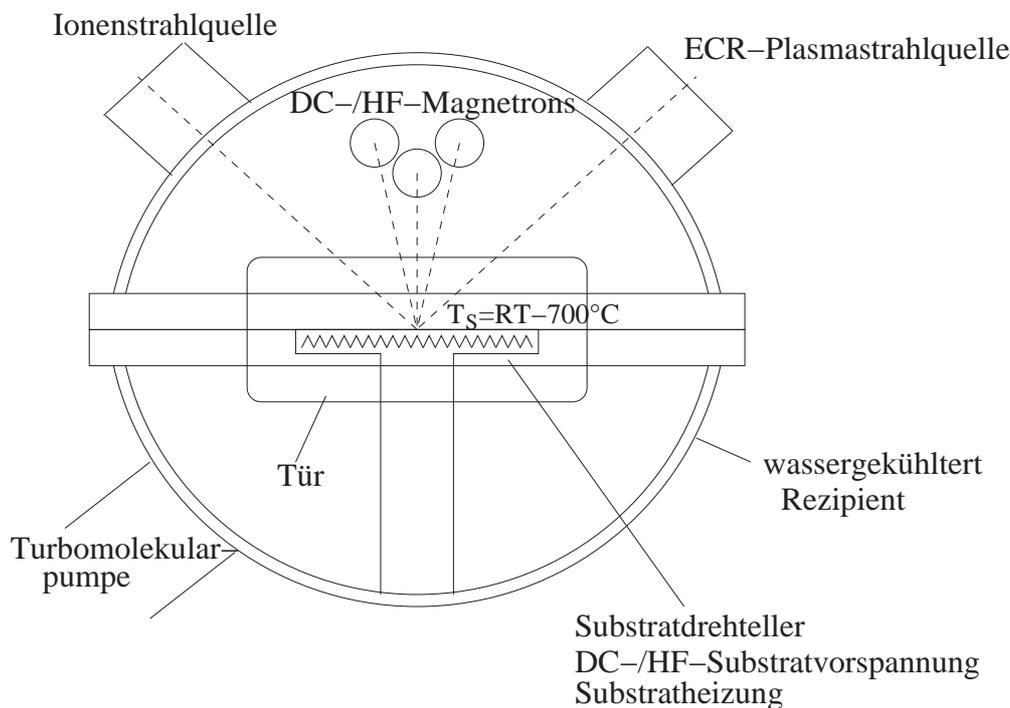
XRD : Röntgendiffraktometrie  
 AES : Auger-Elektronenspektroskopie  
 TEM : Transmissionselektronenspektroskopie

REM : Rasterelektronenmikroskopie  
 FTIR : Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

**Tabelle 3.1:** Zuordnung der Messverfahren zu den verwendeten Substraten.

### 3.1.2 Anlagenkonfiguration

Die verwendete PVD-CVD-Hybrid-Beschichtungsanlage (siehe Abb. 3.1) besteht aus einer ECR-Mikrowellenplasma-Strahlquelle (engl.: *electron cyclotron resonance*), einer ECR-Mikrowellenionenkanone, bis zu vier Magnetrons und einem heizbaren Substratteller, an den wahlweise eine Gleich- oder Hochfrequenzspannung angelegt werden kann. Die gleichzeitige Verwendung der Substratheizung und der HF-Substratvorspannung war jedoch nicht möglich. Die Magnetrons waren unter einem Winkel von  $60^\circ$  gegen die Substratteller-



**Abbildung 3.1:** Aufbau der verwendeten PVD-CVD-Beschichtungsapparatur.

lerebene geneigt. Der Abstand zwischen Target und Substrat konnte variabel eingestellt werden und betrug in den Experimenten 17 cm.

Vor dem Beschichtungsbeginn wurde die Kammer auf einen Druck unter  $8 \cdot 10^{-6}$  mbar evakuiert. Der Arbeitsgasdruck wurde mit einem Ionisationsmesssystem (Ionivac IM 110 D) bestimmt und über Durchflussregler durch Zugabe der Prozessgase eingestellt. Die Magnetronzerstäubung fand bei einem Arbeitsgasdruck von 0,12–0,2 Pa statt.

### 3.1.3 Versuchsplan

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über die Beschichtungsparameter gegeben werden. Die drei in der vorliegenden Arbeit untersuchten Hartstoffe wurden unter Verwendung drei verschiedener Targetmaterialien ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC und  $\text{B}_4\text{C}$ ) nicht-reaktiv (Ar) und reaktiv (Ar,  $\text{N}_2$ ) abgeschieden. Dabei wurden die Substrattemperatur, der Reaktivgasanteil (soweit vorhanden) und die Ionenenergie, die die maßgeblichen Größen darstellen, systematisch verändert (vgl. Tab. 3.2). Die Substrattemperatur  $T_S \approx 120^\circ\text{C}$  ist diejenige Temperatur,

Target	Substrattemperatur	Reaktivgasanteil $\text{N}_2$	Argonanteil	Substratvorspannung	Targetleistung	Druck
$\text{Si}_3\text{N}_4$	120–700°C	0–100 vol%	100–0 vol%	-220–0 V	300–900 W	0,12–0,2 Pa
SiC	120–700°C	0 vol%	100 vol%	-60–0 V	300 W	0,2 Pa
$\text{B}_4\text{C}$	120–700°C	0 vol%	100 vol%	0 V	300 W	0,2 Pa

**Tabelle 3.2:** Systematische Änderung der Abscheideparameter der Einlagenschichten.

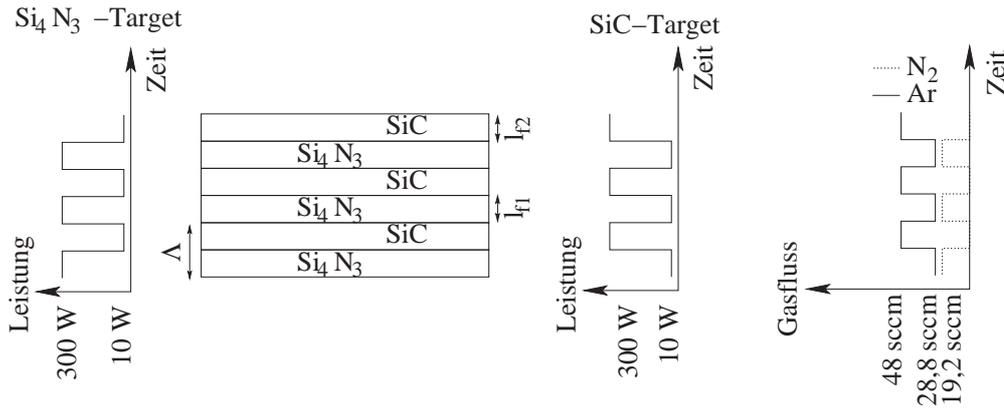
die sich während der Beschichtung ohne externe Heizung aufgrund des Plasmaprozesses einstellt. Bei Versuchen mit hohen Targetleistungen ( $P > 400$  W) sowie bei der Abscheidung der SiC-Schichten bei  $T_S = 700^\circ\text{C}$  mit zusätzlich angelegter Substratvorspannung  $U_S$  wurden an einen Hochfrequenzgenerator zwei Magnetrons angeschlossen.

Die Einzellagenschichten wurden in einer weiteren Versuchsreihe zu Viellagenschichten kombiniert. Die Herstellung der Viellagenschichten wurde in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die Viellagenschichten wurden durch sequentielles Abscheiden der beiden Komponenten

Target	Temperatur	Lagenzahl	$l_{\text{Si}_3\text{N}_4}/\Lambda$	Druck
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$	700°C	2–600	0,5	0,14 Pa/0,2 Pa
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$	700°C	2–600	0,66	0,14 Pa/0,2 Pa
SiC/ $\text{B}_4\text{C}$	120°C	2–600	0,5	0,2 Pa
SiC/ $\text{B}_4\text{C}$	120°C	360	0,25–0,75	0,2 Pa

**Tabelle 3.3:** Systematische Änderung der Abscheideparameter der Viellagenschichten.

realisiert. Dabei wurden zwei Magnetrons für die unterschiedlichen Targetmaterialien verwendet, an die abwechselnd die volle Leistung  $P$  von 300 W bzw. nur eine geringe Leistung



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der Leistungseinstellungen und der Gaszusammensetzungen zur Herstellung der Viellagenschichten am Beispiel der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten.

von 10 W angelegt wurde. Durch Anlegen einer geringen Leistung von  $P=10$  W an das zweite Target sollte eine Vergiftung dieses Targets durch Anlagern von Teilchen aus der Gasphase an der Oberfläche verhindert werden. Der Verlauf der Targetleistungen an den beiden Magnetrons und die Gasflüsse während des Beschichtungsprozesses und der daraus resultierende Schichtaufbau der Viellagenschichten sind in Abb. 3.2 ersichtlich.

Zur Herstellung der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ - bzw.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten war zusätzlich neben der Umstellung der Targetleistung eine Änderung der Gaszusammensetzung von einer reinen Argon-Atmosphäre zur Abscheidung des SiC bzw.  $\text{B}_4\text{C}$  zu einem Ar/ $\text{N}_2$ -Gemisch mit 40 vol%  $\text{N}_2$  zur Abscheidung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nötig. Die anderen Parameter sowie die Gesamtschichtdicke für ein bestimmtes Viellagenschichtsystem wurden konstant gehalten. Die SiC/ $\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten wurden ohne externe Heizung in einer Beschichtungsanlage vom Typ Z550 der Fa. Leybold mit rotierendem Substratteller (Durchmesser: 515 mm) abgeschieden. Die Substrate wurden unter den beiden gegenüber liegenden Targets hindurch bewegt. Der Abstand Target-Substrat betrug  $d_{TS}=5,5$  cm.

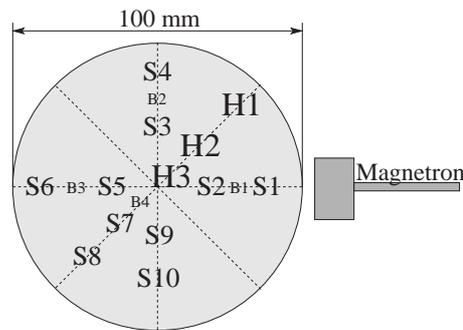
Die Beschichtungszeit der in der PVD-CVD-Hybridanlage abgeschiedenen Schichten betrug jeweils zehn Stunden. Bei der Abscheidung der SiC/ $\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten in der Beschichtungsanlage vom Typ Z550 (Fa. Leybold) wurden die Beschichtungszeiten der Einzellschichten so eingestellt, dass die Gesamtschichtdicke  $d=2,1$   $\mu\text{m}$  betrug.

Zur Untersuchung des Einflusses der Einzellschichten mit den Einzellschichtdicken  $l_{f1}$ ,  $l_{f2}$  auf die Eigenschaften wurde die Modulationslänge  $\Lambda$  eingeführt. Die Modulationslänge  $\Lambda$  in einem Viellagensystem ist definiert durch die Dicke der Doppellschichten bestehend aus jeweils einer Komponente des Viellagensystems (vgl. Gleichung (3.1)). Zur Beschreibung des Viellagensystems werden auch oft das Modulationsverhältnis  $l_{f1}/l_{f2}$  und das Lagen-dickenverhältnis  $l_{fi}/\Lambda$  angegeben.

$$\Lambda = l_{f1} + l_{f2} \quad (3.1)$$

- mit  $\Lambda$  = Modulationslänge in nm  
 $l_{f1}$  = Einzellagendicke der ersten Komponente des Viellagensystems in nm  
 $l_{f2}$  = Einzellagendicke der zweiten Komponente des Viellagensystems in nm

Abbildung 3.3 zeigt die Lage der verschiedenen Substrate auf dem Substratteller.



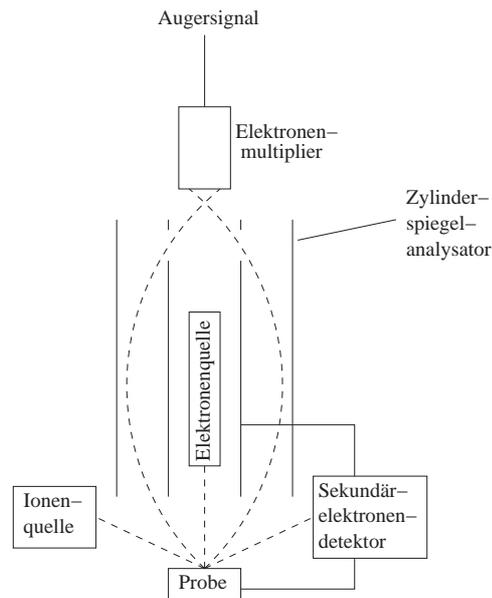
**Abbildung 3.3:** Position der verschiedenen Substrate auf dem Substratteller (H1, H2: polierte Hartmetallwendeschneidplatten, S1-S10: Siliziumplättchen, B1-B10: Silizium-Biegebalken, H3: Edelstahlquader, in dem ein Thermoelement zur Messung der Substrattemperatur versenkt wurde).

## 3.2 Untersuchung der Schichtkonstitution

### 3.2.1 Auger-Elektronenspektroskopie

Mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) wurden Untersuchungen zur Bestimmung der Elementkonzentration im Tiefenprofil durchgeführt. Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein oberflächensensitives Verfahren mit einer Informationstiefe von wenigen Nanometern. Die AES-Analysen wurden mit einem Auger-Elektronenspektroskop des Typs PHI 680 Field Emission Scanning Auger Nanoprobe der Fa. Physical Electronics durchgeführt. Eine Auger-Sonde besteht im wesentlichen aus einer Elektronenquelle, einer Elektronenbeschleunigungs- und Steuerungseinheit (vgl. Abb. 3.4).

Die in der Elektronenquelle erzeugten Elektronen treffen auf die Probenoberfläche auf. Dabei wird durch einen Stoß eines Elektrons aus der Elektronenquelle mit einem Elektron des Atoms an der Probenoberfläche eine Energie  $\Delta E$  zugeführt. Dieser Energieübertrag kann zur Ionisation des Atoms führen. Der Atomzustand ändert sich gemäß  $\Delta E = E_{n'} - E_n$ , wobei  $n'$  und  $n$  die Quantenzahlen des Anfangs- bzw. Endzustands des Atoms sind.



**Abbildung 3.4:** Schematischer Aufbau einer Auger-Sonde mit Analysator.

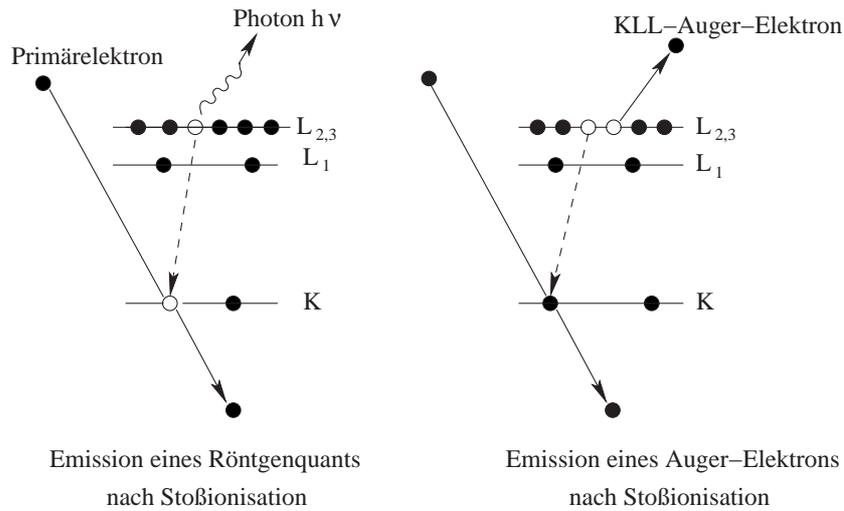
Das Atom kann auf verschiedene Wege wieder in den Grundzustand überführt werden. Zwei mögliche Wege sind in Abb. 3.5 dargestellt. Ein Elektron kann zum einen aus einer höheren Schale  $L_{2,3}$  in die Lücke einer tieferliegenden Schale  $K$  fallen. Die dabei durch die Differenz der Bindungsenergien freiwerdende Energie kann in Form eines Röntgenquants  $h \cdot \nu = \Delta E$  emittiert und detektiert werden. Die freiwerdende Energie kann zum anderen auch ein weiteres Elektron aus einer höherliegenden Schale  $L_{2,3}$  herauslösen. Das auf diese Weise entstehende Elektron wird Auger-Elektron genannt. Das Auger-Elektron besitzt eine kinetische Energie, die sich aus den Bindungsenergien  $E(K)$ ,  $E(L_1)$  und  $E(L_{2,3})$  der  $K$ ,  $L_1$  und  $L_{2,3}$  Schale und der Austrittsarbeit  $\Phi_A$  im Festkörper berechnet. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons berechnet sich demnach zu:

$$E_{kin} = E(K) - E(L_1) - E(L_{2,3}) - \Phi_A \quad (3.2)$$

- mit  $E_{kin}$  = kinetische Energie des Auger-Elektrons in eV  
 $E(K)$  = Bindungsenergie der  $K$ -Schale in eV  
 $E(L_1)$ ,  $E(L_{2,3})$  = Bindungsenergie der  $L_1$ - bzw  $L_{2,3}$ -Schale in eV  
 $\Phi_A$  = Austrittsarbeit im Festkörper in eV

Die Auger-Elektronen werden durch die am Emissionsprozess beteiligten Energieniveaus bezeichnet. Das ausgesandte Elektron trägt demnach die Bezeichnung  $KL_1L_{2,3}$  bzw. allgemeiner  $KLL$ . Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien charakteristisch für das jeweilige Atom.

Die Auger-Elektronenspektroskopie wurde zur quantitativen Analyse der chemischen Zu-



**Abbildung 3.5:** Prinzip-Schema zur Beschreibung zur Entstehung eines Röntgenquants (links) bzw. eines Auger-Elektrons (rechts) bei der Auger-Elektronenspektroskopie.

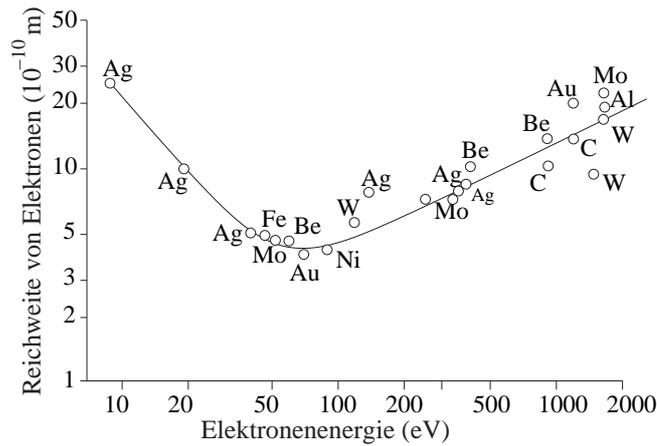
sammensetzung der hergestellten Schichten verwendet. Zur Bestimmung der atomaren Konzentration aus den aufgenommenen, charakteristischen Spektren wurden Standards mit stöchiometrischer Zusammensetzung verwendet. Bei Aufnahme der Konzentrations-tiefenprofile der Viellagenschichten wurden zur Bestimmung der Zerstäubungstiefe die Zerstäubungsraten eines  $\text{SiO}_2$ -Standards verwendet.

Die Informationstiefe  $\lambda_i(E_p, Z)$  bei der Augerelektronenspektroskopie ist abhängig von der Primärelektronenenergie  $E_p$  und der Ordnungszahl  $Z$  der Schichtatome (vgl. Gleichung (3.3)).

$$\lambda_i(E_p, Z) = \frac{1}{N_i \cdot \sigma_s(E_p, Z)} \quad (3.3)$$

- mit  $\lambda_i(E_p, Z)$  = Informationstiefe in nm  
 $E_p$  = Primärelektronenenergie in eV  
 $N_i$  = Anzahl der Streuzentren pro Volumeneinheit in  $\text{nm}^{-3}$   
 $\sigma_s(E_p, Z)$  = Streuquerschnitt in  $\text{nm}^2$

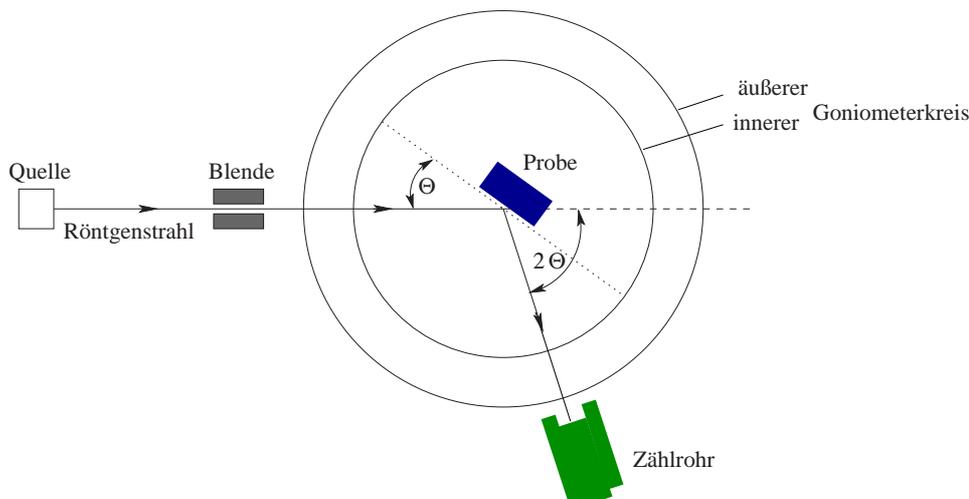
Sie liegt typischerweise bei der drei- bis vierfachen mittleren inelastischen freien Weglänge der Elektronen (beispielsweise bei Metallen  $\lambda_i=0,5\text{--}0,10$  nm und bei Oxiden  $\lambda_i=1,5\text{--}4,0$  nm), die abhängig ist von der Anzahl der Streuzentren und des Streuquerschnittes für Elektronen. Zur leichteren Bestimmung gaben Seah und Dench [49] eine empirische Formel zur Berechnung der Informationstiefe an. Abbildung 3.6 zeigt den Verlauf der Informationstiefe in verschiedenen Materialien für unterschiedliche Primärelektronenenergien  $E_p$ .



**Abbildung 3.6:** Austrittstiefe der Auger-Elektronen in Abhängigkeit der Primärelektronenenergie  $E_P$  für verschiedene Materialien.

### 3.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine zerstörungsfreie Methode zur Strukturanalyse von kristallinen Materialien. Zur Untersuchung der abgeschiedenen Schichten wurde ein Röntgendiffraktometer (Seifert PAD II) in der Bragg-Brentano-Geometrie (siehe Abb. 3.7) verwendet. Bei dieser Methode ist die Röntgenquelle fest positioniert. Das Zählrohr ist auf dem äußeren Goniometerkreis befestigt. Der Probenhalter der zu untersuchenden Probe befindet sich in der Mitte der beiden Goniometerkreise und ist so justiert, dass die Probenoberfläche senkrecht zu der von der Röntgenquelle und dem Zählrohr aufgespannten Ebene steht. Damit befindet sich eine bestimmte Netzebenenschar  $hkl$  in Reflexionsstellung. Bei der verwendeten Röntgenstrahlung handelt es sich um die  $\text{Cu-K}\alpha$ -Linie mit



**Abbildung 3.7:** Röntgendiffraktometer in der Bragg-Brentano-Geometrie.

$\lambda_{Cu-K\alpha}=1,54056$  nm. Die von der Probe unter Einfallswinkel=Ausfallswinkel reflektierte Intensität wird vom Zählrohr registriert. Zur Aufnahme eines Spektrums wird die Probe auf der inneren Goniometerscheibe um einen Winkel  $\Theta$  gedreht. Damit das Zählrohr die reflektierte Strahlung auch weiterhin einfangen kann, muss es dementsprechend um den Winkel  $2\Theta$  weitergedreht werden. Da es sich bei den Proben nicht um Einkristalle handelt, wird die Probe zusätzlich während der Messung um die Probennormale gedreht. Kristallitgrößen können aus den Halbwertsbreiten nach der Scherrer-Formel berechnet werden.

$$D_m = \frac{K_{XRD} \cdot \lambda_{Cu-K\alpha} \cdot 57,3^\circ}{\beta_{1/2} \cdot \cos \Theta} \quad (3.4)$$

- mit  $D_m$  = mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierten Netzebene in nm
- $K_{XRD}$  = konstanter Formfaktor (i.a.  $K_{XRD}=1$ )
- $\lambda_{Cu-K\alpha}$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung ( $\lambda_{Cu-K\alpha}=0,154$  nm)
- $\beta_{1/2}$  = Halbwertsbreite in  $^\circ$
- $\Theta$  = Goniometerwinkel in  $^\circ$

Die Röntgenbeugungsanalyse nutzt die Eigenschaft von Kristallgittern, monochromatisches Röntgenlicht zu beugen. Dabei treten Interferenzen der an den aufeinanderfolgenden Ebenen gestreuten Wellen auf, die durch die Braggsche Gleichung beschrieben werden:

$$n \cdot \lambda_{x-ray} = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.5)$$

- mit  $n$  = Ordnung
- $\lambda_{x-ray}$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlen ( $\lambda_{x-ray}=0,154$  nm)
- $d_n$  = Netzebenenabstand in nm
- $\Theta$  = Goniometerwinkel in  $^\circ$

### 3.2.3 Röntgenreflektivität

Mit der Röntgenreflektivität (XRR) kann die Dichte der Schichten im streifenden Einfall bestimmt werden. Durch Variation des Einfallswinkels auf die Probenoberfläche wird der optische Weg der an der Unterkante der dünnen Schicht reflektierten Strahlen gegenüber den an der Oberfläche reflektierten Strahlen verändert. Da in Abhängigkeit vom Gangunterschied Interferenzen auftreten, zeigt die reflektierte Intensität ein Maximum als Funktion des Einfallswinkels.

Die bei der Reflexion an einer dünnen Schicht zu erwartende Intensitätsverteilung kann mit einer Rekursionsformel für den Reflexionskoeffizienten der Schicht nach Parratt [127]

auf Basis der Fresnelschen Formel simuliert werden. Mit dieser Formel ist auch die Simulation an Viellagenschichten möglich. Hierfür wurde die Software WinGixa der Firma Philips verwendet. Als variable Parameter der Simulation der Einlagenschichten stehen die Schichtdicke  $d$ , die Dichte  $\rho$  sowie die Oberflächenrauheit  $R_a$  und der Reflexionskoeffizient in Form des Brechungsindex  $n_B$  der Schichten sowie in Viellagenschicht zusätzlich die Breite der Übergangszonen  $\sigma_{rms,1}$ ,  $\sigma_{rms,2}$  zwischen den Einzellagen und die Dicke der Einzellagen  $l_{f1}$ ,  $l_{f2}$  zur Verfügung. Die Oberflächenrauheit beeinflusst die Steigung des Intensitätsabfalls. Die Schichtdicke bestimmt die Abstände der Interferenzen. Der Wert des kritischen Grenzwinkels der Totalreflexion ist von der Dichte der Schicht abhängig. Vor allem bietet sich die Röntgenreflektivität auch zur Untersuchung von Viellagenschichten an. Mit diesem zerstörungsfreien Verfahren können besonders genaue Aufschlüsse über die Modulationslänge  $\Lambda$  und die Breite der Grenzflächen zwischen den Einzellagen gewonnen werden.

Für diese Messungen wurde ebenfalls ein Röntgengerät ID3003 der Fa. Seifert verwendet, das der Anordnung wie in Kapitel 3.2.2 für die Röntgendiffraktometrie entspricht. Bei diesem Verfahren wird der monochromatische Röntgenstrahl der Cu-K $_{\alpha}$ -Linie allerdings unter kleinen Winkeln  $\Theta \leq 6^\circ$  auf die Probenoberfläche fokussiert.

### 3.2.4 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie eignet sich zur schnellen und einfachen Bestimmung der in den Schichten vorliegenden Bindungskonfigurationen. Zusätzlich können mit dieser Methode Informationen über die chemische Zusammensetzung gewonnen werden. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein FTIR-Spektrometer vom Typ Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System verwendet. Der Strahldurchmesser beträgt ca. 1 mm. Die Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von 400 bis 10000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen und anschließend um die Absorption des unbeschichteten Silizium-Substrates bereinigt.

Im Feststoff sind die Atome in ganz definierter, räumlicher Lage relativ zueinander angeordnet. Die Abstände der Atomkerne werden relativ durch die Summe aller Kräfte festgelegt, die zwischen allen Atomen wirken. Bei Energiezufuhr werden die Atome zu Schwingungsbewegungen um ihre Gleichgewichtslage angeregt. Ist die zugeführte Energie geringer als die zur Schwingungsanregung erforderliche, so werden Atome nur zur Rotation gebracht. Die Schwingungs- und die Rotationsenergie ist gequantelt. Die Energie des harmonischen Oszillators ist gegeben durch

$$E_\nu = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k_{HO}}{\mu_{HO}}} \left( \nu_{HO} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.6)$$

- mit  $E_\nu$  = Energie des harmonischen Oszillators in J  
 $h$  = Plancksches Wirkungsquantum ( $h=6,6\cdot 10^{-34}$  J·s)  
 $k_{HO}$  = Kraft in J/m<sup>2</sup>  
 $\mu_{HO}$  = reduzierte Masse in kg  
 $\nu_{HO}$  =  $\nu=0,1,2\dots$  Schwingungsquantenzahl

Die Rotationsenergie eines Atoms ergibt sich aus der klassischen Mechanik

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (3.7)$$

- mit  $E_J$  = Rotationsenergie in J  
 $h = 2\pi\hbar$  = Plancksches Wirkungsquantum ( $h=6,6\cdot 10^{-34}$  J·s)  
 $I$  = Trägheitsmoment in J·s<sup>2</sup>  
 $J$  = Rotationsquantenzahl ( $J=0,1,2\dots$ )

Alle Atome, die ein Dipolmoment besitzen, können Photonen des Infraroten, deren Energie der Anregungsenergie von Schwingungs- bzw. Rotationszuständen entspricht, absorbieren. Gleiches gilt für kristalline Festkörper, deren Einheitszellen ein Dipolmoment besitzen. Die Absorption monochromatischer Strahlung in Medien hängt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung (3.8)) exponentiell von der durchstrahlten Dicke  $d$  ab.

$$\frac{I_d}{I_0} = e^{-\alpha_\nu \cdot d} \quad (3.8)$$

- mit  $I_0$  = Anfangsintensität  
 $I_d$  = gemessene Intensität nach dem Durchlaufen der Probe  
 $\alpha_\nu$  = Extinktionskoeffizient in 1/nm  
 $d$  = Schichtdicke in nm

$I_0$  bezeichnet die Intensität des in das Medium eindringenden Primärstrahls,  $I_d$  steht für die Intensität des Strahls nach dem Durchlaufen der Strecke  $d$  im Medium. Die Größe  $E = \ln \frac{I_d}{I_0}$  wird als Extinktion (Absorptionsmaß) bezeichnet,  $\alpha_\nu$  ist der von der Probengeometrie unabhängige Extinktionskoeffizient. Es gilt der Zusammenhang  $\alpha_\nu = \frac{4\pi k}{\lambda_{IR}}$  zum Imaginärteil des Brechungsindex  $n_B$  für eine gegebene Wellenlänge  $\lambda_{IR}$ . Als Transmission wird der Quotient  $T = I/I_0$  bezeichnet. In Tabelle 3.4 sind die für die untersuchten Materialien wichtigen Absorptionsbanden zusammengefasst.

### 3.2.5 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie eignet sich ebenso wie die FTIR-Spektroskopie zur Untersuchung der Bindungskonfigurationen der Schichten. Im Gegensatz zur FTIR-Spektroskopie ist

Gruppe	Bande	Wellenzahl
Si-N	Breathing	490 cm <sup>-1</sup>
	asym. Streckschwingung	875–896 cm <sup>-1</sup>
Si-N <sub>2</sub>	Streckschwingung	2550 cm <sup>-1</sup>
Si-C	Vibrationsstreck- schwingung	790–800 cm <sup>-1</sup>
Si-O-Si	Streckschwingung	1040–1080 cm <sup>-1</sup>
B-C	Streckschwingung	1080 cm <sup>-1</sup>
	Streckschwingung	1280 cm <sup>-1</sup>

**Tabelle 3.4:** Auftretende Absorptionsbanden der verschiedenen Gruppen.

die Aktivität der homonuklearen Si-Si- und C-C-Bindungen bei der Raman-Spektroskopie deutlich größer als die der heteronuklearen Bindungen. Somit ist die Raman-Spektroskopie ein Ergänzungsverfahren zur FTIR-Spektroskopie. Die Raman-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Renishaw mit einem Doppelmonochromator aufgenommen. Mit diesem Gerät stehen für die Messungen zwei Wellenlängen (514 nm des Ar-Lasers im visuellen Bereich und 325 nm des ultravioletten Bereichs) zur Verfügung. Für die Messungen wurde ausschließlich der Ar-Laser verwendet.

### 3.2.6 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Erst durch Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) kann die Morphologie sicher bestimmt werden. Hierfür wurde ein Gerät vom Typ Philips CM 30 verwendet. Die Bilder wurden bei einer Elektronenbeschleunigungsspannung von 300 keV aufgenommen. Die Bestimmung der Netzebenenabstände  $d_n$  wurde durch die Auswertung der Ringe in den Beugungsbildern mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung (3.9) vorgenommen:

$$d_n = \lambda L_k / R_B \quad (3.9)$$

mit  $d_n$  = Netzebenenabstand in nm

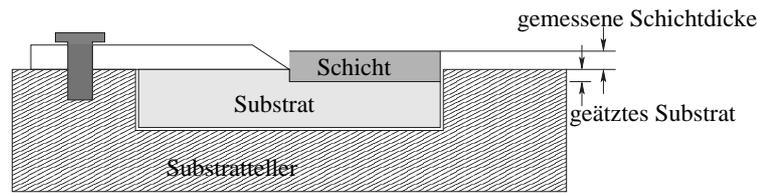
$\lambda$  = Wellenlänge der Elektronen (bei 300 keV  $\lambda=1,968$  nm)

$L_k$  = Kameralänge in nm (hier: 930 mm)

$R_B$  = Radius der Beugungsringe in nm

### 3.2.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) (Jeol JSM 840) diente zur Untersuchung der Oberfläche und des Schichtgefüges anhand von Sollbruchflächen oder an einer geeigneten



**Abbildung 3.8:** Prinzip zur Bestimmung der Schichtdicke auf Silizium durch Abdecken einer Hälfte des Substrates.

Stelle entlang der Scratch-Spuren. Die Aufnahmen erfolgten unter einem Winkel von  $60^\circ$  bei verschiedenen Vergrößerung. Die Hartmetallsubstrate wurden hierfür angesägt und mechanisch abgetrennt. Um Aufladungseffekte an den Proben zu vermeiden, wurden die Proben teilweise mit einer wenige Nanometer dicken Goldschicht bedampft.

### 3.3 Messung der Schichteigenschaften

In den nachfolgenden Unterkapiteln sollen die Verfahren zur Bestimmung der Schichteigenschaften wie Schichtdicke  $d$ , mechanische Eigenschaften (Vickers-Härte HV0,01 und Eigenspannung  $\sigma$ ) und die Oberflächenrauheit  $R_a$  vorgestellt werden.

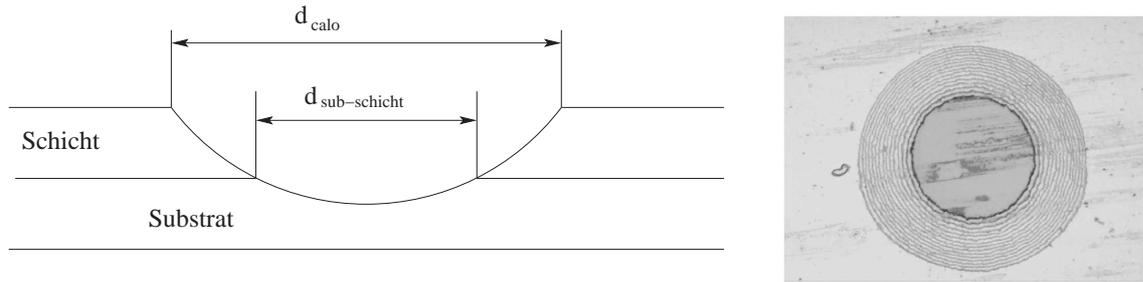
#### 3.3.1 Schichtdickenbestimmung

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden ein Oberflächenprofilometer und ein Kalottenschliff verwendet. Die beiden Verfahren werden im weiteren kurz erläutert.

##### 3.3.1.1 Oberflächenprofilometer

Die Siliziumplättchen wurden vor der Beschichtung mit einer Edstahlschneide zur Hälfte abgedeckt. Nach der Beschichtung wurde mit einem Profilometer (Typ P-10 der Fa. KLA-Tencor) die durch die Abdeckung entstandene Stufe zwischen Schicht und Substrat mit einer Tastnadel (Spitzenradius von  $5 \mu\text{m}$ ) abgerastert. In Abb. 3.8 ist die Bestimmung der Schichtdicke  $d$  schematisch dargestellt. Da die Substratoberflächen vor der Beschichtung zunächst angeätzt wurden, wächst die Schicht mit einer Höhendifferenz zur abgedeckten Substratoberfläche, die der Ätzrate  $R_A$  entspricht, auf. Die Ätzrate muss daher für dieses Verfahren genau bekannt sein, um die Schichtdicke  $d$  möglichst gut bestimmen zu können. Die Schichtdicke  $d$  ergibt sich somit durch:

$$d = h_{tencor} + R_A \cdot t_A \quad (3.10)$$



**Abbildung 3.9:** Prinzip-Schema zur Bestimmung der Schichtdicke mit dem Kalottenschliff (links) und lichtmikroskopische Aufnahme eines Kalottenschliffes (rechts).

- mit  $d$  = Schichtdicke in nm  
 $h_{tencor}$  = Höhendifferenz zwischen abgedecktem Substrat und Schicht in nm  
 $R_A$  = Ätzrate in nm/s  
 $t_A$  = Ätzzeit in s

Der Fehler kann bei diesem Verfahren durch eine möglichst scharfe Abdeckkante, eine gute Anpressung dieser Kante und eine genaue Bestimmung der Ätzrate  $R_A$  minimiert werden. Eine raue Oberfläche der Schicht trägt ebenfalls zum Fehler bei der Messung bei.

### 3.3.1.2 Kalottenschliff

Die zweite Möglichkeit ist die Schichtdickenbestimmung mit einer Kugel, mit der eine Kugelkalotte in die Schicht geschliffen wird, bis das Substrat zu sehen ist. Mit einem Lichtmikroskop wird der Durchmesser am Übergang Substrat-Schicht  $d_{sub-schicht}$  und der Durchmesser an der Oberfläche der Schicht  $d_{calo}$  (siehe Abb. 3.9) ermittelt. Die Schichtdicke  $d$  ergibt sich gemäß:

$$d = \sqrt{R_{Kugel}^2 - \frac{d_{sub-schicht}^2}{4}} - \sqrt{R_{Kugel}^2 - \frac{d_{calo}^2}{4}} \quad (3.11)$$

- mit  $d$  = Schichtdicke in nm  
 $R_{Kugel}$  = Radius der Kalottenkugel in nm  
 $d_{sub-schicht}$  = Durchmesser des Kalottenschliffs am Übergang  
 Schicht-Substrat in nm  
 $d_{calo}$  = Durchmesser des Kalottenschliffs an der Oberfläche der  
 Schicht in nm

Dieses Verfahren ist sowohl auf Silizium als auch auf Hartmetall anwendbar. Voraussetzung ist jedoch, dass die Siliziumsubstrate auf einem stabilen Untergrund (z.B. einem Hartmetallsubstrat) befestigt werden, da das Silizium ansonsten durch das Gewicht der

Kugel brechen würde. Es eignet sich aber nur für Schichten mit ausreichender Dicke. Für Schichtdicken  $d \leq 1 \mu\text{m}$  ist die Differenz zwischen  $d_{sub-schicht}$  und  $d_{calo}$  so gering, dass eine Dickenbestimmung nicht möglich ist.

### 3.3.2 Messung der mechanischen Eigenschaften

#### 3.3.2.1 Mikrohärtete und Elastizitätsmodul

Die Härte eines Werkstoffes ist definiert als der Widerstand gegen das Eindringen eines harten Gegenkörpers. Es gibt verschiedene Methoden zur Härtemessung, die sich durch die Form des Gegenkörpers unterscheiden. In dieser Arbeit wurde zur Messung der Härte ein Vickersdiamant verwendet. Die Messung der Schichthärte erfolgte mit einem Mikroindenter (Fischerscope H-100 HCU der Fa. H. Fischer GmbH) in Luft bei Raumtemperatur. Die Härte wurde bei Prüfkraften von 0,491 N (HV0,05) und 0,0981 N (HV0,01) und einer Haltezeit von 15 s bestimmt.

Die Vickershärte HV wurde entsprechend [1, 4] nach Gleichung (3.12) berechnet:

$$HV = 0,102 \cdot \frac{F}{A_V} = 0,102 \cdot \frac{2 \cdot F \cdot \sin(136^\circ/2)}{d_H^2} \approx 0,1891 \cdot \frac{F}{d_H^2} \quad (3.12)$$

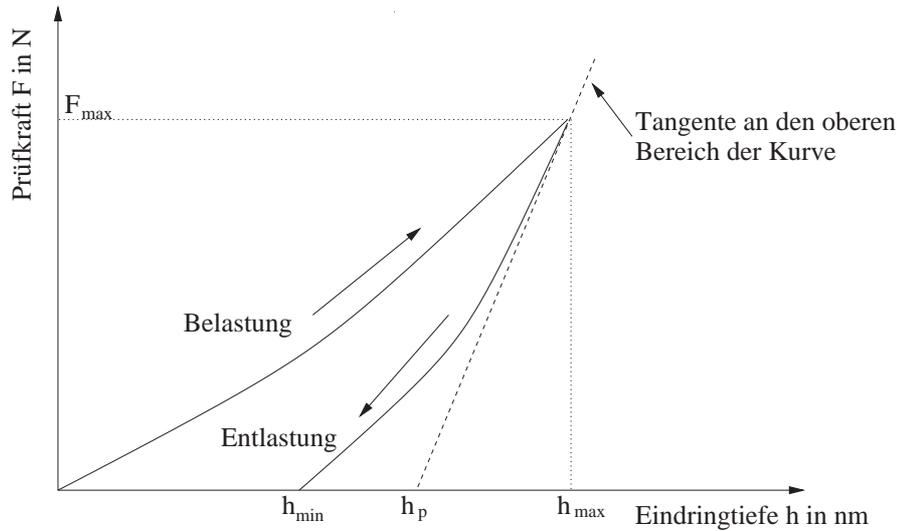
- mit  $HV$  = Vickers-Härte in Pa  
 $F$  = Prüfkraft in N  
 $A_V$  = Fläche des Vickerspyramideneindrucks in  $\text{m}^2$   
 $d_H$  = arithmetischer Mittelwert der Härteeindruckdiagonalen in m

Der jeweils für die Schicht angegebene Härtewert stellt den arithmetischen Mittelwert aus fünf Einzelmessungen dar.

Aus den Kraft-Eindringtiefe-Kurven (siehe Abb. 3.10) der Härtemessungen kann der Elastizitätsmodul  $E$  ermittelt werden. Bei Beginn der Entlastung kommt es zur elastischen Rückfederung des Materials, so dass nach [138-140] der reduzierte Elastizitätsmodul näherungsweise berechnet werden kann. Danach ergibt sich für den reduzierten Elastizitätsmodul  $E^*$ :

$$E^* = \frac{dF}{dh} \cdot \frac{k_V}{h_p} \quad (3.13)$$

- mit  $E^*$  = reduzierter Elastizitätsmodul Pa  
 $dF/dh$  = Steigung der Tangente an den oberen Bereich der Entlastungskurve der Kraft-Eindringcharakteristik in N/m  
 $k_V$  = dimensionsloser Formfaktor (Vickerspyramide  $k_V=0,179$ )  
 $h_p$  = bleibende Eindringtiefe in m



**Abbildung 3.10:** Schematischer Verlauf der Kraft-Eindring-Charakteristik zur Bestimmung des reduzierten Elastizitätsmoduls  $E^*$ .

Zur Ermittlung der bleibenden Eindringtiefe  $h_p$  wird an den oberen Bereich der Entlastungskurve eine Tangente angelegt (Abb. 3.10). Der Schnittpunkt der Tangente mit der Abszisse ergibt dann die bleibende Eindringtiefe  $h_p$ . Somit lautet die Gleichung für die Ausgleichsgerade:

$$h_p = h_{max} - \frac{dh}{dF} \cdot F_{max} \quad (3.14)$$

- mit  $h_p$  = bleibende Eindringtiefe in m  
 $h_{max}$  = maximale Eindringtiefe bei maximaler Prüfkraft in N  
 $F$  = Prüfkraft in N  
 $dh/dF$  = reziproke Steigung der Tangente an den oberen Bereich der Entlastungskurve in m/N  
 $F_{max}$  = maximale Prüfkraft in N

Aus dem reduzierten Elastizitätsmodul  $E^*$  kann nun unter Berücksichtigung der Poisson-Zahl  $\nu$  der Schicht der Elastizitätsmodul  $E$  gemäß der Gleichung (3.15) bestimmt werden [6]:

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (3.15)$$

- mit  $E^*$  = reduzierter Elastizitätsmodul in GPa  
 $E$  = Elastizitätsmodul in GPa  
 $\nu$  = Poisson-Zahl

Die Poisson-Zahl  $\nu$  ist dabei ein Maß für die Elastizität des Schichtmaterials.

Aus der Kraft-Eindringtiefe-Charakteristik berechnet sich nach [4, 173] die Universalhärte

gemäß der Gleichung (3.16).

$$HU = \frac{F}{A_V} = \frac{F}{4 \cdot \frac{\sin(\alpha/2)}{\cos^2(\alpha/2)} \cdot h^2} = \frac{F}{26,43 \cdot h^2} \quad (3.16)$$

- mit  $HU$  = Universalhärte Pa  
 $F$  = Prüfkraft in N  
 $A_V$  = Fläche des Vickerspyramideneindruckes in  $m^2$   
 $\alpha$  = Flächenwinkel des pyramidenförmigen Indenters (Vickerspyramide  
 $\alpha=136^\circ$ )  
 $h$  = Eindringtiefe in m

Um die ermittelten Werte aus der Kraft-Eindringtiefe-Charakteristik mit der Vickershärte vergleichen zu können, muss die „plastische“ Härte  $H_{plast}$  aus der bleibende Eindringtiefe  $h_p$  berechnet werden. Die „plastische“ Härte  $H_{plast}$  berechnet sich nach Gleichung (3.16) zu:

$$H_{plast} = \frac{F}{26,43 \cdot h_p^2} \quad (3.17)$$

- mit  $H_{plast}$  = „plastische“ Härte in Pa  
 $F$  = Prüfkraft in N  
 $h_p$  = bleibende Eindringtiefe in m

Somit ergibt sich mit Gleichung (3.12) die Umrechnung zwischen „plastischer“ Härte  $H_{plast}$  und Vickers-Härte  $HV$ :

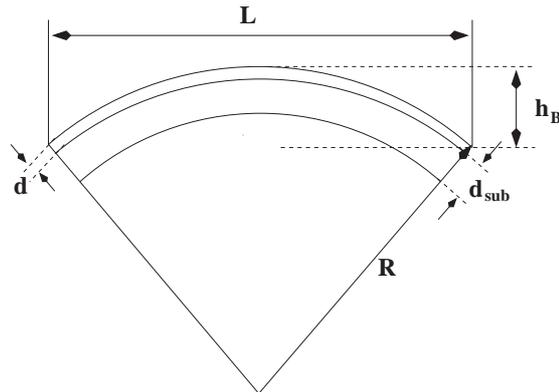
$$HV = 0,102 \cdot H_{plast} \quad (3.18)$$

- mit  $HV$  = Vickers-Härte in Pa  
 $H_{plast}$  = „plastische“ Härte in Pa

Die Prüfkraft wurde so gewählt, dass die Eindringtiefe möglichst nicht mehr als 20% der Schichtdicke betrug. Liegt die Eindringtiefe über 10% der Schichtdicke, so wird die gemessene Härte durch das Substrat beeinflusst.

### 3.3.2.2 Eigenspannung der Schichten

Eine wichtige Eigenschaft einer Schicht ist ihr Eigenspannungszustand. Er ist abhängig vom Material und dessen Eigenschaften sowie von den Herstellungsparametern und beeinflusst das Verschleißverhalten und die Härte der Schichten. Im Gegensatz zu den mit CVD abgeschiedenen Schichten, die nahezu spannungsfrei aufwachsen, setzt sich die Eigenspannung bei den mit PVD abgeschiedenen Schichten aus einem thermischen und



**Abbildung 3.11:** Bestimmung der Schichteigenspannung aus der Substratdurchbiegung  $h_B$  und der Schichtdicke  $d$  ( $d_{sub}$ : Dicke des Substrates,  $L$ : Messlänge,  $R$ : Krümmungsradius).

einem wachstumsbedingten Anteil zusammen. Dabei können sowohl Zug- als auch Druckeigenspannungen auftreten.

Schichten, die durch Magnetronzerstäubung abgeschieden werden, zeigen vorwiegend Druckeigenspannungen, die durch den Beschuss mit energiereichen Ionen während der Abscheidung erklärt werden können. Zugeigenspannungen dagegen sind typisch für aufgedampfte Schichten, da hier die Energie der auftreffenden Partikel niedriger ist.

Bei einer Beschichtung kann die Schicht in senkrechter Richtung vom Substrat frei aufwachsen, so dass es nur zu einem Spannungsaufbau in der Ebene des Substrates kommt, was zu einer Durchbiegung des beschichteten Substrates führt. Nach der Jaccodine-Beziehung kann die Schichteigenspannung aus der Durchbiegung  $h_B$  und der Messlänge  $L$  nach Gleichung (3.19) berechnet werden (vgl. Abb. 3.11).

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{d_{sub}^2}{6 \cdot d \cdot R} = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{d_{sub}^2 \cdot h_B}{L^2 \cdot d} \quad (3.19)$$

- mit  $\sigma$  = Schichteigenspannung in GPa  
 $E$  = Elastizitätsmodul in GPa  
 $\nu$  = Querkontraktions- bzw. Poissonzahl  
 $d_{sub}$  = Dicke des Substrates (hier: 0,375 mm)  
 $d$  = Schichtdicke in  $\mu\text{m}$   
 $L$  = Messlänge in mm

Die Beziehung gilt nur, wenn die Durchbiegung  $h_B$  vergleichsweise gering gegenüber der Messlänge  $L$  ist, so dass sich folgendes ergibt:

$$R = \frac{L}{4} \left( \frac{L}{2h_B} + \frac{2h_B}{L} \right) \approx \frac{L^2}{8h_B}, \text{ für } L \gg h_B \quad (3.20)$$

mit  $R$  = Radius der Krümmung in mm  
 $L$  = Messlänge ( $L=9$  mm)  
 $h_B$  = Durchbiegung des Substrates in mm

Für die verwendeten (100)-Siliziumbiegebalken beträgt der reduzierte Elastizitätsmodul  $E^* = E/(1-\nu)=1,805 \cdot 10^{11}$  N/mm<sup>2</sup>. Die Schichtdicke  $d$  und die Durchbiegung  $h_B$  wurden mit einem KLA-Tencor-Profilometer P-10 gemessen.

### 3.3.3 Ermittlung der Oberflächenrauheit

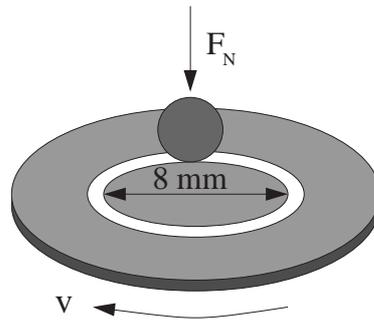
Zur Bestimmung der Oberflächenrauheit wurde ein Oberflächenprofilometer verwendet. Als Kennwert für die Oberflächenbeschaffenheit wird in der Regel der arithmetische Mittenrauwert  $R_a$  und die Rautiefe  $R_t$  nach DIN 4762 und DIN 4768 [2, 3] angegeben. Zur Ermittlung der arithmetischen Mittenrautiefe wurden jeweils fünf Einzelmessungen mit einer Teststrecke von 400  $\mu\text{m}$  in einem Abstand von 1  $\mu\text{m}$  und einer Tastgeschwindigkeit von 100  $\mu\text{m/s}$  durchgeführt und der arithmetische Mittelwert der Einzelmessungen gebildet. Der Spitzenradius der Tastnadel beträgt 5  $\mu\text{m}$ . Aus [123, 122] ergeben sich dann die Grenzwellenlänge  $\lambda_S=8$   $\mu\text{m}$  und der maximale Profilverpunkt Abstand 1,5  $\mu\text{m}$  (gewählt wurde 1  $\mu\text{m}$ ).

## 3.4 Untersuchung des Verhaltens

### 3.4.1 Tribologische Untersuchungen

Die tribologischen Untersuchungen dienen lediglich zur Abschätzung des tribologischen Verhaltens der Schichten, um das Potential der Schichten als Verschleißschutz abschätzen zu können.

Für die Untersuchungen wurde ein Labortribometer S/N 6-123 vom Typ Pin-on-Disc der Fa. CSEM verwendet. Hierbei wurde eine Kugel aus 100Cr6 auf eine mit einer Spurgeschwindigkeit von 3 cm/s rotierenden Scheibe, auf der die zu untersuchende Probe befestigt wurde, abgesenkt und über ein Totgewicht von 10 N belastet. Die relative Luftfeuchtigkeit  $rF$  im Laborraum wurde vor jedem Versuch gemessen und betrug in allen Versuchen zwischen 20% und 59%. Der Verlauf der Reibkraft wurde während des Versuchs mittels eines Rechners aufgezeichnet (vgl. Abb. 3.13). Untersucht wurde die ungeschmierte Gleitreibung. Die Gleitgeschwindigkeit  $v$  betrug bei allen Versuchen 3 cm/s über einen Gleitweg  $s$  von 1 km. Nach dem Versuch wurde der Radius der Lauffläche  $r_K$  auf der Kugel am Mikroskop bei einer 50-fachen Vergrößerung mit Hilfe des daran angeschlossenen



**Abbildung 3.12:** Prinzipieller Aufbau des tribologischen Systems zur Bestimmung des einseitigen Gleitverschleißes.

Computers ausgewertet. Das Verschleißvolumen  $W_{Kugel}$  der Kugel ergibt sich dann zu:

$$W_{Kugel} = \frac{\pi}{3} \left( 2 \cdot R_K^3 - (2 \cdot R_K^2 + r_K^2) \sqrt{R_K^2 - r_K^2} \right) \quad (3.21)$$

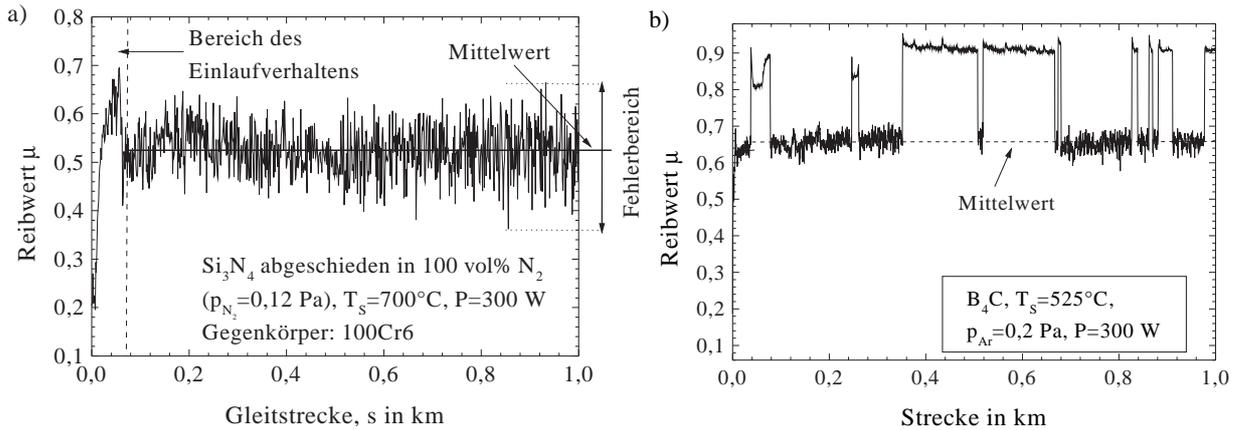
- mit  $W_{Kugel}$  = Verschleißvolumen der Kugel in  $\text{mm}^3$   
 $R_K$  = Radius der Kugel in mm  
 $r_K$  = Radius der Lauffläche auf der Kugel in mm

Die Prüfbedingungen sind in Tab. 3.5 zusammenfassend dargestellt. Während des Versu-

Gegenkörper	Prüfbedingungen
Material der Kugel	100Cr6
Durchmesser der Kugel	6 mm
Durchmesser der Verschleißspur	8 mm
Gleitgeschwindigkeit	$v=3$ cm/s
Anzahl der Übergleitungen	39789
Gleitweg	$s=1$ km
Normalkraft	$F_N=10$ N
relative Luftfeuchtigkeit $rF$	20–59%
Temperatur	20–23°C

**Tabelle 3.5:** Prüfbedingungen beim einseitigen Gleitverschleiß im System Kugel/Scheibe.

ches wurde die Tangentialkraft gemessen und daraus der Reibwert über die Gleitstrecke  $s$  bestimmt. Abbildung 3.13a zeigt beispielhaft einen solchen Verlauf des Reibwertes über die Gleitstrecke  $s$ . Nach einem kurzen Einlaufverhalten ist der mittlere Reibwert  $\mu$  über die gesamte Gleitstrecke relativ konstant. Der in Kap. 4 angegebene Reibwert  $\mu$  wurde aus Reibversuchen an zwei Proben bestimmt. Der Fehler ergab sich aus der Standardabweichung der beiden Reibversuche (vgl. Abb. 3.13). Bei manchen Versuchen traten im



**Abbildung 3.13:** Beispiele für den Verlauf des Reibwertes über die zurückgelegte Gleitstrecke  $s$  (a) einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht, (b) einer  $\text{B}_4\text{C}$ -Schicht.

Reibverlauf sprunghafte Anstiege des Reibwertes auf (siehe Abb. 3.13b), der nach einigen Umläufen wieder auf den ursprünglichen Wert zurückging, was zu einer großen Fehlerangabe des Reibwertes führte.

Zur Ermittlung des Verschleißvolumens der Schicht  $W_{\text{Schicht}}$  wurden jeweils vier Tastschnittprofile senkrecht zur Gleitrichtung aufgenommen und mit dem unverschlissenen Oberflächenbereich verglichen. Aus der Profiltiefe und der Profilbreite der Verschleißspur sowie dem Umfang der Spur wurde das Verschleißvolumen der Probe berechnet. Der volumetrische Schichtverschleiß ergibt sich nach Gleichung (3.22) zu:

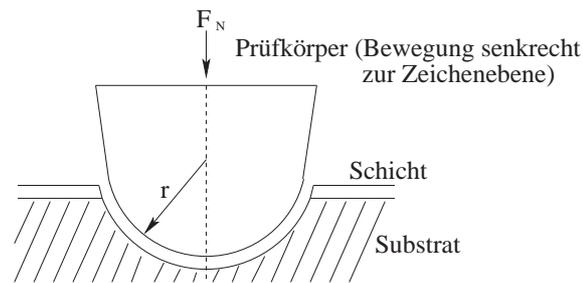
$$W_{\text{Schicht}} = 2\pi \cdot R_{\text{Schicht}} \cdot t_S \cdot b_S \quad (3.22)$$

mit  $W_{\text{Schicht}}$  = Verschleißvolumen der Schicht in  $\text{mm}^3$   
 $R_{\text{Schicht}}$  = Radius der Verschleißspur in mm  
 $t_S$  = Profiltiefe der Verschleißspur in mm  
 $b_S$  = Profilbreite der Verschleißspur in mm

### 3.4.2 Bestimmung der Haftfestigkeit

Benjamin und Weaver [14] berechnen nach Gleichung (3.23) aus der kritischen Last des Versagens  $L_c$ , der Substrathärte  $H$  und dem Krümmungsradius des Prüfkörpers die Haftfestigkeit  $F_H$ . Dieses analytische Modell ist nur gültig für harte Schichten auf harten Substraten.

$$F_H = k_H \cdot \sqrt{\frac{L_c \cdot H}{\pi \cdot r^2}} \quad (3.23)$$



**Abbildung 3.14:** Bestimmung der Haftfestigkeit mit dem Ritz-Testverfahren ( $L_c$ : Last, mit der Diamantspitze belastet wird,  $F$ : Tangentialkraft,  $r$ : Spitzenradius des Diamanten).

- mit  $F_H$  = Haftfestigkeit in N  
 $k_H$  = Korrekturfaktor bei der Berechnung der Haftfestigkeit (0,2 bis 1)  
 $L_c$  = kritische Last in N  
 $H$  = Härte in  $\text{N/mm}^2$   
 $r$  = Spitzenradius des Rockwelldiamantes (0,2 mm)

Die Ermittlung der kritischen Last des Versagens erfolgte mittels eines Ritztestgerätes (CSEM-Revetest). Hierbei wurde bei einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit (hier: 4,7 mm/min) der Probe ein sphärischer Prüfkörper (Rockwelldiamant) mit einer kontinuierlich zunehmenden Last  $F_N$  (hier: 100 N/min) auf die Schicht gedrückt (siehe Abb. 3.14). Es wurden jeweils fünf Messungen durchgeführt und unter dem Mikroskop ausgewertet. Dabei wurde die Länge der Scratch-Spur mit der Länge bis zu den ersten Versagensspuren verglichen. Aus dem Verhältnis konnte unter Kenntnis der maximalen Kraft die kritische Last des Versagens  $L_c$  bestimmt werden.

# Kapitel 4

## Versuchsergebnisse

Im System Si-B-C-N wurden durch Magnetronzerstäubung zunächst  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ ,  $\text{SiC}_x$  und  $\text{B}_{4-x}\text{C}$ -Einlagenschichten bei unterschiedlichen Beschichtungsparametern und anschließend Viellagenschichten von 2 bis 600 Einzellagen bei konstanter Gesamtschichtdicke der Viellagenschichten abgeschieden. Die Schichten wurden hinsichtlich ihres Aufbaus, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens untersucht. Es zeigte sich, dass alle untersuchten Schichten röntgenamorph waren, so dass auf die Darstellung der Röntgenspektren verzichtet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden im Einzelnen in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

### 4.1 Einlagenschichten: Herstellung und Optimierung – Konstitution und Eigenschaften

#### 4.1.1 Siliziumnitrid-Einlagenschichten

Ziel der ersten Versuchsreihe war es zunächst, Siliziumnitrid stöchiometrisch durch Variation der Gaszusammensetzung abzuscheiden, um durch optimierte Bedingungen kristallines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu erhalten. In Tabelle 4.1 sind die vier durchgeführten Beschichtungsreihen mit ihren Beschichtungsparametern zusammengefasst. Eine detailliertere Beschreibung ist in den Kapiteln 3.1.2 sowie 3.1.3 zu finden.

Zur Herstellung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten bei einer Targetleistung über 400 W wurden zwei Magnetrons an einen Hochfrequenzgenerator angeschlossen. Bei Abscheidung mit externer Heizung wurden vor dem Beschichtungsprozess die Substrate auf die entsprechende Substrattemperatur  $T_S$  erwärmt und während der Abscheidung konstant auf dieser gehalten.

Variation der	N <sub>2</sub> -Anteil	Ar-Anteil	Substrattemperatur	Targetleistung	Substratvorspannung
Gaszusammensetzung	0–100 vol%	100–0 vol%	700°C	300 W	0 V
Substrattemperatur	40 vol%	60 vol%	120–700°C	300 W	0 V
Targetleistung	40 vol%	60 vol%	700°C	300–900 W	0 V
Substratvorspannung	40 vol%	60 vol%	700°C	600 W	-220–0 V

**Tabelle 4.1:** Parameterwahl zur Abscheidung der Si<sub>3</sub>N<sub>4-x</sub>-Schichten.

## Aufwachsrate

Für die Aufwachsrate der Siliziumnitrid-Schichten ergab sich der in Abb. 4.1 aufgezeigte Zusammenhang mit der Gasphasenzusammensetzung, der Substrattemperatur, der Targetleistung sowie der DC-Substratvorspannung.

Abbildung 4.1 zeigt, dass bei Erhöhung des Stickstoffanteils im Arbeitsgas die Aufwachsrate von 5,4 nm/min in reinem Argon auf 2,2 nm/min in einer reinen Stickstoffatmosphäre abfällt.

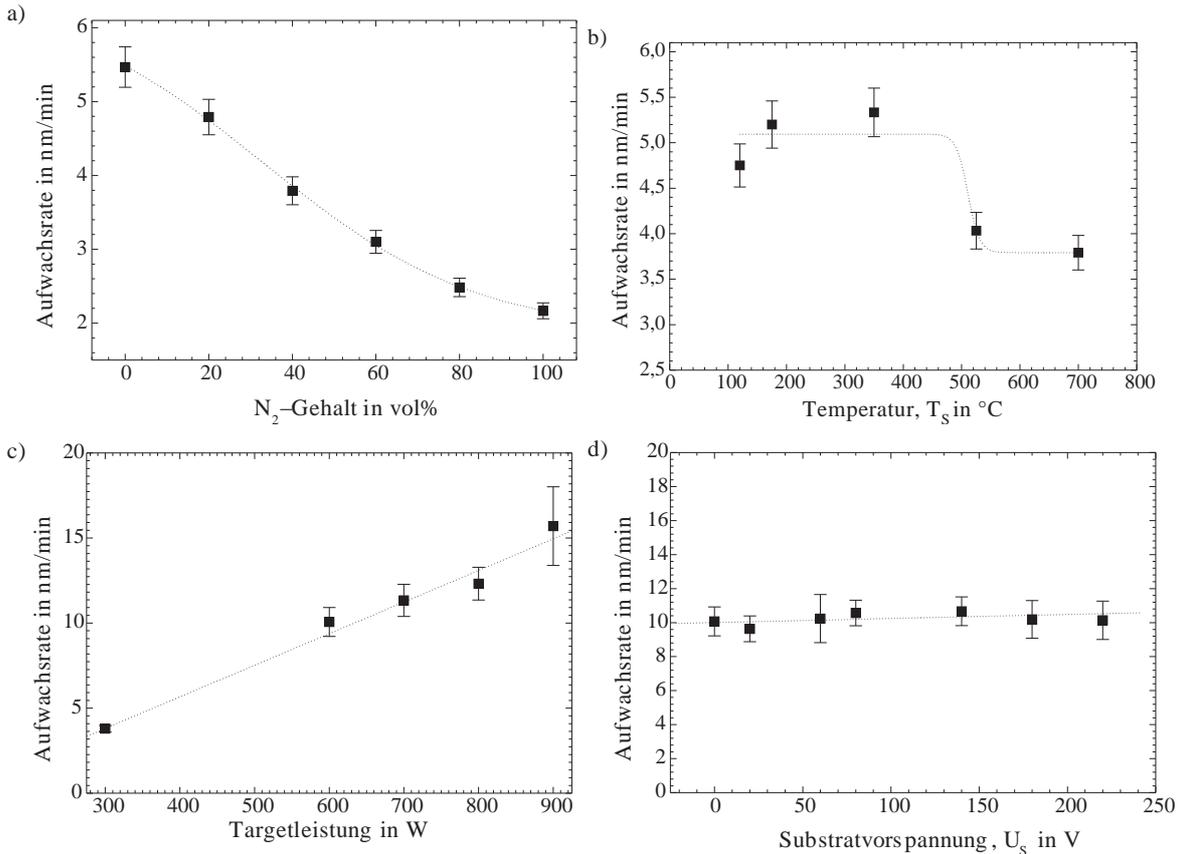
Bei konstant ( $p_{Ar/N_2}=0,14$  Pa, Ar:N<sub>2</sub>=60:40) zusammengesetzter Gasatmosphäre wurde die Substrattemperatur von  $T_S=120^\circ\text{C}$  bis  $T_S=700^\circ\text{C}$  variiert. Die Aufwachsrate in einer konstanten Gasatmosphäre in Abb. 4.1b nahm zunächst mit steigender Substrattemperatur bis  $350^\circ\text{C}$  geringfügig von 4,7 nm/min auf 5,3 nm/min zu und fiel bei weiter steigender Substrattemperatur aufgrund des „*Sticking*“-Koeffizienten<sup>1</sup> auf einen Wert von 3,9 nm/min ab (siehe Kap. 5.1.1.1). Durch Anlegen einer höheren Leistung  $P$  an das Target konnte die Aufwachsrate von 10 nm/min bei 600 W auf 15 nm/min bei 900 W gesteigert werden (vgl. Abb. 4.1c).

Um einen höheren Energieeintrag in die aufwachsende Schicht zu erhalten, wurde eine DC-Substratvorspannung  $U_S$  angelegt. Die gleichzeitige Verwendung der Heizung und einer HF-Substratvorspannung konnte in der verwendeten Versuchsanlage nicht untersucht werden.

Die Aufwachsrate der Si<sub>3</sub>N<sub>4-x</sub>-Schichten in Abhängigkeit von der DC-Substratvorspannung ist in Abb. 4.1d dargestellt. Es zeigt sich jedoch im Bereich der angelegten Substratvorspannung keine nennenswerte Änderung der Aufwachsrate. Dies liegt daran, das Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> auch bei hohen Temperaturen ein sehr guter Isolator ist.

Aus der Beschichtungszeit und der Aufwachsrate kann die jeweilige Schichtdicke berechnet werden. Die Beschichtungszeit betrug jeweils 10 Stunden.

<sup>1</sup>Einbauwahrscheinlichkeit bzw. Haftkoeffizient, der angibt, wieviele der auf der Oberfläche ankommenden Teilchen tatsächlich haften bleiben und eingebaut werden. Dabei ist der „*Sticking*“-Koeffizient unter anderem eine Funktion der Substrattemperatur [111].



**Abbildung 4.1:** Aufwachrate der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter: (a)  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,12-0,2$  Pa,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W, (b)  $T_S=120-700^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa (Ar:N<sub>2</sub>=60:40),  $P=300$  W, (c)  $P=300-900$  W,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa (Ar:N<sub>2</sub>=60:40),  $T_S=700^\circ\text{C}$ , (d)  $U_S=-220-0$  V,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa (Ar:N<sub>2</sub>=60:40),  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=600$  W;  $d_{TS}=17$  cm.

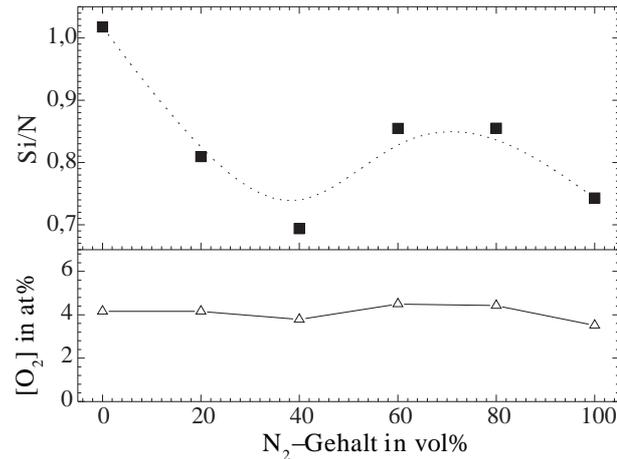
#### 4.1.1.1 Schichtkonstitution

##### Augerelektronenspektroskopie

Die chemische Zusammensetzung der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten änderte sich mit dem Reaktivgasanteil in der Gasphase. Sie liegt aber für die meisten Gaszusammensetzungen nahe der Stöchiometrie mit einem Verhältnis der atomaren Konzentration  $\text{Si}/\text{N}=0,75$ . In Abb. 4.2 ist das Verhältnis der atomaren Konzentration  $\text{Si}/\text{N}$  dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung ist zusätzlich die atomare Sauerstoffkonzentration gezeigt.

Bei Abscheidung in einer reinen Argon-Atmosphäre besaßen die Siliziumnitrid-Schichten einen Siliziumüberschuss. Durch Erhöhung des Stickstoffs in der Gasphase stieg der Stickstoffgehalt in den Schichten an und zeigte bei einem Reaktivgasanteil von 60 vol% und 80 vol% sogar einen geringen Stickstoffüberschuss. Ein weiteres Steigern des Reaktivgasanteils führte wiederum zu einer Abnahme des Stickstoffgehalts in den Schichten.

Die in reinem Stickstoff abgeschiedenen Schichten wiesen erneut eine stöchiometrische



**Abbildung 4.2:** Chemische Zusammensetzung der  $Si_3N_{4-x}$ -Schichten in Abhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung,  $p_{Ar/N_2}=0,12-0,2$  Pa ( $Ar/N_2$ : 0–100 vol%  $N_2$ ),  $T_S=700^\circ$  C,  $P=300$  W,  $d_{TS}=17$  cm.

Zusammensetzung auf. Schichten, die unter einem Stickstoffüberangebot abgeschieden wurden, zeigten somit teilweise sogar ein Stickstoffdefizit.

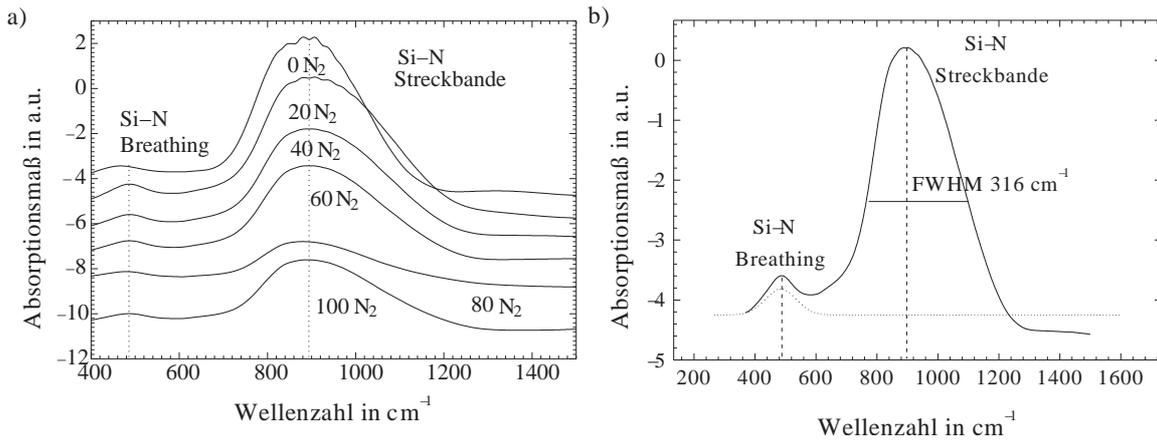
Es wurde demnach nur bis zu einer bestimmten Menge Stickstoff in die Schichten eingebaut, ein Überangebot an Stickstoff in der Gasphase führte zu einer Abnahme des Stickstoffgehalts in den Schichten. Durch den hohen Anteil an Stickstoff in der Gasphase rekombinierten einige der Stickstoffionen wieder zu  $N_2$ . Der so entstandenen überschüssige, neutralen Stickstoffmoleküle wurden von der Molekularpumpe abgepumpt und standen nicht mehr als schichtbildende Teilchen zur Verfügung. Die Substrattemperatur  $T_S$  wirkte sich nicht auf die chemische Zusammensetzung der  $Si_3N_4$ -Schichten aus.

Die untersuchten Beschichtungsparameter zeigten keinen nennenswerten Einfluss auf die Sauerstoffverunreinigung in den Schichten, die in allen Schichten bei etwa 4 at% lag.

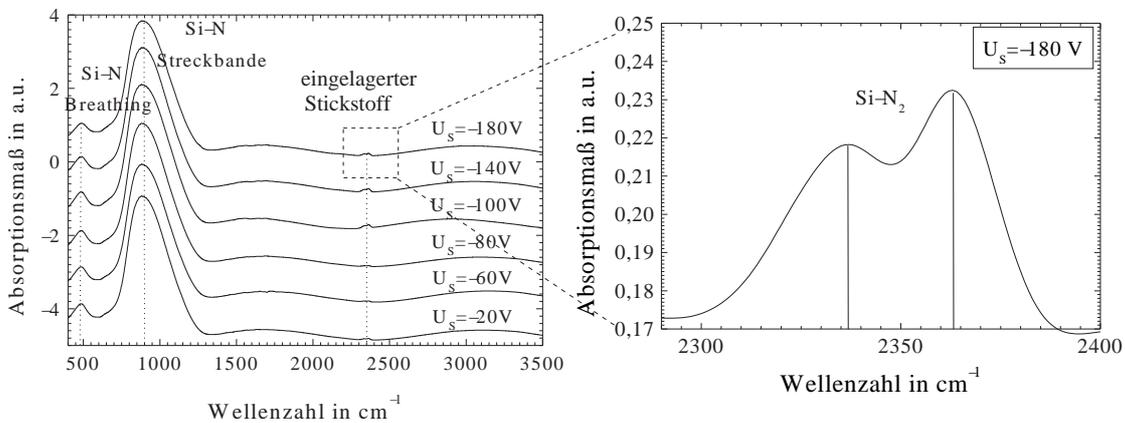
### Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Zur Bestimmung der Bindungsart und Bindungsanteile wurden FTIR-Spektren in einem Bereich von  $400-10000$   $cm^{-1}$  mit einer Auflösung von  $1$   $cm^{-1}$  aufgenommen. In Abb. 4.3 sind die Spektren der Schichten, die in unterschiedlichen Gaszusammensetzungen abgeschieden wurden, abgebildet. Zur besseren Darstellung wurden die Spektren vertikal gegeneinander verschoben. Zusätzlich wurde der dargestellte Bereich auf unter  $4000$   $cm^{-1}$  begrenzt, da sich die für die Auswertung interessanten Absorptionsbanden in diesem Wellenzahlen-Bereich befinden.

Alle Absorptionsspektren zeigten bei einer Wellenzahl von  $875-896$   $cm^{-1}$  eine dominierende Absorptionsbande, die der asymmetrischen in-plane Si-N-Streckschwingung entspricht. Daneben konnte bei einer Wellenzahl von  $490$   $cm^{-1}$  die Si-N-Breathing-Mode [81]



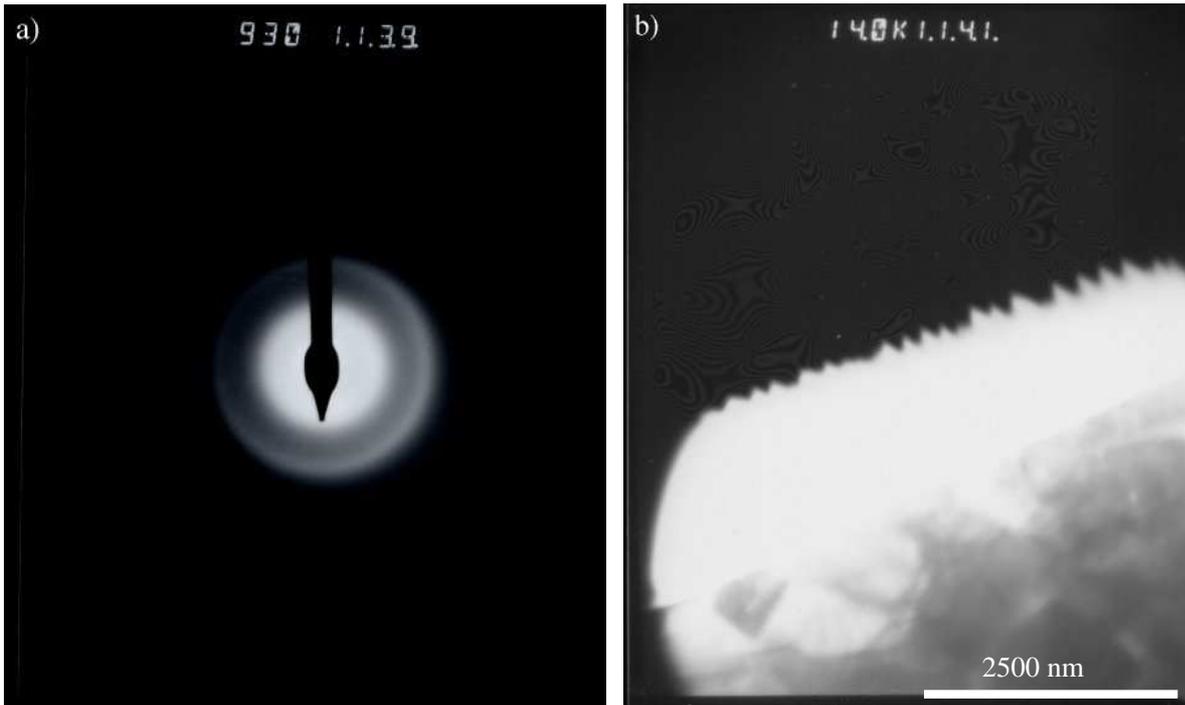
**Abbildung 4.3:** FTIR-Spektren der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten, (a)  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,12-0,2$  Pa ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ : 0–100 vol%  $\text{N}_2$ ),  $P=300$  W,  $T_S=700^\circ\text{C}$ , (b) gaußförmige Entfaltung der Absorptionskurve für 40 vol%  $\text{N}_2$  in der Gasphase.



**Abbildung 4.4:** FTIR-Spektren der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten mit angelegter Substratvorspannung  $U_S$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa ( $\text{Ar}/\text{N}_2=60:40$ ),  $P=600$  W,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $U_S=0$ – $-180$  V,  $d_{TS}=17$  cm.

nachgewiesen werden. In Abb. 4.3b ist anhand eines FTIR-Spektrums ( $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ) die gaußförmige Entfaltung der Absorptionskurve mit typischen Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen  $490\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Aus der gemessenen Halbwertsbreite FWHM von  $316\text{ cm}^{-1}$  konnte auf eine amorphe Phase des  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$  geschlossen werden [146, 128].

Die FTIR-Spektren der in unterschiedlich zusammengesetzten Gasphasen und verschiedenen Substrattemperaturen abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten unterschieden sich im wesentlichen nicht und zeigten die beiden dominierenden Absorptionsbanden. Lediglich eine Verschiebung der asymmetrischen in-plane Si-N-Streckschwingungsbande zu größeren Wellenzahlen konnte beobachtet werden, so dass auf die Abbildung aller Spektren verzichtet wurde. In den Spektren mit hoher Substratvorspannung in Abb.4.4 deutete sich eine schwache Absorptionsbande bei etwa  $2335\text{--}2360\text{ cm}^{-1}$  an. Diese Absorptionsbande



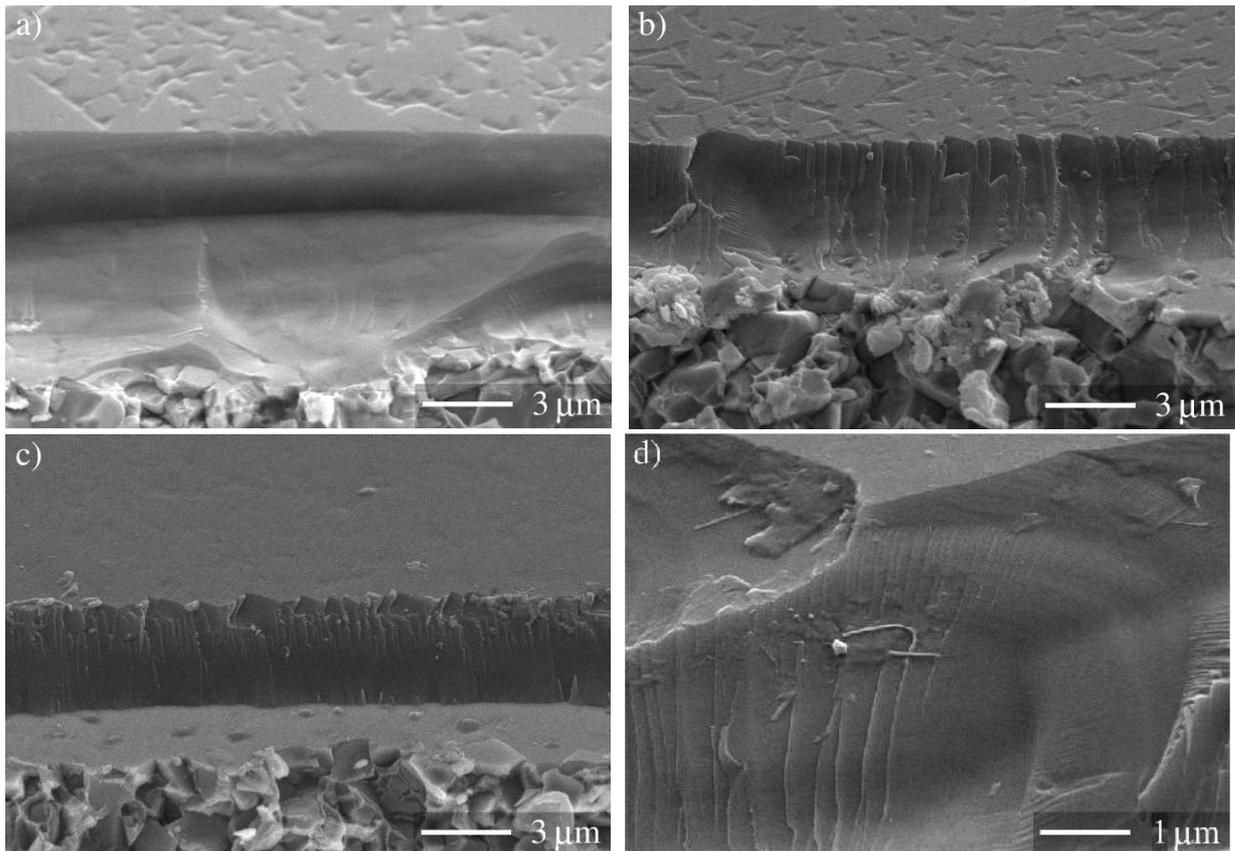
**Abbildung 4.5:** Elektronenbeugungsbild (a) und Dunkelfeldbild (b) der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  ( $\text{Ar}:\text{N}_2=60:40$ ),  $P=300 \text{ W}$ ,  $T_S=700^\circ \text{ C}$ ,  $U_S=0 \text{ V}$ ,  $d_{TS}=17 \text{ cm}$ .

konnte als die  $\text{Si-N}_2$ -Streckschwingungsbande identifiziert werden [65]. Durch die angelegte Substratvorspannung erhielten die Argon- und Stickstoffionen eine höhere kinetische Energie, die vor allem in tiefere Lagen der aufwachsenden Schicht zu einer vermehrten Implantation des Stickstoffs führten (vgl. Abb. 4.4).

Keines der Absorptionsspektren zeigte eine Absorptionsbande der asymmetrischen Streckbande der  $\text{Si-O-Si}$ -Bande bei etwa  $1040 \text{ cm}^{-1}$  [102], dies stimmt mit der mittels chemischer Analyse (vgl. Abb. 4.2) geringen gemessenen Sauerstoffkonzentration überein.

### Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

Neben der röntgenographischen Untersuchung wurden auch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen im Hellfeld-, Dunkelfeld- und Beugungsmodus hergestellt. Es gibt in den Beugungsbildern und Dunkelfeldaufnahmen keine Indizien auf kristalline Anteile in den Schichten. Daraus konnte gefolgert werden, dass die abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten nicht nur röntgen- sondern auch elektronenamorph waren. Exemplarisch sind in Abb. 4.5 ein Beugungsbild und eine Aufnahme des Dunkelfeldes der bei  $T_S=700^\circ \text{ C}$  in einer  $\text{Ar}/\text{N}_2$ -Atmosphäre ( $\text{Ar}:\text{N}_2=40:60$ ) abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht dargestellt. In den Elektronenbeugungsbildern waren lediglich diffuse Beugungsringe zu sehen.



**Abbildung 4.6:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchfläche der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten, die bei unterschiedlichen Abscheidebedingungen abgeschieden wurden, (a)  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$  (48 sccm),  $P=300 \text{ W}$ ,  $T_S=700^\circ \text{ C}$ , (b)  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  ( $\text{Ar}:\text{N}_2=60:40$ ), (c)  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  ( $\text{Ar}:\text{N}_2=60:40$ ),  $T_S=525^\circ \text{ C}$ , (d)  $P=900 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  ( $\text{Ar}:\text{N}_2=60:40$ ),  $T_S=700^\circ \text{ C}$ ;  $d_{TS}=17 \text{ cm}$ .

## Rasterelektronenmikroskopie

In Abbildung 4.6 sind die Oberfläche und die Bruchfläche unter einem Winkel von  $60^\circ$  der in unterschiedlichen Gasphasenzusammensetzungen sowie bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme dargestellt.

Abbildungen 4.6a und b zeigen eine Morphologie hoher Dichte der in einer Ar- bzw. Ar/ $\text{N}_2$ -Atmosphäre ( $\text{Ar}:\text{N}_2=60:40$ ) abgeschiedenen Schichten. Auf der Oberfläche dieser Schichten in Abb. 4.6a,b ist die Topographie der Oberfläche des polierten Hartmetallsubstrates zu sehen. Dennoch sind Unterschiede sowohl an der Oberfläche als auch an der Bruchfläche zu erkennen. Im Vergleich zu der in einer Ar/ $\text{N}_2$ -Gasphase abgeschiedenen Schicht weist die in reinem Argon abgeschiedene eine glatte Bruchfläche und weniger stark ausgeprägte Kanten der Topographie an der Oberfläche auf. Der zunehmende Anteil an Reaktivgas nach führte nach Abb. 4.1a zu einer verminderten Aufwachsrate, was sich auf

die Morphologie auswirkte.

Abbildungen 4.6c und 4.6d veranschaulichen den Einfluss der Substrattemperatur und der Targetleistung auf die Morphologie der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten. Beim Vergleich von Abb. 4.6b und Abb. 4.6c ist die Verdichtung der Schichten bei einer höheren Substrattemperatur gut zu erkennen. Durch die höhere Temperatur während des Aufwachsens erhöhte sich die Oberflächendiffusion der kondensierten Atome. Die Abschattungseffekte wurden weitestgehend kompensiert, und die Bruchfläche in Abb. 4.6 zeigt das Gefüge hoher Dichte der Übergangszone T ( $T_S/T_M \leq 0,37$ ) (vgl. Abb. 2.5b). Das adhäsive Versagen der Schichten bei geringeren Substrattemperaturen ist in Abb. 4.6c gut zu beobachten. Mit steigender Substrattemperatur nahm die Haftung auf dem Substrat zu, was anhand des kohäsiven Schichtversagens an der Sollbruchfläche zu erkennen ist. Die bei einer Targetleistung von  $P=900$  W abgeschiedene  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht zeigt in Abb.4.6d wie die bei einer geringen Substrattemperatur abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten ein Gefüge hoher Dichte und eine glatte Oberfläche. Die Topographie der Hartmetalloberfläche ist an der Schichtoberseite nicht zu sehen. Aus Abb. 4.1c ist zu erkennen, dass mit steigender Targetleistung sich die Anzahl der sich anlagernden Teilchen pro Zeit erhöhte. Dadurch verringerte sich die Zeit, in der die adsorbierten Teilchen als Oberflächenatome angesehen werden konnten, so dass die Oberflächenbeweglichkeit beschränkt war.

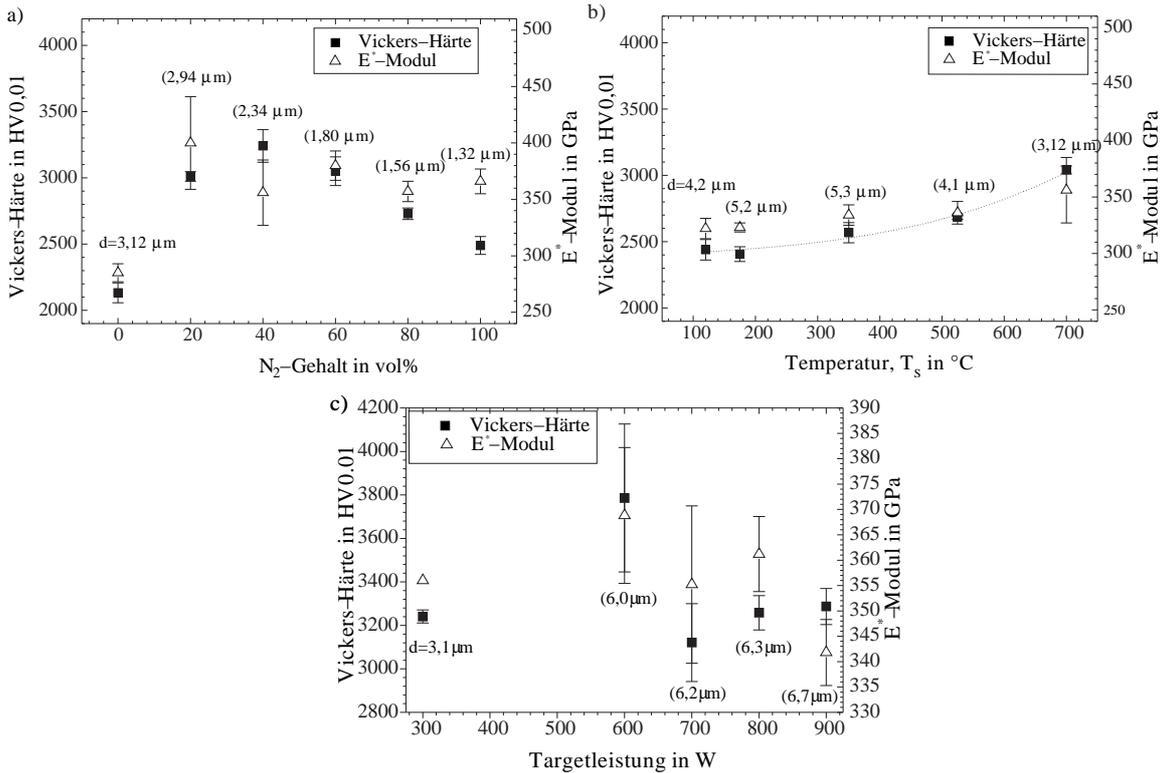
#### 4.1.1.2 Schichteigenschaften

##### Mikrohärte und reduzierter Elastizitätsmodul

Der Verlauf der Vickers-Härte und des  $E^*$ -Moduls der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten unter der Variation der Zusammensetzung der Gasphase, der Substrattemperatur sowie der Targetleistung ist in Abb. 4.7 zusammengefasst.

Abbildung 4.7a zeigt die Vickers-Härte und den  $E^*$ -Modul der in unterschiedlich zusammengesetzten Gasphasen abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten. Die Vickers-Härte dieser Schichten nahm zunächst mit steigendem Stickstoffgehalt in der Gasphase bis zu einem Wert von 40 vol% zu und erreichte hier einen Wert von 3240 HV<sub>0,01</sub>. Bei einem Stickstoff-Anteil über 40 vol% fiel die Vickers-Härte bis auf einen Wert von 2500 HV<sub>0,01</sub> der in reinem Stickstoff abgeschiedenen Schichten. Die Eindringtiefe des Vickers-Diamanten betrug bei diesen Härtewerten etwa 0,4  $\mu\text{m}$  und entsprach demnach bis zu ca. 20% der Schichtdicke. Durch die geringere Vickers-Härte des Substrates kann hier die Vickers-Härte geringfügig beeinflusst werden, da nur bei Eindringtiefen bis zu 10% der Schichtdicke der Einfluss des Substrates als vernachlässigbar gilt.

In Abb. 4.7b ist die Abhängigkeit der Vickers-Härte der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten von der Substrattemperatur im Bereich von  $120^\circ\text{C} \leq T_S \leq 700^\circ\text{C}$  dargestellt. Die Härte nahm mit steigender Substrattemperatur von 2400 HV<sub>0,01</sub> auf 3240 HV<sub>0,01</sub> zu. Abbildung 4.7c zeigt außer-



**Abbildung 4.7:** Vickers-Härte und  $E^*$ -Modul der  $Si_3N_{4-x}$ -Schichten, (a)  $p_{Ar/N_2}=0,12-0,2 Pa$  ( $Ar/N_2$ : 0–100 vol%  $N_2$ ),  $P=300 W$ ,  $T_S=700^\circ C$ , (b)  $T_S=120-700^\circ C$ ,  $p_{Ar/N_2}=0,14 Pa$  ( $Ar:N_2=60:40$ ),  $P=300 W$ , (c)  $P=300-900 W$ ,  $T_S=700^\circ C$ ,  $p_{Ar/N_2}=0,14 Pa$  ( $Ar:N_2=60:40$ ),  $d_{TS}=17 cm$ ,  $d$ : Schichtdicke.

dem noch die Vickers-Härte und den reduzierten Elastizitätsmodul  $E^*$  in Abhängigkeit der Targetleistung  $P=300-900 W$ . Bei einer Targetleistung von  $P=600 W$  wurde die größte Vickers-Härte von 3800 HV0,01 gemessen. Eine weitere Erhöhung der Targetleistung führte zur Abnahme der Vickers-Härte bis auf 3200 HV0,01 bei  $P=900 W$ .

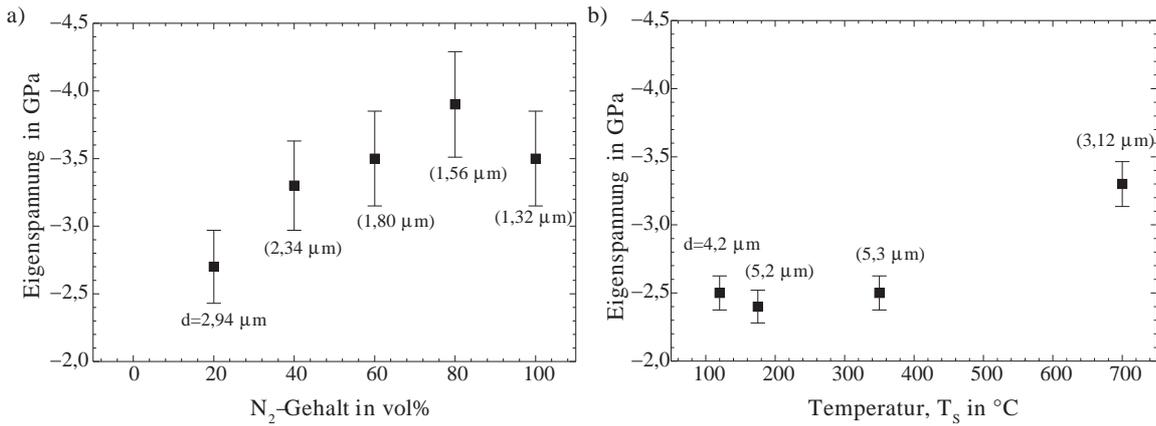
Die Vickers-Härte wurde demnach von den hier variierten Beschichtungsparametern bestimmt, die die Teilchenflüsse (siehe Kap. 2.2) sowie die Konstitution der Schichten beeinflussten.

Der  $E^*$ -Modul verlief im wesentlichen parallel zur Vickers-Härte und liegt zwischen 285 GPa und 400 GPa.

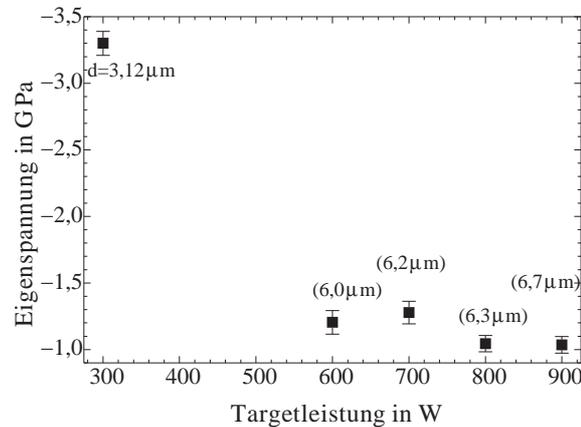
## Eigenspannung

In Abb. 4.8 und Abb. 4.9 ist die Eigenspannung der  $Si_3N_4$ -Schichten der unterschiedlichen Beschichtungsreihen zusammengefasst.

Es konnte eine Erhöhung der Druckeigenspannungen der  $Si_3N_{4-x}$ -Schichten mit zunehmendem Anteil des Reaktivgases in der Gasatmosphäre beobachtet werden. Nach Durch-



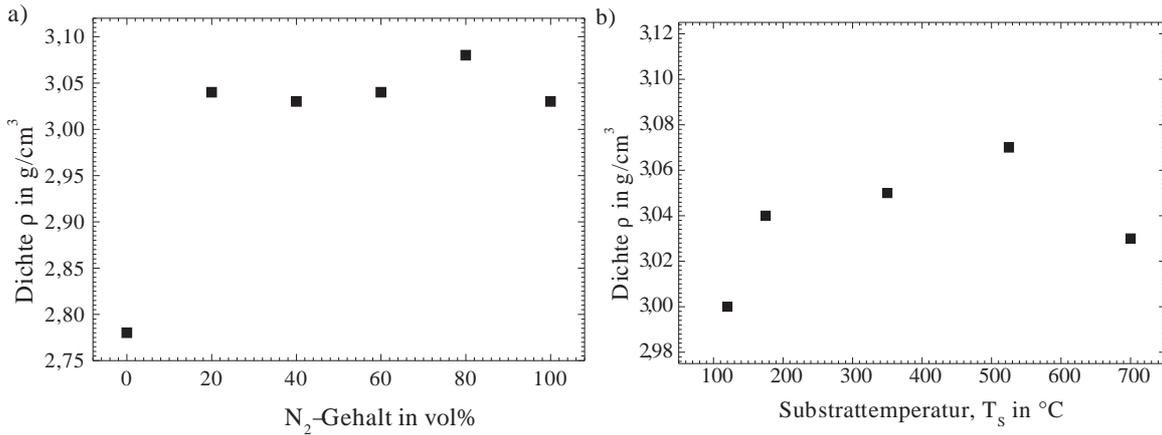
**Abbildung 4.8:** Eigenspannung der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten, (a)  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,12-0,2$  Pa ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ : 0–100 vol%  $\text{N}_2$ ),  $P=300$  W,  $T_S=700^\circ\text{C}$ , (b)  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa ( $\text{Ar}:\text{N}_2=60:40$ ),  $P=300$  W,  $d_{TS}=17$  cm,  $d$ : Schichtdicke.



**Abbildung 4.9:** Eigenspannung der reaktiv abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten,  $P=300-900$  W,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa ( $\text{Ar}:\text{N}_2=60:40$ ),  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $d_{TS}=17$  cm,  $d$ : Schichtdicke.

laufen des Maximalwertes von -3,9 GPa bei einem Reaktivgasanteil von 80 vol% fiel der Wert der Druckeigenspannung der in reinem Stickstoff abgeschiedenen Schichten auf -3,5 GPa.

Die Ausbildung des Maximums der Eigenspannung bei der Abscheidung in unterschiedlich zusammengesetzten Gasphasen war im Vergleich zum Härtemaximum in Abb. 4.7b zu einem höheren Reaktivgasanteil verschoben. Während sich die Druckeigenspannung mit steigender Substrattemperatur erhöhte, nahm die Aufwachsrate (Abb. 4.1b) ab und die Verdichtung zu wie die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 4.59 zeigen. Abbildung 4.9 zeigt den Verlauf der Druckeigenspannung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten in Abhängigkeit der Targetleistung  $P=300-900$  W. Die Druckeigenspannungen nahmen mit zunehmender Targetleistung ab, während die Aufwachsrate signifikant anstieg, wie in den vorangegangenen Teilkapitel gezeigt wurde.



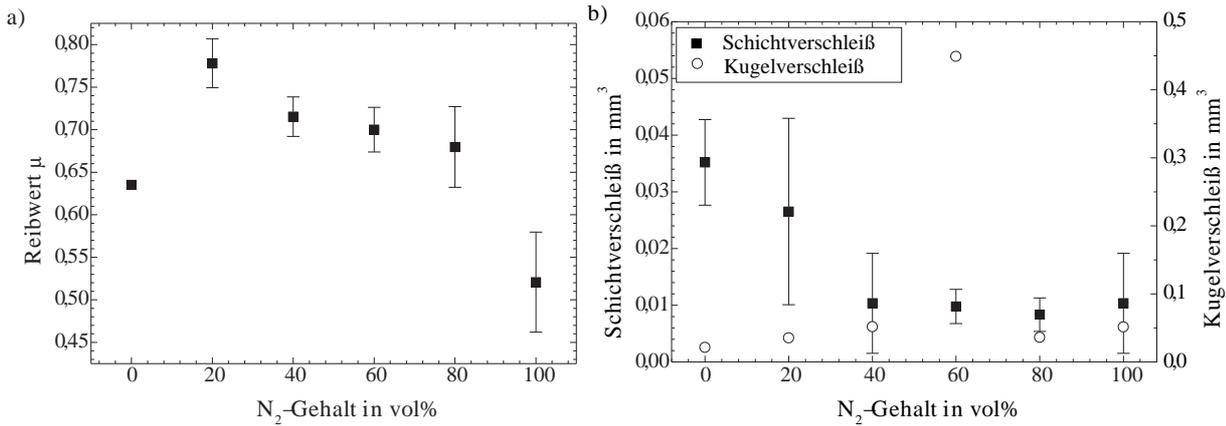
**Abbildung 4.10:** Dichte der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter (a)  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,12-0,2$  Pa (Ar/ $\text{N}_2$ : 0–100 vol%  $\text{N}_2$ ),  $P=300$  W,  $T_S=700^\circ\text{C}$ , (b)  $T_S=120-700^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa (Ar: $\text{N}_2=60:40$ ),  $P=300$  W,  $d_{TS}=17$  cm.

Durch Erhöhung der Targetleistung wurden die Teilchenflüsse dahingehend verändert, dass das Verhältnis der schichtbildenden Teilchen zu Ionen abnahmen. Die Teilchenenergien blieben dabei unverändert. Der verminderte Energieeintrag pro adsorbierte Teilchen führte zur Abnahme der Druckeigenspannungen nach dem „*atomic peening*“-Mechanismus<sup>2</sup>. Durch Variation der Gaszusammensetzung hingegen änderten sich sowohl die Teilchenflüsse als auch deren Energie (siehe Kap. 5.1.1.1, 5.1.2.1).

## Dichte

Abbildung 4.10 zeigt die mittels Röntgenreflektivität bestimmte Dichte der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung und der Substrattemperatur. Beide Abscheideparameter beeinflussten die Dichte nur in geringem Maß. Es zeigte sich, dass die siliziumreiche, in Argon abgeschiedene  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schicht eine geringere Dichte aufwies. Die Dichte stieg mit zunehmender Substrattemperatur nur geringfügig an. Die gemessene Dichte der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten lag etwa 10% unter der Dichte des  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , die bei 3,2  $\text{g/cm}^3$  bzw. 3,44  $\text{g/cm}^3$  liegt. Als Gründe für die hohe Dichte der abgeschiedenen Schichten werden die hohe Substrattemperatur, der geringe Arbeitsgasdruck (wenige Stöße der zerstäubten Teilchen und die daraus resultierende geringfügige Reduktion der Energie der zerstäubten Teilchen), der Winkel, unter dem die schichtbildenden Teilchen auf die Oberfläche treffen, sowie die hohe Ionenstromdichte und das hohe Plasmapotential bei geringem Druck angenommen, da diese fünf Parameter die Oberflächenmobilität

<sup>2</sup>Energetischer Teilchenbeschuss der aufwachsenden Schicht bei tiefem Druck resultiert in einem dichten Gefüge mit Druckeigenspannung. Der Grenzdruck, ab dem dieser Mechanismus auftritt, steigt mit der atomaren Masse des zerstäubten Materials [158].



**Abbildung 4.11:** Reibwert, Schicht- und Kugelverschleiß der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,12-0,2 \text{ Pa}$  ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ : 0-100 vol%  $\text{N}_2$ ),  $T_S=700^\circ \text{C}$ ,  $P=300 \text{ W}$ ,  $d_{TS}=17 \text{ cm}$ .

erhöhen.

Die Targetleistung zeigte keinen messbaren Einfluss auf die Dichte der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten.

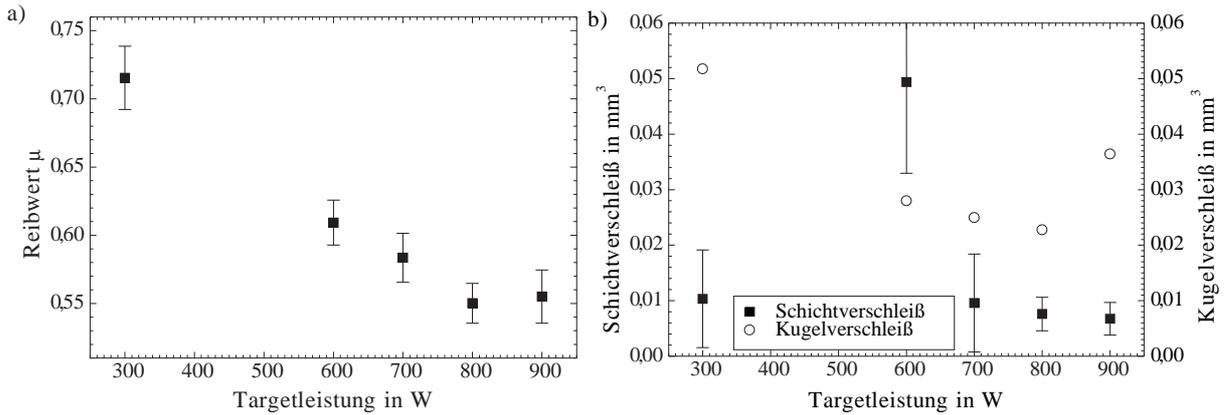
#### 4.1.1.3 Mechanisches Verhalten

##### Verhalten unter tribologischer Beanspruchung

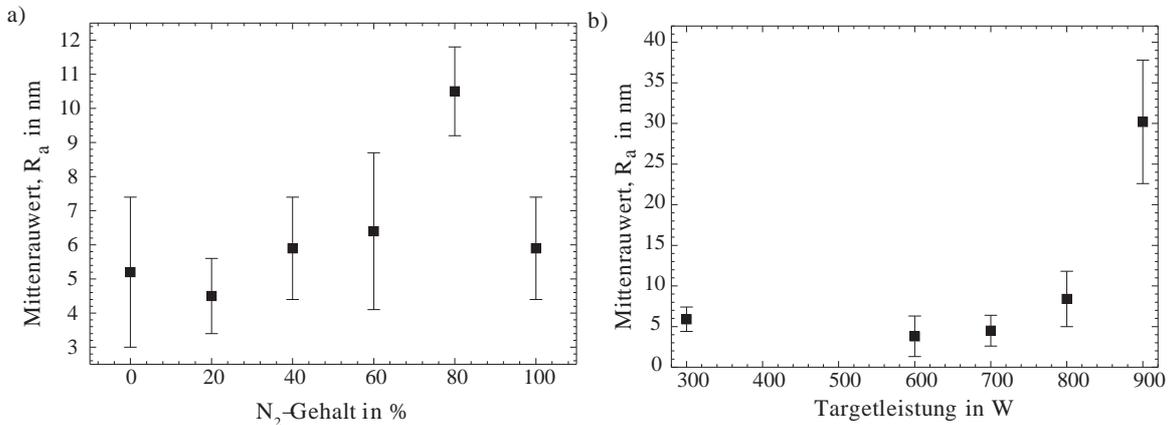
Im Rahmen der tribologischen Untersuchungen wurden der Reibwert  $\mu$  sowie das Verschleißvolumen der Schicht und der Kugel bestimmt, sofern die Schicht nicht vor Ende versagte. Die Prüfbedingungen sind in Tab. 3.5 in Kap. 3.4.1 zu finden. Die relative Luftfeuchtigkeit  $rF$  betrug zwischen 21 und 27%.

Abbildung 4.11 zeigt den Reibwert (Abb. 4.11a) und das Verschleißvolumen der Schicht und des Gegenkörpers (Abb. 4.11b) in Abhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung. Der geringste Reibwert wurde in der Paarung mit der in reinem Stickstoff abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht gefunden. Der gemessene Reibwert betrug  $\mu=0,52$ . Der Reibwert, der an den in reinem Argon abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten ermittelt wurde, liegt bei  $\mu=0,635$ . Bei Zugabe von 20 vol%  $\text{N}_2$  in die Gasphase stieg der Reibwert sprunghaft auf  $\mu=0,78$  an. Wurde der  $\text{N}_2$ -Anteil in der Gasphase weiter erhöht, so sank der Reibwert von  $\mu=0,78$  auf  $\mu=0,68$  bzw.  $\mu=0,52$  in reinem Stickstoff ab.

Aufgrund der nicht ausreichenden Haftung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten, die bei geringen Substrattemperaturen abgeschieden wurden, konnten nur der Reibwert und die Verschleißvolumina bei einer Substrattemperatur von  $T_S=525^\circ \text{C}$  gemessen werden. Der Reibwert wurde zu  $\mu=0,56\pm 0,034$  ermittelt. Aus Messungen mit dem Oberflächenprofilometer und dem Lichtmikroskop ergaben sich für den Verschleiß an der Schicht  $W_{\text{Schicht}}=0,0173 \text{ mm}^3$  und der Kugel  $W_{\text{Kugel}}=0,0292 \text{ mm}^3$ . Ein Vergleich mit den Werten bei maximaler Temperatur  $T_S=700^\circ \text{C}$  deutete auf einen negativen Einfluss der höheren Substrattemperatur  $T_S$  auf



**Abbildung 4.12:** Reibwert, Schicht- und Kugelverschleiß der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten in Abhängigkeit der Targetleistung,  $P=300\text{--}900$  W,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa ( $\text{Ar}:\text{N}_2=60:40$ ),  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $d_{TS}=17$  cm.



**Abbildung 4.13:** Mittenrauheit der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten, (a)  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,12\text{--}0,2$  Pa ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ : 0–100 vol%  $\text{N}_2$ ),  $P=300$  W,  $T_S=700^\circ\text{C}$ , (b)  $P=300\text{--}900$  W,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa ( $\text{Ar}:\text{N}_2=60:40$ ),  $d_{TS}=17$  cm.

das tribologische Verhalten hin.

Die Targetleistung zu erhöhen bedeutet, das Verhältnis der plattierenden zu den schichtbildenden Teilchen zu verkleinern. Die Variation dieses Beschichtungsparameters bei der Herstellung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten bewirkte ein Anstieg der Oberflächenrauheit  $R_a$  (vgl. Abb. 4.13b). Dennoch führten die höheren Targetleistungen zu einem besseren tribologischen Verhalten, indem sich der Reibwert, der Schicht- sowie der Kugelverschleiß verringerte (vgl. Abb. 4.12). Bei 600 W wurde ein um den Faktor fünf höherer Schichtverschleiß gegenüber den anderen Targetleistungen beobachtet. Der Kugelverschleiß der bei  $P=900$  W abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht war um etwa 50% höher, aber dennoch niedriger als der bei  $P=300$  W abgeschiedenen Schichten.

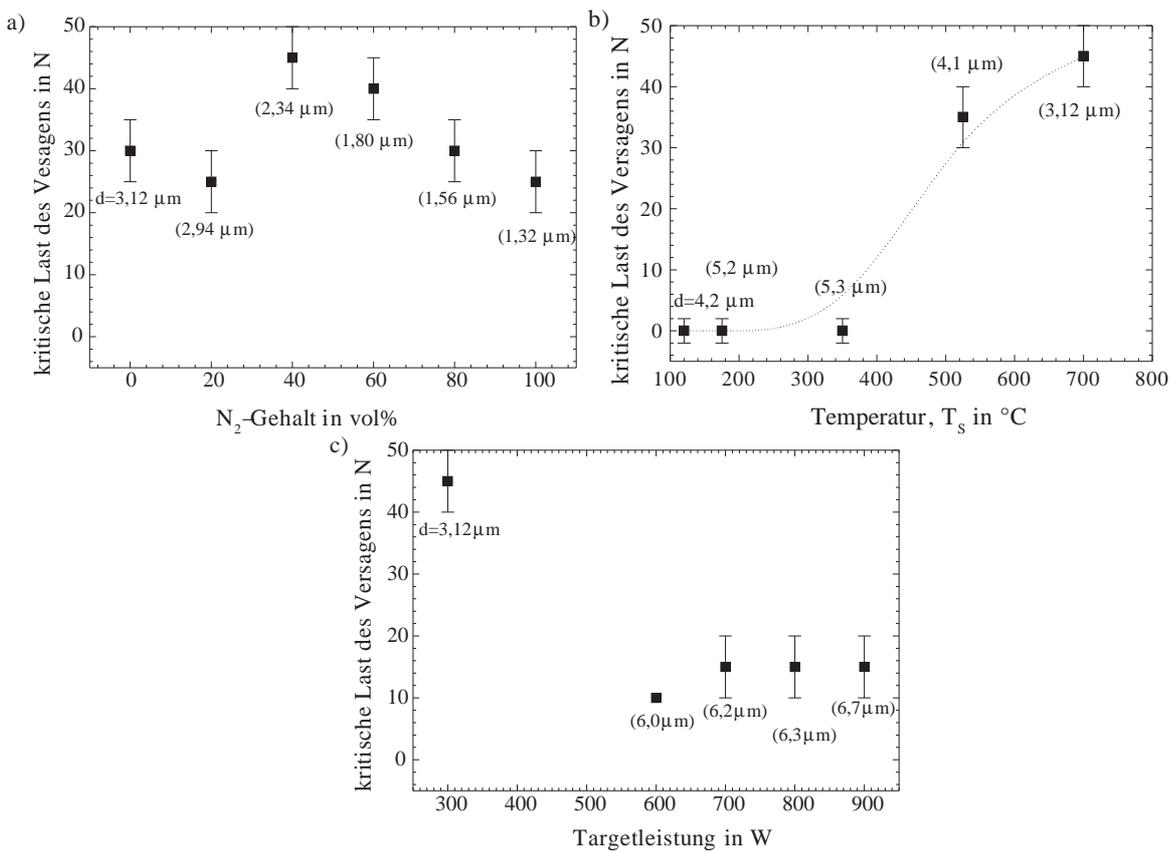
Mit abnehmendem Argonanteil im Arbeitsgas vergrößerte sich der arithmetische Mittelwert der Rauheit  $R_a$  der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten ( $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W).

Es konnte eine Korrelation zwischen der Vickers-Härte (Abb. 4.7) und dem Schichtverschleiß (Abb. 4.11b,4.12b) sowie dem Reibwert  $\mu$  (Abb. 4.11a,4.12a) und dem arithmetischen Mittenrauwert  $R_a$  (Abb. 4.13a, 4.13b) beobachtet werden.

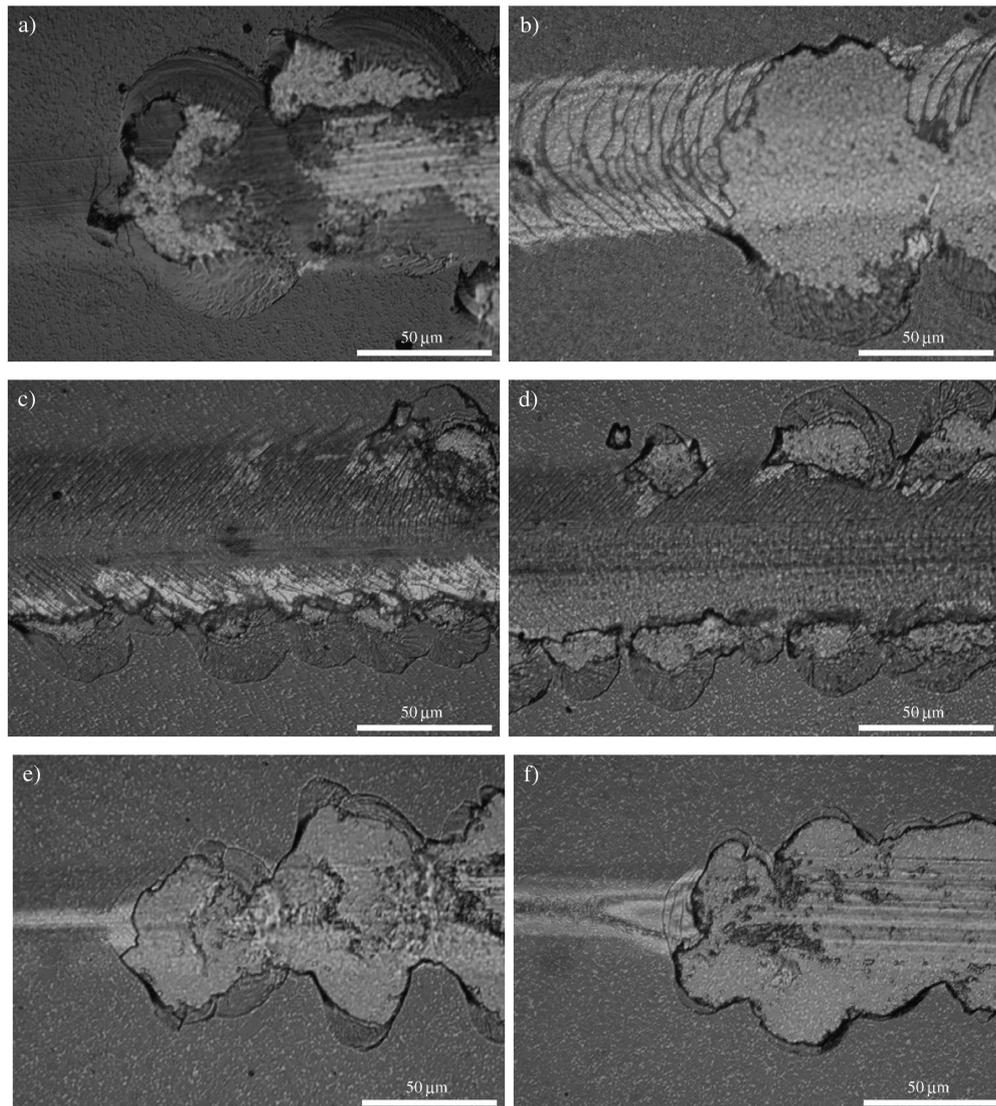
### Verhalten des Schicht-Substratverbundes

In Abb. 4.14 ist die im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens auf den Hartmetallsubstraten der bei unterschiedlichen Abscheidebedingungen hergestellten  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten zusammenfassend dargestellt.

Die im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens der Schichten zeigte eine Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung. Sie stieg zunächst bis zu einem Stickstoffgehalt von 40 vol% in der Gasphase von 25–30 N auf 45 N an und nahm darauf mit weiter steigendem Reaktivgasanteil bis auf ca. 25 N ab. Die Schicht mit der größten Vickers-Härte wies die höchste im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens auf. Auch die Substrattempe-



**Abbildung 4.14:** Kritische Last des Versagens der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung, der Substrattemperatur und der Targetleistung, (a)  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,12-0,2$  Pa,  $P=300$  W,  $T_s=700^\circ\text{C}$ , (b)  $T_s=120-700^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa ( $\text{Ar}:\text{N}_2=60:40$ ), (c)  $P=300-900$  W,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa ( $\text{Ar}:\text{N}_2=60:40$ ),  $T_s=700^\circ\text{C}$ ,  $d_{TS}=17$  cm,  $d$ : Schichtdicke.



**Abbildung 4.15:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Ritzspur der bei unterschiedlichen Gasphasenzusammensetzungen abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten ( $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,12-0,2 \text{ Pa}$  ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ : 0-100 vol%  $\text{N}_2$ ),  $P=300 \text{ W}$ ,  $T_S=700^\circ \text{ C}$ ), (a) 100 vol% Ar, (b) 20 vol%  $\text{N}_2$ , (c) 40 vol%  $\text{N}_2$ , (d) 60 vol%  $\text{N}_2$ , (e) 80 vol%  $\text{N}_2$ , (f) 100 vol%  $\text{N}_2$ ,  $d_{TS}=17 \text{ cm}$ .

ratur  $T_S$  beeinflusste die im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens der Schichten auf dem Hartmetallsubstrat. Sie konnte allerdings aufgrund der geringen Haftung auf den Hartmetallsubstraten nur für  $T_S \geq 525^\circ \text{ C}$  ermittelt werden und beträgt zwischen 30 und 40 N. Die bei geringeren Substrattemperaturen  $T_S$  abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten versagten bald nach Beginn des Ritzversuches.

Eine Erhöhung der Targetleistung führte zu einer verminderten Haftung der Schichten. Für Targetleistungen größer 300 W fiel die im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens von 45 N auf einen konstanten Wert von etwa 15 N. Die Haftung der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten auf den Siliziumsubstraten war im allgemeinen gut.

Allein über die kritische Last des Versagens kann noch keine Aussage über die Versagensart gemacht werden. Abbildung 4.15 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Ritzspuren. Die lichtmikroskopische Aufnahmen spiegeln deutlich die im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens wieder. Nahezu alle Schichten zeigten kohäsives Schichtversagen, das sich durch muschelförmige Abplatzungen bemerkbar machte, mit Ausnahme der in reinem Stickstoff abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht. Hier war ein adhäsives Versagen der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat durch Delamination der Schicht zu beobachten. Eine höhere Targetleistung führte ebenfalls zu einem adhäsiven Schichtversagen.

### 4.1.2 Siliziumcarbid-Einlagenschichten

Die  $\text{SiC}_x$ -Schichten wurden bei verschiedenen Substrattemperaturen nicht-reaktiv abgeschieden. Um die Beweglichkeit der adsorbierten Atome zu erhöhen, wurde zusätzlich bei der höchsten Substrattemperatur eine DC-Substratvorspannung angelegt.

Variation der	Argon	Substrattemperatur	Leistung	Substratvorspannung
Substrattemperatur	48 sccm	120–700°C	300 W	0 V
Substratvorspannung	48 sccm	700°C	300 W	-60–0 V

**Tabelle 4.2:** Parameterwahl zur Abscheidung der  $\text{SiC}_x$ -Schichten.

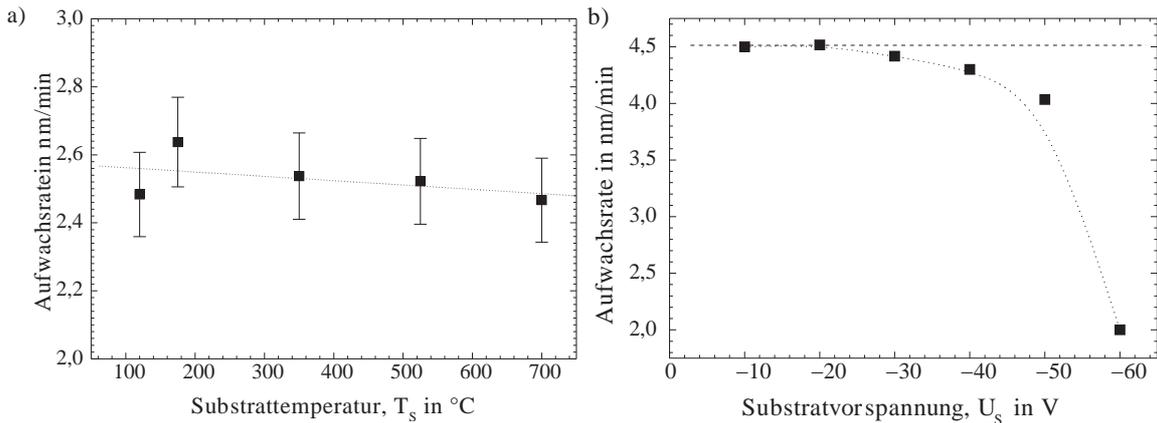
#### 4.1.2.1 Aufwachsrate

Abbildung 4.16 zeigt den ermittelten Verlauf der Aufwachsrate in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$  und der Substratvorspannung  $U_S$ .

Der Kalottentest an den  $\text{SiC}$ -Schichten ergab keinen wesentlichen Einfluss der Substrattemperatur  $T_S$  auf die Aufwachsrate und betrug ca. 2,5–2,6 nm/min. Mit zunehmender Substratvorspannung  $U_S$  blieb die Aufwachsrate mit einem Wert von 4,5 nm/min zunächst bis zu einem Wert von  $U_S = -30$  V annähernd konstant und fiel anschließend immer stärker bis auf einen Wert von 2 nm/min ab. Die Beschichtungszeit betrug jeweils zehn Stunden.

#### 4.1.2.2 Schichtkonstitution

Da eine Substrattemperatur bis  $T_S = 700^\circ\text{C}$  zur Abscheidung kristalliner  $\text{SiC}$ -Schichten nicht ausreichend war, wurde durch Anlegen einer geringen DC-Substratvorspannung  $U_S$  ein zusätzlicher Energieeintrag erreicht. Die Substratvorspannung  $U_S$  wurde so gewählt, dass sich keine nennenswerte Änderung der chemischen Zusammensetzung durch ein selektives Rückzerstäuben bereits an der Oberfläche kondensierter Si-Atome in Abhängigkeit von der Substratvorspannung ergeben sollte.

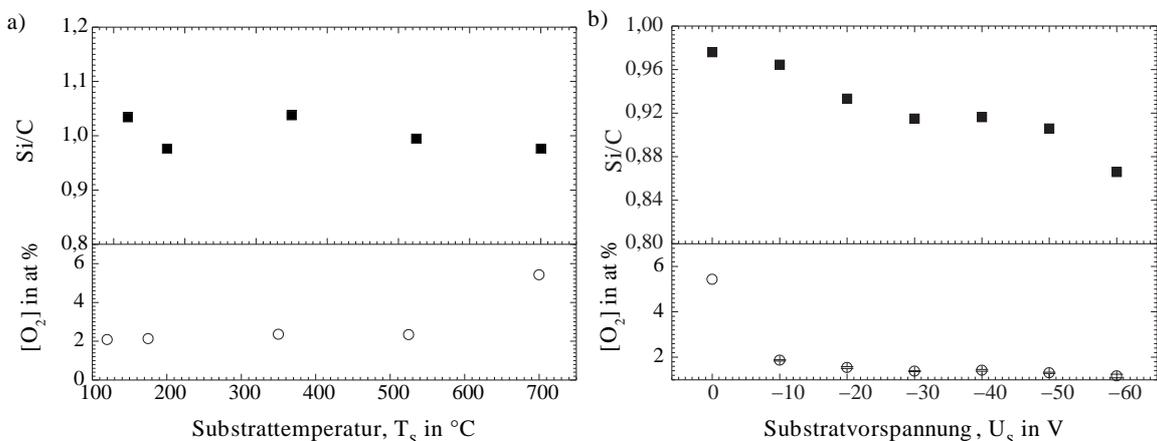


**Abbildung 4.16:** Aufwachrate der Siliziumcarbid-Schichten, (a)  $T_S=120\text{--}700^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$  (48 sccm Ar), (b)  $U_S=-60\text{--}0\text{ V}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ;  $d_{\text{TS}}=17\text{ cm}$ .

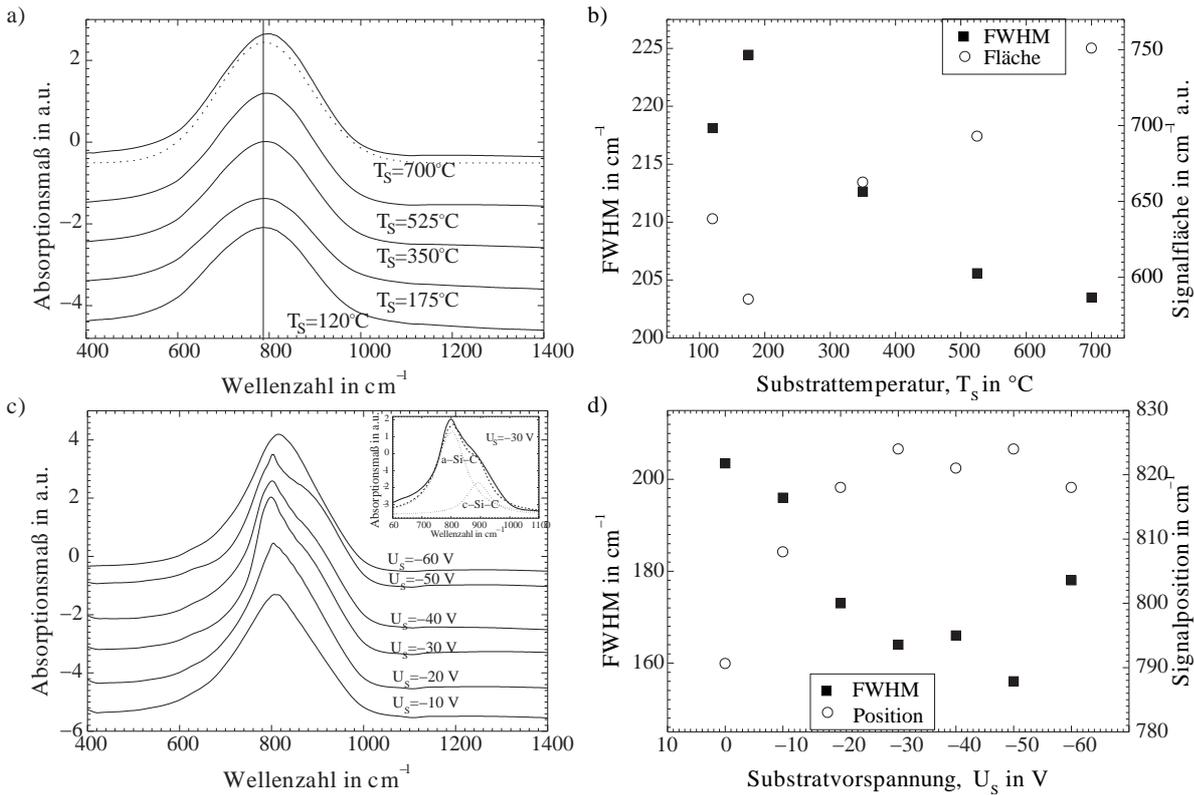
### Augerelektronenspektroskopie

Mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie wurde die chemische Zusammensetzung der Schichten ermittelt. Abbildung 4.17 zeigt das Ergebnis der chemischen Analyse. Der Kohlenstoff- und Siliziumgehalt in den SiC-Schichten wurde nicht signifikant von der Substrattemperatur  $T_S$  beeinflusst. Die Variation der Substratvorspannung  $U_S$  bei einer Substrattemperatur von  $T_S=700^\circ\text{C}$  dagegen hatte eine Abnahme des Siliziumanteils in den Schichten zur Folge. Das Verhältnis der atomaren Konzentration von Silizium zu Kohlenstoff änderte sich kontinuierlich mit steigender Substratvorspannung von  $U_S \geq -10\text{ V}$ . Bei  $U_S=-60\text{ V}$  wurde ein Verhältnis der atomaren Konzentrationen Si/C von 0,86 gemessen.

Der Sauerstoffgehalt in den Schichten beträgt etwa 2 at%. Häufig wird bei höheren Substrattemperaturen  $T_S$  eine stärkere Sauerstoffkontamination beobachtet. Hier fand sich nur bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von  $700^\circ\text{C}$  eine merklich höhere Sauerstoffverun-



**Abbildung 4.17:** Chemische Zusammensetzung der SiC<sub>x</sub>-Schichten, (a)  $T_S=120\text{--}700^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ , (b)  $U_S=-60\text{--}0\text{ V}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 4.18:** FTIR-Spektren der  $\text{SiC}_x$ -Schichten, (a)  $T_S = 120\text{--}700^\circ\text{C}$ , gepunktete Kurve gaußförmige Entfaltung der Absorptionskurve für  $T_S = 700^\circ\text{C}$ , (b) Signalfläche und FWHM der Absorptionsbanden, (c)  $U_S = -60\text{--}0\text{ V}$ , lorentzförmige Entfaltung der Absorptionsbande für  $U_S = -30\text{ V}$ , (d) Position und FWHM der Absorptionsbanden;  $P = 300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}} = 0,2\text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}} = 17\text{ cm}$ .

reinigung, die bei 6 at% lag. Durch Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  nahm die atomare Sauerstoffkonzentration auf 1 at% ab.

### Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

In Abb. 4.18 sind die FTIR-Spektren der  $\text{SiC}_x$ -Schichten bei unterschiedlicher Substrattemperatur  $T_S$  und einer bei  $T_S = 700^\circ\text{C}$  angelegten Substratvorspannung  $U_S$  von 0 bis  $-60\text{ V}$  dargestellt. Alle Spektren zeigten eine Absorptionsbande der Si-C-Vibrationsstreckschwingung bei  $780\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  [12, 57]. Die Lage des FTIR-Signals verschob sich mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  von  $782\text{ cm}^{-1}$  nach  $794\text{ cm}^{-1}$ , und die Halbwertsbreite nahm ab. Gleichzeitig vergrößerte sich die Fläche unter der Absorptionsbande bei annähernd gleich bleibender Schichtdicke (vgl. Aufwachsrate Abb. 4.16), was ein Indiz für einen zunehmenden Anteil an Si-C-Bindungen darstellt.

Das Erscheinungsbild der Absorptionsbande änderte sich deutlich mit der Substratvorspannung von einer reinen Gauß-Verteilung lokalisiert bei ca.  $790\text{ cm}^{-1}$  zu einer Überlagerung einer Lorentz-Kurve bei  $890\text{ cm}^{-1}$  und einer Gauß- bzw. Lorentz-Kurve bei  $800\text{ cm}^{-1}$

liegend (siehe Abb. 4.18b). Die Halbwertsbreite der Absorptionsbanden in Abb. 4.18c verringerte sich und die Signalfäche stieg mit zunehmender Substratvorspannung  $U_S$ .

### Röntgendiffraktometrie

Die Untersuchung der  $\text{SiC}_x$ -Schichten mittels Röntgenbeugung ist schwierig. SiC besteht aus Elementen mit einer geringen Kernladungszahl ( $Z_{\text{Si}}=14$  und  $Z_{\text{C}}=6$ ) und ist daher ein schlechter Streuer für Röntgenstrahlen. Die Absorption der Röntgenstrahlung wird bestimmt durch den Massenabsorptionskoeffizienten. Nach dem Bragg-Pierce-Gesetz gilt folgende Abhängigkeit:

$$\mu_Z \sim Z^4 \cdot \lambda_{\text{Cu-K}\alpha}^3 \quad (4.1)$$

mit  $\mu_Z$  = Massenabsorptionskoeffizient  
 $Z$  = Kernladungszahl  
 $\lambda_{x\text{-ray}}$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}=0,154$  nm)

Die in der Bragg-Brentano-Anordnung aufgenommenen Röntgen-Spektren wiesen keine Linien auf, da die Kristallite statistisch orientiert waren und die Kristallitgröße zu klein war.

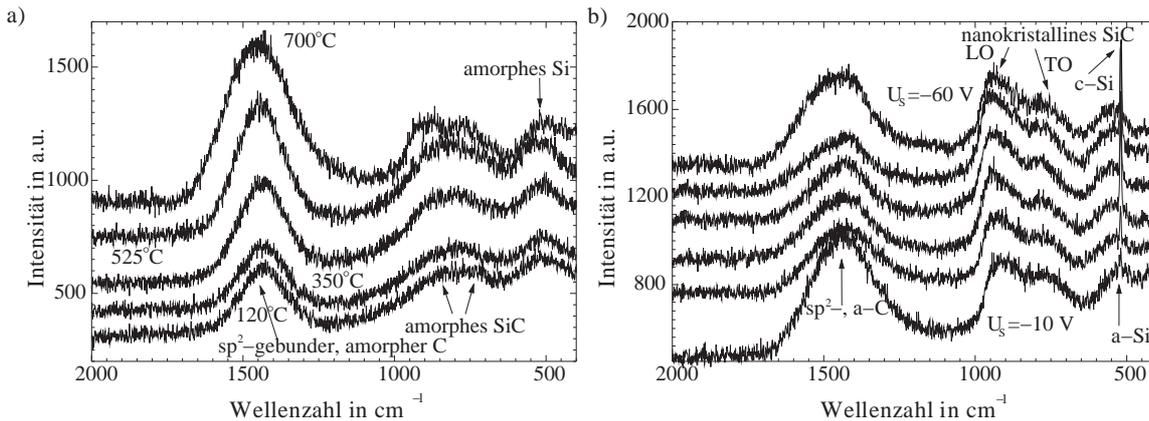
### Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren enthalten mehr interessante Informationen über die  $\text{SiC}_x$ -Schichten als die FTIR-Spektren. Sie können zur Identifizierung der Si-Si, Si-C und C-C-Bindungen herangezogen werden, während FTIR-Spektren im wesentlichen nur zur Bewertung der heteropolaren Bindungen genutzt werden können. Dadurch steht die chemische Zusammensetzung der Schichten im Zusammenhang mit der Intensität der Si-Si- und C-C-Banden [67, 116, 172].

Die SiC-Schichten, die bei geringen Substrattemperaturen aufgewachsen sind, zeigten breite Regionen wachsender reflektierter Intensität mit Maxima bei etwa  $1440\text{ cm}^{-1}$ ,  $820\text{ cm}^{-1}$  und  $480\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abb. 4.19a). Die Maxima können durch die Valenz-Vibrationen der C-C, Si-C und Si-Si-Bindungen in amorphen Materialien erklärt werden [57].

Das Raman-Signal bei  $480\text{ cm}^{-1}$ , das vom amorphen Silizium stammt, verschob sich mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  zu höheren Wellenzahlen. Das intensive Signal bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  gehört zu dem vorwiegend  $\text{sp}^2$ -gebundenen amorphen Kohlenstoff. Das breite Band, das etwa um  $820\text{ cm}^{-1}$  erscheint, ist typisch für amorphes SiC. Mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  wanderten die Signale des SiC ( $798\text{--}833\text{ cm}^{-1}$ ) und des amorphen Siliziums ( $481\text{--}517\text{ cm}^{-1}$ ) zu höheren Energien. Diese Linienverschiebung in den Raman-Spektren deuteten auf eine Änderungen der Bindungsverhältnisse hin.

Mit zunehmender Substratvorspannung  $U_S$  bei einer festen Substrattemperatur  $T_S$  von



**Abbildung 4.19:** Raman-Spektren der  $\text{SiC}_x$ -Schichten, (a)  $T_S=120\text{--}700^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ , (b)  $U_S=-60\text{--}0\text{ V}$ ,  $T=700^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $P=300\text{ W}$ .

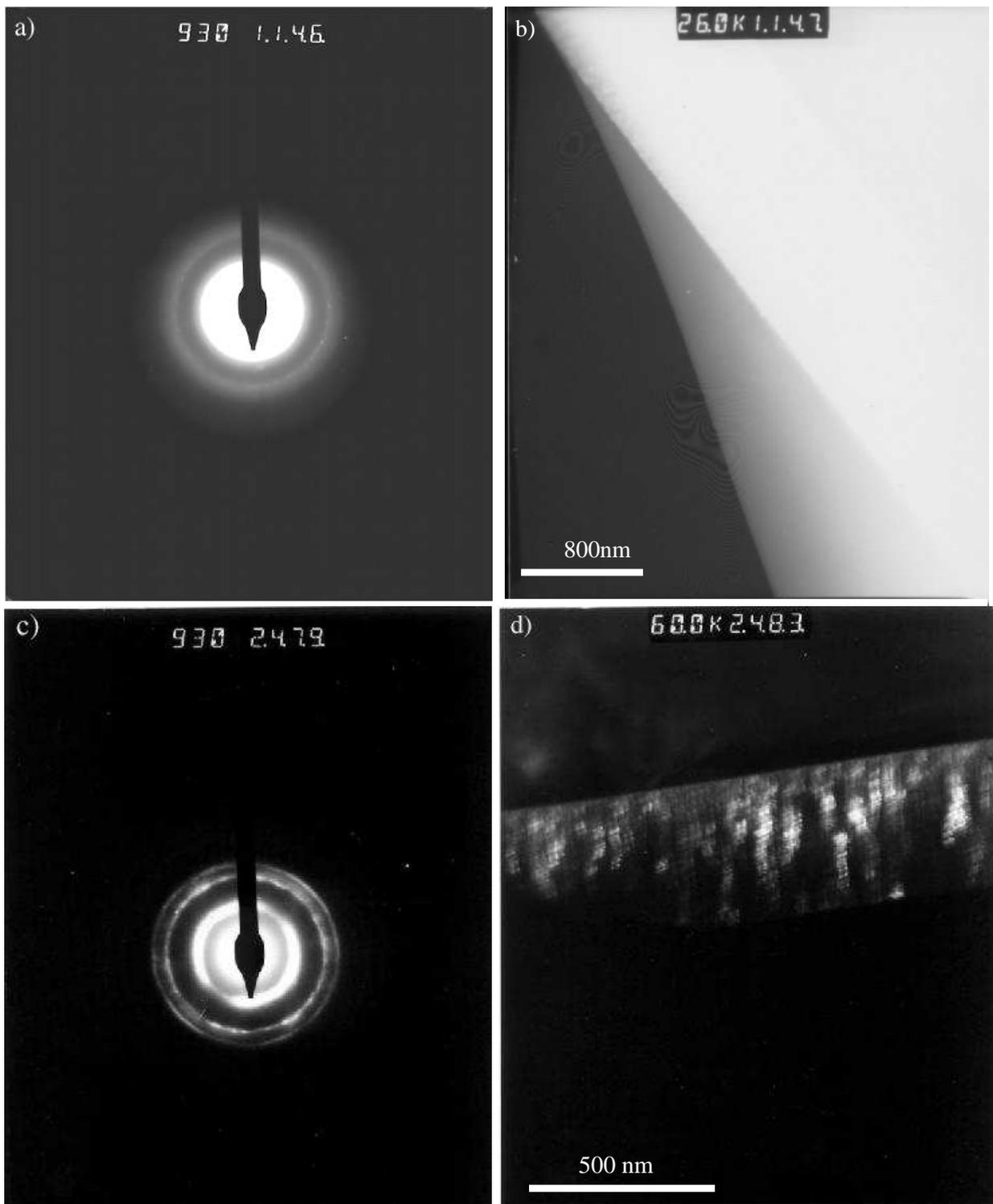
$700^\circ\text{C}$  konnte bei  $940\text{ cm}^{-1}$  das Erscheinen eines zweiten Maximums neben dem Signal um  $800\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Diese Raman-Signale können den LO- und TO-Phononen des nanokristallinen SiC zugeordnet werden. Das Verhältnis der Intensität des hauptsächlich  $\text{sp}^2$ -gebundenen Kohlenstoffs und des SiCs  $I(\text{C})/I(\text{SiC})$  nahm mit steigender Substratvorspannung  $U_S$  ab. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von über  $-50\text{ V}$  wurde das Verhältnis der Intensitäten  $I(\text{C})/I(\text{SiC})$  wieder größer. Diese Beobachtung stand im Zusammenhang mit einer zunehmenden, atomaren Konzentration des Kohlenstoffs, was konsistent mit den Ergebnissen der chemischen Analyse in Abb. 4.17b) war. Das scharfe Signal bei  $520\text{ cm}^{-1}$  stammte vom kristallinen Silizium-Substrat.

### Transmissionsmikroskopische Untersuchungen

Fast alle Siliziumcarbidschichten sind nicht nur röntgen- sondern auch elektronenamorph. SiC wird meist amorph abgeschieden, da die geringe Koordinationszahl sowie die gerichtete Bindung des SiC eine große Verschiebung der in statistischer Anordnung kondensierenden Atome benötigt, um kristalline Strukturen bilden zu können.

In der folgenden Abb. 4.20 ist jeweils eine Aufnahme des Elektronenbeugungsbildes (Abb. 4.20a) sowie des Dunkelfeldes (Abb. 4.20b) der bei  $T_S=700^\circ\text{C}$  abgeschiedenen SiC-Schicht und der mit einer zusätzlich angelegten Substratvorspannung von  $U_S=-60\text{ V}$  in Abb. 4.20c und 4.20d zusammengestellt.

Bei transmissionselektronenmikroskopischer Betrachtung unterschied sich die bei einer Substratvorspannung von  $U_S=-60\text{ V}$  ( $T_S=700^\circ\text{C}$ ) abgeschiedene Siliziumcarbidschicht von den anderen Schichten. Während die wenigen Beugungsringe der Siliziumcarbidschichten, die ohne Substratvorspannung bei  $T_S=700^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden, breit und diffus erschienen (vgl. Abb. 4.20b), wiesen die Ringe der bei einer Substratvorspannung von  $U_S=-60\text{ V}$  abgeschiedenen SiC-Schicht helle Reflexe auf (vgl. Abb. 4.20c). Die Tatsache,



**Abbildung 4.20:** Elektronenbeugungsbilder (a,c) und Dunkelfeldbilder (b,d) der SiC<sub>x</sub>-Schichten, (a,b)  $T_S=120-700^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $P=300\text{ W}$ , (c,d)  $U_S=-60-0\text{ V}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $P=300\text{ W}$ ;  $d_{\text{TS}}=17\text{ cm}$ .

dass in Abb. 4.20a nur wenige, breite Ringe zu sehen sind, deutet darauf hin, dass diese SiC-Schichten amorph war. Auch im Dunkelfeld-Mode waren keine Kristallite durch helle Reflexe in der Schicht zu erkennen.

Während im Hellfeld-Mode einer kristallinen Schicht die gesamte Schicht abgebildet wird, erscheinen im Dunkelfeld-Mode nur Kristallite mit einer bestimmten Orientierung, die dem ausgewählten Reflex auf dem Beugungsring entspricht, heller als die restliche Schicht. Dadurch können Aussagen über die Verteilung der Kristallite – vor allem auch bestimmter Orientierungen – getroffen werden. Bei untexturierten Schichten besteht das Beugungsbild aus konzentrischen Ringen, deren Radien umgekehrt proportional zu den entsprechenden Netzebenenabständen sind. Die helleren Reflexe in den Beugungsringen in Abb. 4.20c entstehen durch eine bestimmte Vorzugsrichtung der Netzebenen. Im Dunkelfeldbild in Abb. 4.20d ist zu erkennen, dass die Kristallite vom Substrat her aufwuchsen und hin zur Schichtoberfläche weniger wurden.

Die Netzebenenabstände  $d_n$  der SiC-Kristallite wurden aus den Radien der Beugungsrin-

gemessene $d_n$ -Werte	Netzebenen mit ähnlichen $d_n$ -Werten		relative Intensität
0,2680 nm	4H-SiC (100)	0,2669 nm	79%
0,2336 nm	4H-SiC (101)	0,2357 nm	100%
0,1410 nm	4H-SiC (106)	0,1418 nm	40%
0,1308 nm	4H-SiC (114)	0,1311 nm	35%
0,0985 nm	4H-SiC (122)	0,0986 nm	20%
0,0884 nm	4H-SiC (300)	0,0887 nm	20%

**Tabelle 4.3:** Vergleich der gemessenen  $d_n$ -Werte der  $SiC_x$ -Schicht mit  $d_n$ -Werten der Netzebenen aus [5],  $U_S = -60$  V,  $T_S = 700^\circ$  C,  $p_{Ar} = 0,2$  Pa,  $P = 300$  W,  $d_{TS} = 17$  cm.

ge (Abb. 4.20c) nach Gleichung (3.9) bestimmt und sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Aus der auf dem Negativ gemessenen Linienbreite  $\Delta x$  lässt sich die Korngröße wie folgt abschätzen:

$$S = \frac{\lambda}{2\Delta\vartheta} \quad (4.2)$$

mit  $S$  = Korngröße in nm

$\lambda$  = Wellenlänge des Elektronenstrahls (bei 300 keV:  $1,968 \cdot 10^{-3}$  nm)

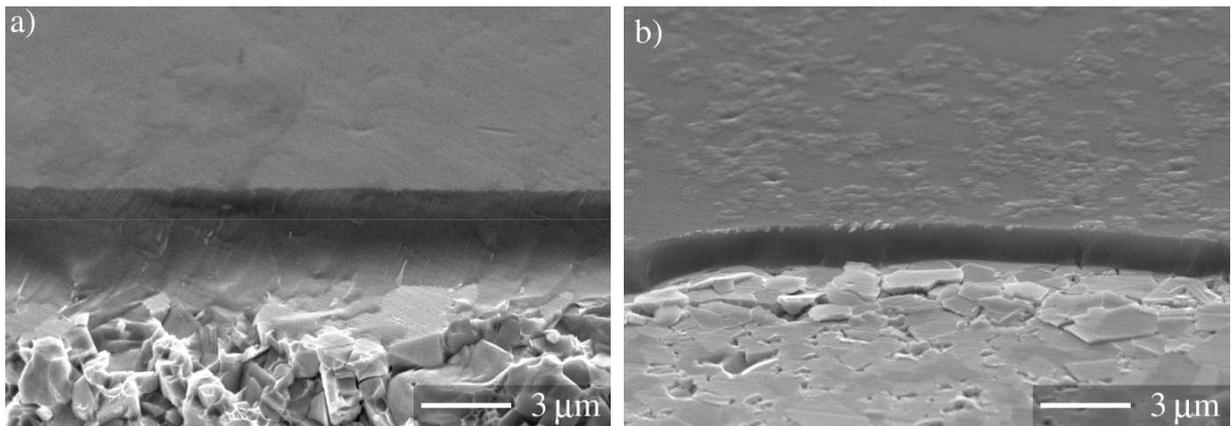
$\Delta\vartheta$  = Linienverbreiterung

wobei

$$\Delta\vartheta = \frac{\Delta x}{L} \quad (4.3)$$

mit  $\Delta x$  = im Film gemessene Breite in nm

$L$  = Kameralänge in nm (hier: 930 nm)



**Abbildung 4.21:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Bruchgefüges der SiC-Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$ , (a)  $T_S=120^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $P=300\text{ W}$ , (b)  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $P=300\text{ W}$ ;  $d_{\text{TS}}=17\text{ cm}$ ,  $d$ : Schichtdicke.

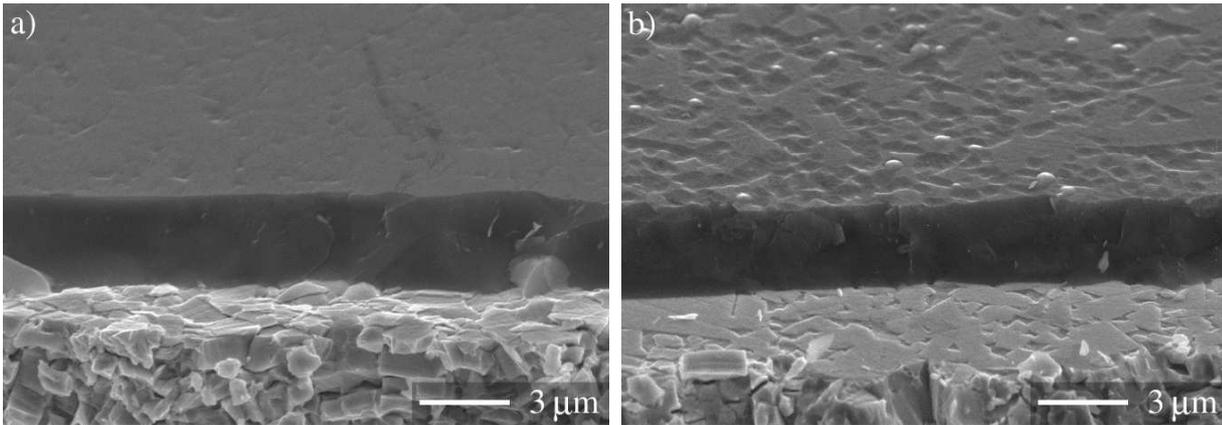
Das Ausmessen der Breite der Beugungsringe war ungenau, da sie von der Belichtungszeit verfälscht werden kann. Für SiC ergab sich so eine Kristallitgröße von 1,0–1,5 nm. Dies entspricht einer Ausdehnung von weniger als 10 Atomlagen und damit dem Übergang von amorph nach kristallin.

Durch Messung der stärksten, inneren Beugungsringe der amorphen SiC-Schichten können ebenfalls  $d_n$ -Werte berechnet werden. Sie wurden zu  $d_n=0,2615\text{ nm}$  und  $d_n=0,1525\text{ nm}$  bestimmt. Bei hexagonalem SiC sind dies je nach Modifikation unterschiedliche Ebenen mit  $d_n$ -Werten von 0,25–0,27 nm und relativen Intensitäten zwischen 60% und 100%.

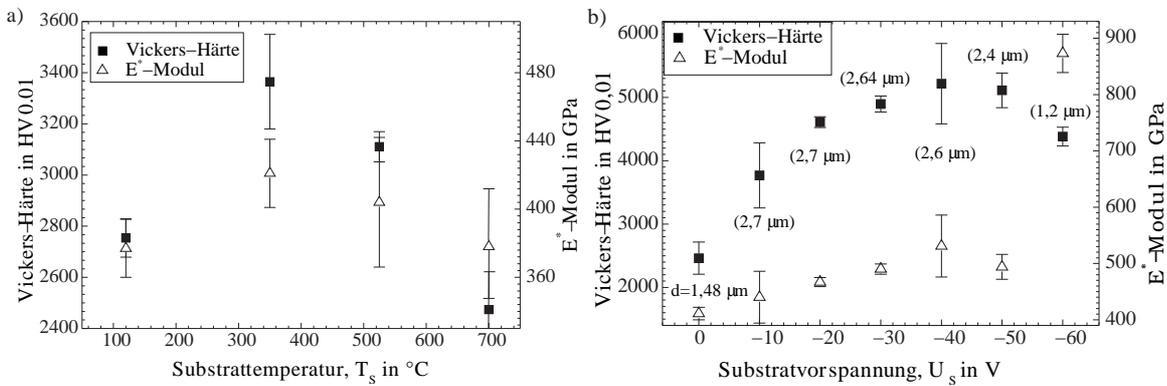
### Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 4.21 zeigt die mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommenen Bruch- und Oberflächen der ohne externe Heizung ( $T_S=120^\circ\text{C}$ ) (Abb. 4.21a) und einer Substrattemperatur  $T_S=700^\circ\text{C}$  (Abb. 4.21b) abgeschiedene SiC-Schicht. Beide Schichten zeigen ein dichtes Gefüge und glatte Bruchflächen. Während die bei  $T_S=120^\circ\text{C}$  abgeschiedene SiC-Schicht eine glatte Oberfläche zeigte, sind in Abb. 4.21b Strukturen auf der Oberfläche zu erkennen. Durch die Oberflächenbeschaffenheit der bei  $T_S=700^\circ\text{C}$  und  $U_S=0\text{ V}$  abgeschiedenen SiC-Schicht könnte eine zweiphasige Schicht vermutet werden und könnte die große Streuung der Härtewerte in Abb. 4.23 erklären.

Das Anlegen einer DC-Substratvorspannung  $U_S=-10\text{ V}$  (Abb. 4.22a)) bewirkte zunächst eine Verdichtung der aufwachsenden Schicht. An der Oberfläche dieser Schicht deutete sich die Oberflächentopographie des polierten Hartmetallsubstrates an, wie es bei den  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten in Abb. 4.6a,b beobachtet wurde. Schichten, die bei einer höheren Substratvorspannung hergestellt wurden, besaßen aber eine zunehmende Oberflächenrauheit (Abb. 4.22d). Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der  $\text{SiC}_x$ -Schichten



**Abbildung 4.22:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Bruchgefüges der  $\text{SiC}_x$ -Schichten in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$ , (a)  $U_S = -10 \text{ V}$  und (b)  $U_S = -40 \text{ V}$ ,  $T_S = 700^\circ \text{ C}$ ,  $p_{\text{Ar}} = 0.2 \text{ Pa}$ ;  $d_{\text{TS}} = 17 \text{ cm}$ .



**Abbildung 4.23:** Vickers-Härte und  $E^*$ -Modul der  $\text{SiC}_x$ -Schichten, (a)  $T_S = 120$ – $700^\circ \text{ C}$ ,  $P = 300 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}} = 0,2 \text{ Pa}$ ,  $d \approx 1,5 \mu\text{m}$ , (b)  $U_S = -60$ – $0 \text{ V}$ ,  $P = 300 \text{ W}$ ,  $T_S = 700^\circ \text{ C}$ ;  $d_{\text{TS}} = 17 \text{ cm}$ ,  $d$ : Schichtdicke.

für  $U_S > -40 \text{ V}$  konnten aufgrund der Delamination der Schichten nicht durchgeführt werden.

### 4.1.2.3 Schichteigenschaften

#### Mikrohärte und reduzierter Elastizitätsmodul

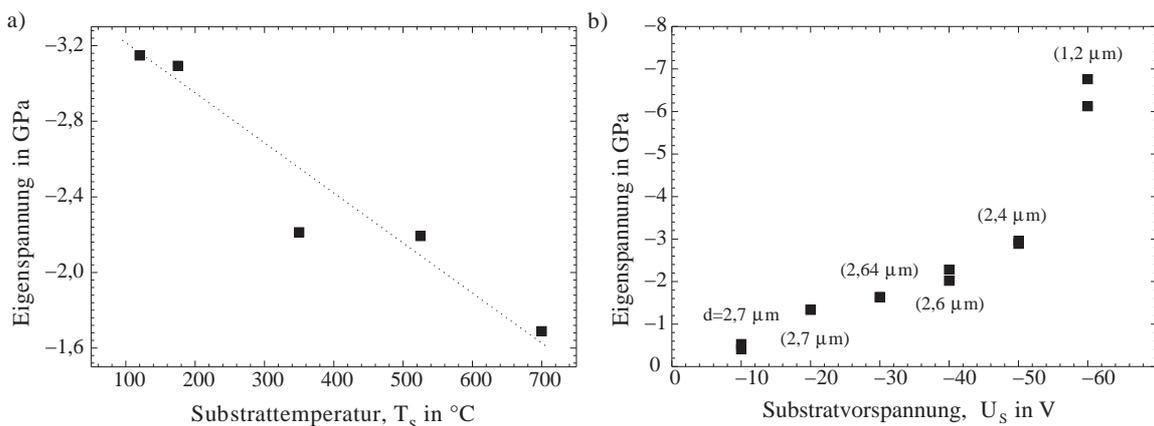
Aus den Mikrohärtemessungen mittels Mikroindenter wurden zwei Kennwerte zur Charakterisierung der Schichteigenschaft gewonnen, die Vickers-Härte und der reduzierte Elastizitätsmodul  $E^* = E / (1 - \nu^2)$ . Abbildung 4.23 zeigt das Verhalten der Mikrohärte HV und des reduzierten Elastizitätsmoduls  $E^*$  in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$  und der Substratvorspannung  $U_S$ . Die Vickers-Härte der  $\text{SiC}$ -Schichten stieg zunächst mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  bis auf einen maximalen Wert von 3400 HV0,01 und nahm ab einer Substrattemperatur  $T_S$  von  $350^\circ \text{ C}$  wieder ab. Bei der höchsten Substrattemperatur

$T_S$  von  $700^\circ\text{C}$  betrug die Vickers-Härte HV noch 2400 HV0,01. Mit der Substratvorspannung  $U_S$  bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von  $700^\circ\text{C}$  stieg die Vickers-Härte von 2500 HV0,01 auf 5200 HV0,01 bei  $U_S=-40$  V und fiel für  $U_S>-40$  V auf 4600 HV0,01 bei  $U_S=-60$  V. Die Kurve des reduzierten Elastizitätsmoduls  $E^*$  ähnelt der Vickers-Härte. Der Härteanstieg kann mit der Erhöhung der Dichte (Abb. 4.25b) bzw. der Änderung der Bindungsverhältnisse (Abb. 4.19b) und der Druckeigenspannung der Schicht erklärt werden (Abb. 4.24b).

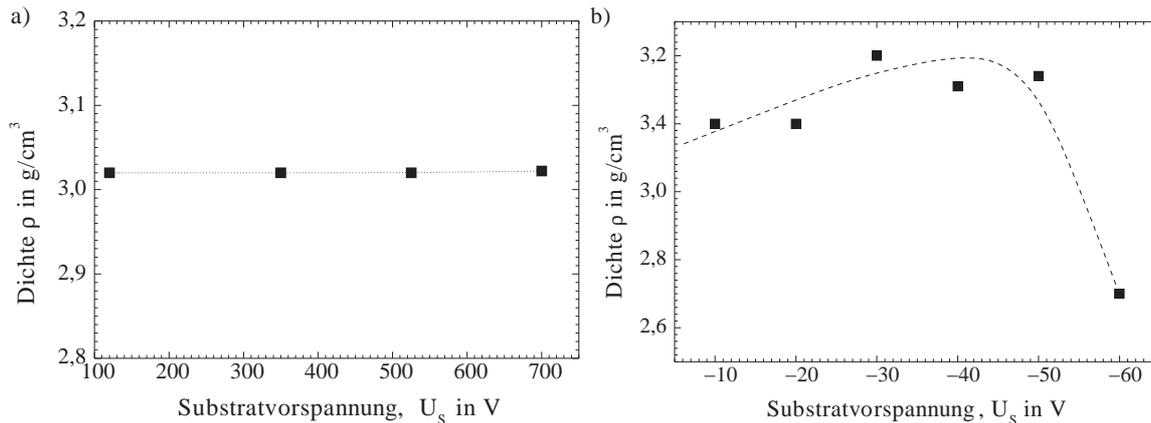
Die Härtezunahme verläuft bis zu einer Substratvorspannung von  $U_S=-40$  V parallel zur Eigenspannung. Gleichzeitig war ein Anstieg der atomaren Konzentration des Kohlenstoffs (vgl. Abb. 4.17) beobachtet worden.

### Eigenspannungen

In Abb. 4.24 ist die Druckeigenspannung der  $\text{SiC}_x$ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$  und der Substratvorspannung  $U_S$  dargestellt. Mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  nehmen die Druckeigenspannungen der SiC-Schichten um mehr als die Hälfte von  $-3,2$  GPa auf  $1,7$  GPa ab. Die Druckeigenspannungen in den Schichten nahmen mit höherer Substratvorspannung  $U_S$  von  $-0,5$  GPa auf  $-6,5$  GPa zu. Die Zunahme der Eigenspannungen ist auf die Verdichtung der aufwachsenden Schicht aufgrund des Ionenbeschusses und der Verspannung durch vermehrten Einbau von Argon in die Schichten zurückzuführen.



**Abbildung 4.24:** Eigenspannung der  $\text{SiC}_x$ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur und der Substratvorspannung, (a)  $T_S=120-700^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W,  $p_{\text{Ar}}=0,2$  Pa,  $d \approx 1,5 \mu\text{m}$ , (b)  $U_S=-60-0$  V,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W,  $p_{\text{Ar}}=0,2$  Pa;  $d_{TS}=17$  cm,  $d$ : Schichtdicke.



**Abbildung 4.25:** Dichte der  $\text{SiC}_x$ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur und der Substratvorspannung, (a)  $T_S=120\text{--}700^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ , (b)  $U_S=-60\text{--}0\text{ V}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ;  $d_{\text{TS}}=17\text{ cm}$ .

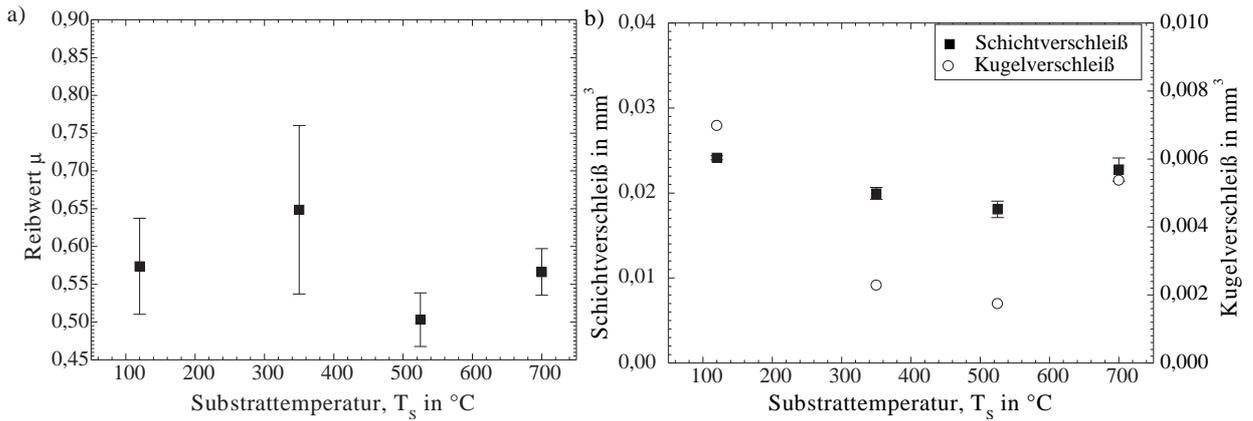
## Dichte

Abbildung 4.25 zeigt den Verlauf der Dichte mit zunehmender Substrattemperatur  $T_S$  und Substratvorspannung  $U_S$ . Die Substrattemperatur  $T_S$  zeigte keinen wesentlichen Effekt auf die Dichte der SiC-Schichten. Dagegen nahm die Dichte mit steigender Substratvorspannung  $U_S$  bis zu einem Wert  $U_S=-40\text{ V}$  zu und war für höhere Substratvorspannung  $U_S$  rückläufig und ging bis auf einen Wert von  $2,7\text{ g/cm}^3$  ( $U_S=-60\text{ V}$ ) zurück. Ursache ist der bekannte Effekt, dass mit steigender Substratvorspannung  $U_S$  erst durch Ionenbeschuss eine Verdichtung des Materials stattfindet und ab einer bestimmten Substratvorspannung das Gefüge poröser wird und somit die Dichte wieder zurückgeht. Ein weiterer Grund ist die in den chemischen Analysen gezeigte Zunahme des Kohlenstoffgehalts in den Schichten, der die Dichte ( $\rho_{\text{a-C}}=2,25\text{ g/cm}^3$ ) erheblich senkt. Die Dichte der  $\text{SiC}_x$ -Schichten liegt somit im Bereich des kristallinen Kompaktmaterials, dessen theoretische Dichte bei  $\rho=3,2\text{ g/cm}^3$  liegt.

### 4.1.2.4 Schichtverhalten

#### Verhalten unter tribologischer Beanspruchung

In Abbildung 4.26 ist der über eine Strecke von 1 km überglittenen Weges gemessene Reibwert  $\mu$ , der bei unterschiedlicher Substrattemperatur  $T_S$  abgeschiedenen SiC-Schichten gegenüber 100Cr6 als Gegenkörper für eine Last  $F_N$  von 10 N aufgetragen. Die Raumtemperatur RT und die relative Luftfeuchtigkeit  $rF$  sind in Tab. 4.4 angegeben. Die stark schwankende Luftfeuchtigkeit erschwert die Interpretation der Ergebnisse. Diese Untersuchungen können aus diesem Grund nur einen Richtwert für das tribologische Verhalten der untersuchten Schichten liefern, da die Luftfeuchtigkeit das tribologische Verhalten beeinflussen kann.



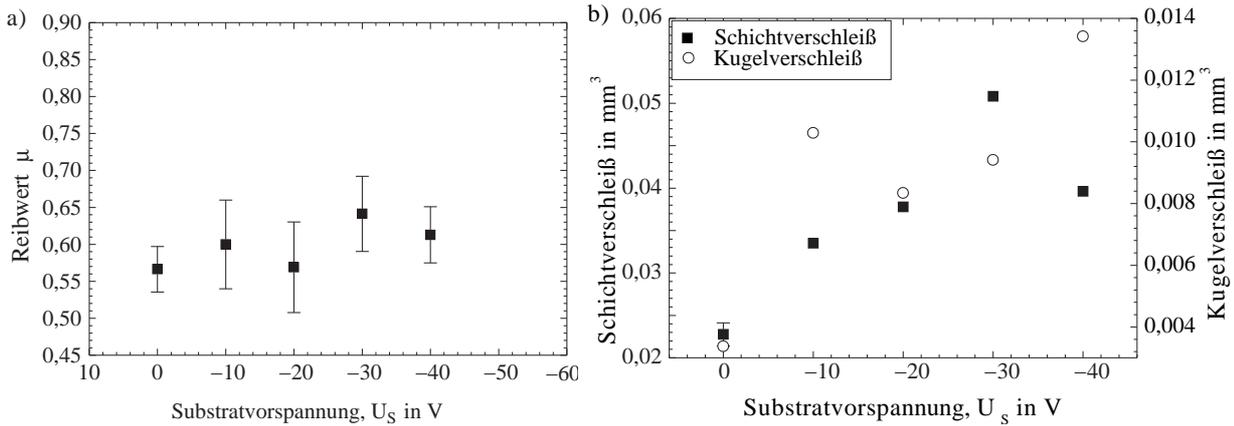
**Abbildung 4.26:** Reibwert, Schicht- und Kugelverschleiß der SiC-Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur,  $T_S=120\text{--}700^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $d_{\text{TS}}=17\text{ cm}$ .

Mit zunehmender Substrattemperatur  $T_S$  stieg der Reibwert von  $\mu=0,56$  bei  $T_S=120^{\circ}\text{C}$  auf  $\mu=0,65$  bei  $T_S=350^{\circ}\text{C}$ . Wurde die Substrattemperatur  $T_S$  weiter erhöht, so sank der Reibwert auf  $\mu=0,5$  bei  $T_S=525^{\circ}$ , wobei der Reibwert bei  $T_S=700^{\circ}\text{C}$  wieder etwas höher lag. Somit wies die SiC-Schicht mit der höchsten Vickers-Härte auch gleichzeitig den höchsten Reibwert  $\mu$  auf.

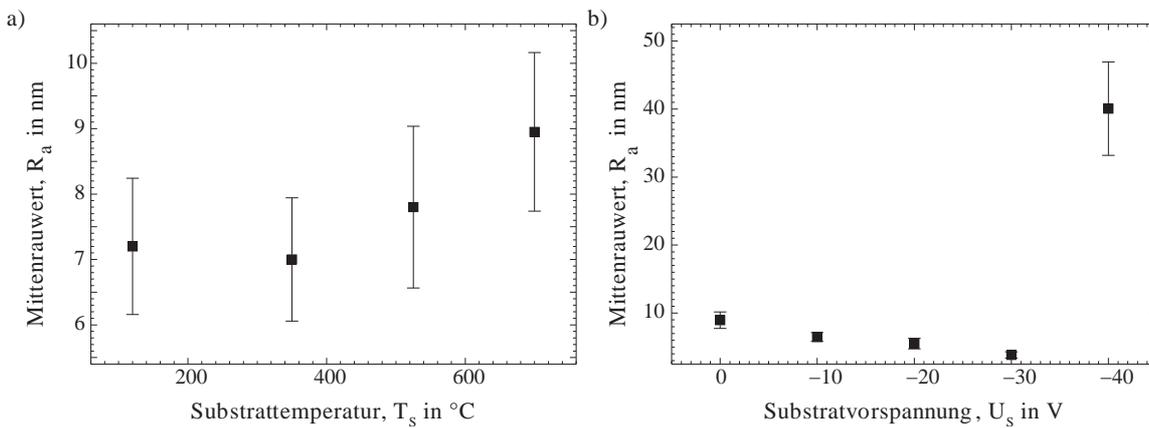
SiC<sub>x</sub>-Schichten, die bei einer Substratvorspannung von  $U_S > -40\text{ V}$  abgeschieden wurden, hafteten nicht dauerhaft auf den Hartmetallsubstraten, so dass eine tribologische Untersuchung an diesen Schichten nicht möglich war. Der Reibwert  $\mu$  und das Verhalten unter tribologischer Beanspruchung der Schichten für  $U_S \leq -40\text{ V}$  ( $T_S=700^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,

	rel. Luftfeuchtigkeit	Raumtemperatur
Substrattemperatur		
120 $^{\circ}\text{C}$	51%	21 $^{\circ}\text{C}$
350 $^{\circ}\text{C}$	31%	21 $^{\circ}\text{C}$
525 $^{\circ}\text{C}$	42%	21 $^{\circ}\text{C}$
700 $^{\circ}\text{C}$	43%	21 $^{\circ}\text{C}$
Substratvorspannung		
10 V	47%	21 $^{\circ}\text{C}$
20 V	33%	21 $^{\circ}\text{C}$
30 V	49%	21 $^{\circ}\text{C}$
40 V	47%	21 $^{\circ}\text{C}$

**Tabelle 4.4:** Relative Luftfeuchtigkeit und Raumtemperatur während der tribologischen Untersuchungen an den SiC<sub>x</sub>-Schichten.



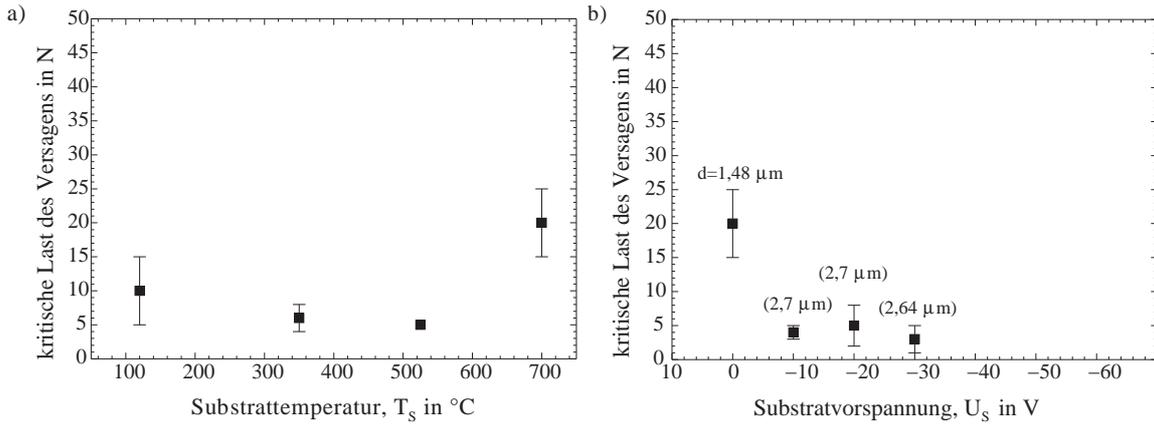
**Abbildung 4.27:** Reibwert, Schicht- und Kugelverschleiß der  $\text{SiC}_x$ -Schichten in Abhängigkeit der Substratvorspannung,  $U_S = -60 - 0$  V,  $p_{\text{Ar}} = 0,2$  Pa,  $T_S = 700^\circ\text{C}$ ,  $P = 300$  W,  $d_{\text{TS}} = 17$  cm.



**Abbildung 4.28:** Mittenrauwert der  $\text{SiC}_x$ -Schichten, (a)  $T_S = 120 - 700^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}} = 0,2$  Pa,  $P = 300$  W, (b)  $U_S = -60 - 0$  V,  $T_S = 700^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}} = 0,2$  Pa;  $d_{\text{TS}} = 17$  cm.

$P = 300$  W) sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Es konnte mit zunehmender Substratvorspannung bis  $U_S = -40$  V ein Anstieg sowohl des Schichtverschleißes als auch des Verschleißes an 100Cr6 als Gegenkörper beobachtet werden. Gleichzeitig war ein geringfügiger Anstieg des Reibwertes zu finden.

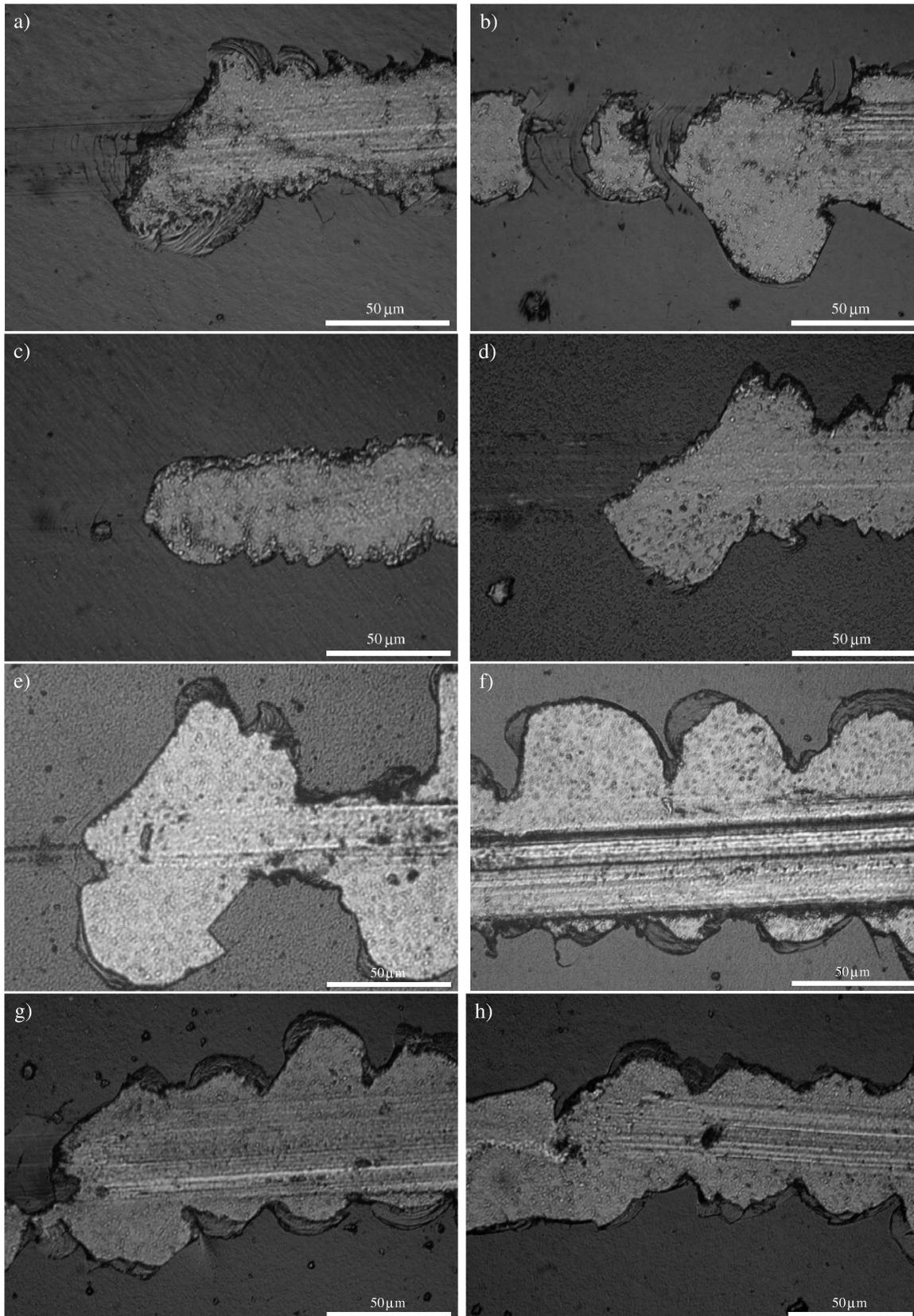
Der arithmetische Mittenrauwert der  $\text{SiC}_x$ -Schichten ist in Abb. 4.28 dargestellt. Er stieg mit der Substrattemperatur  $T_S$ . Die höhere Energie der Ionen bei Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  verminderte zunächst die Oberflächenrauheit. Eine zu hohe Substratvorspannung  $U_S$  verursachte wiederum eine starke Zunahme des arithmetischen Mittenrauwertes  $R_a$ .



**Abbildung 4.29:** Kritische Last des Versagens der  $\text{SiC}_x$ -Schichten, (a)  $T_S=120\text{--}700^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $d\approx 1,5\ \mu\text{m}$ , (b)  $U_S=-60\text{--}0\text{ V}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ;  $d_{TS}=17\text{ cm}$ ,  $d$ : Schichtdicke.

### Verhalten des Schicht-Substratverbundes

Die Substrattemperatur  $T_S$  zeigte einen signifikanten Einfluss auf die im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens der  $\text{SiC}$ -Schichten.  $\text{SiC}$ -Schichten, die bei Substrattemperaturen  $T_S < 700^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden, zeigten eine geringe im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens von unter 10 N. Die im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens konnte durch eine Erhöhung der Substrattemperatur auf  $T_S=700^\circ\text{C}$  auf 30 N erhöht werden.  $\text{SiC}$ -Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen  $T_S$  zeigten überwiegend Grenzflächenversagen (adhäsives Versagen), d.h. die Festigkeit der Schicht war höher als die Festigkeit an den Bindungen an der Grenzfläche Schicht-Substrat (s. Abb. 4.30). Erkennbar war diese Versagensform an den flächigen Abplatzungen entlang der Ritzspur. Die Substratvorspannung  $U_S$  wirkte sich negativ auf die kritische Last des Versagens aus, so dass die bei Substratvorspannungen von  $U_S \geq -50\text{ V}$  abgeschiedenen  $\text{SiC}_x$ -Schichten nicht dauerhaft auf den Substraten hafteten. Dieser Effekt lässt sich durch die wachsende Eigenspannung erklären. Bei  $U_S=-60\text{ V}$  lösten sich die  $\text{SiC}_x$ -Schichten unmittelbar nach der Beschichtung von den Hartmetallsubstraten, so dass eine Bestimmung der kritischen Last des Versagens nicht möglich war. Die Betrachtung der Schicht unter dem Lichtmikroskop zeigte die vollständige Delamination der Schicht von dem Hartmetallsubstrat. Die Schicht lag in einzelnen Schuppen, die durch die Eigenspannung in sich gekrümmt waren, auf der Substratoberfläche. Zusätzlich konnte eine partielle Delamination auf den Siliziumsubstraten festgestellt werden; dabei trat das Versagen nicht an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht auf, sondern im Silizium. Das Silizium wurde entlang der senkrecht aufeinanderstehenden (001)- und (010)-Gitterebenen zerstört. Das bedeutet, dass die Schichthaftung die Scherfestigkeit des Siliziumeinkristalls überstieg und die Schicht sich aufgrund der hohen Eigenspannung vom Hartmetall löste.



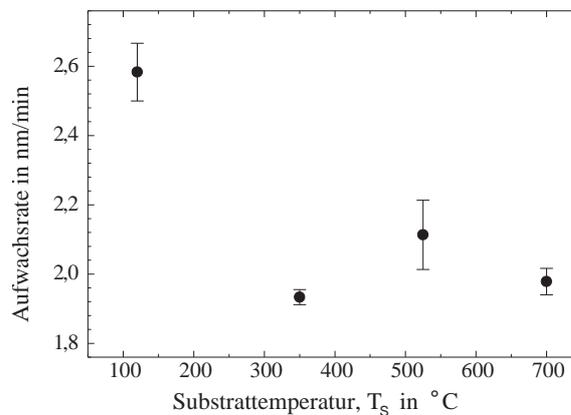
**Abbildung 4.30:** Lichtmikroskopische Aufnahmen des Grenzflächenversagens der SiC<sub>x</sub>-Schichten, (a)  $T_S=120^\circ\text{C}$ , (b)  $T_S=325^\circ\text{C}$ , (c)  $T_S=525^\circ\text{C}$ , (d)  $T_S=700^\circ\text{C}$ , (e)  $U_S=-10\text{ V}$ , (f)  $U_S=-20\text{ V}$ , (g)  $U_S=-30\text{ V}$ , (h)  $U_S=-40\text{ V}$ ,  $p_{Ar}=0,2\text{ Pa}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ;  $d_{TS}=17\text{ cm}$ .

### 4.1.3 Borcarbid-Einlagenschichten

Die  $B_{4-x}C$ -Schichten wurden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen  $T_S=120-700^\circ\text{C}$  nicht-reaktiv bei einem Argon-Gasdruck  $p_{Ar}=0,2\text{ Pa}$  (48 sccm) und einer Targetleistung von  $P=300\text{ W}$  abgeschieden.

#### 4.1.3.1 Aufwachsrate

Die Aufwachsrate der  $B_{4-x}C$ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$  ist in Abb. 4.31 dargestellt. Die Aufwachsrate nahm bei einer Substrattemperatur von  $T_S=120^\circ\text{C}$



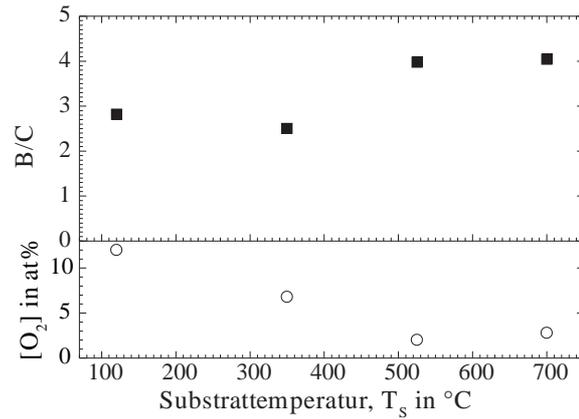
**Abbildung 4.31:** Aufwachsrate der  $B_{4-x}C$ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur ( $T_S=120-700^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{Ar}=0,2\text{ Pa}$ ,  $d_{TS}=17\text{ cm}$ ).

von  $2,6\text{ nm/min}$  bei  $T_S=350^\circ\text{C}$  um ca. 30% auf  $1,8\text{ nm/min}$  ab. Bei weiter steigenden Substrattemperaturen stieg die Aufwachsrate zunächst wieder geringfügig auf  $2,1\text{ nm/min}$  an und fiel anschließend bei einer Substrattemperatur von  $T_S=700^\circ\text{C}$  auf rund  $2\text{ nm/min}$  ab.

#### 4.1.3.2 Schichtkonstitution

##### Augerelektrospektroskopie

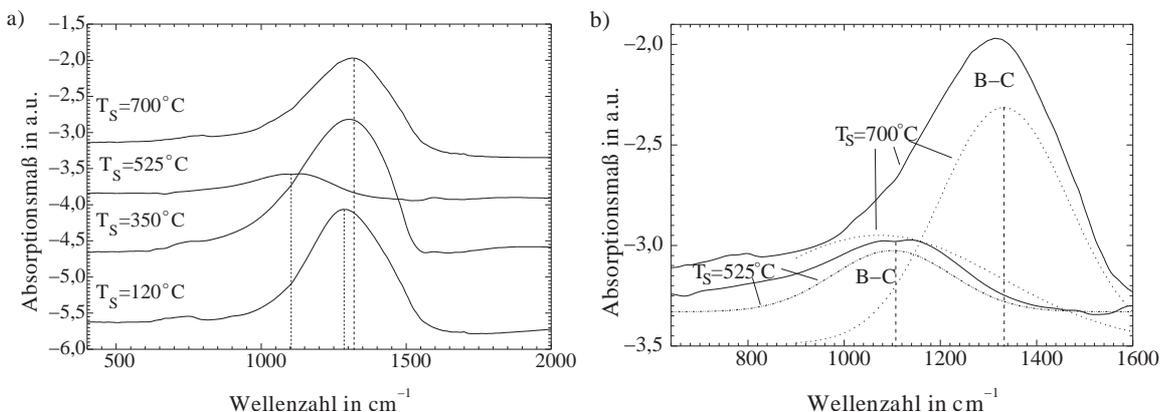
Die chemische Zusammensetzung der  $B_{4-x}C$ -Schichten änderte sich mit der Substrattemperatur  $T_S$ . Abbildung 4.32 zeigt das Verhältnis der atomaren Konzentration B/C im oberen Teil und die atomare Sauerstoffkonzentration im unteren Teil des Diagramms bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Bei niedrigen Substrattemperaturen  $T_S$  wiesen die  $B_{4-x}C$ -Schichten ein Bor-Defizit auf. Erst ab einer Substrattemperatur  $T_S$  oberhalb von  $350^\circ\text{C}$  besaßen die Schichten eine stöchiometrische Zusammensetzung. Auffällig sind die hohen Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen ( $[\text{N}]=15-18\text{ at\%}$ ,  $[\text{O}]=7-12\text{ at\%}$ ) bei den bei  $T_S=120^\circ\text{C}$  und  $T_S=350^\circ\text{C}$  abgeschiedenen  $B_{4-x}C$ -Schichten.



**Abbildung 4.32:** Chemische Zusammensetzung der  $\text{B}_{4-x}\text{C}$ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur,  $T_S=120\text{--}700^{\circ}\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}}=17\text{ cm}$ .

### Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie

In Abb. 4.33 sind die FTIR-Spektren der bei unterschiedlicher Substrattemperatur  $T_S$  abgeschiedenen  $\text{B}_{4-x}\text{C}$ -Schichten dargestellt. Die einzelnen Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal gegeneinander verschoben. Es wurden zwei Absorptionsbanden in den FTIR-Spektren gefunden, die sich bei einer Wellenzahl von  $1080\text{ cm}^{-1}$  und  $1280\text{ cm}^{-1}$  befanden. Die charakteristische Absorptionsbande des  $\text{B}_{4-x}\text{C}$  liegt bei  $1280\text{ cm}^{-1}$  [26, 64]. Pascual et al. [129] geben allerdings diese Absorptionsbande als charakteristisch für kohlenstoffreiches Borcarbid an, was sich mit den hier gefundenen Ergebnissen teilweise deckte. Die bei Substrattemperaturen von  $T_S=120\text{--}350^{\circ}\text{C}$  abgeschiedenen  $\text{B}_{4-x}\text{C}$ -Schichten zeigten einen Kohlenstoffüberschuss, die bei einer Substrattemperatur  $T_S=700^{\circ}\text{C}$  jedoch nicht, obwohl sie bei der gleichen Wellenzahl eine Absorptionsbande besaßen. Die Absorptionsbande bei  $1280\text{ cm}^{-1}$  verschob sich zudem mit höherer Substrattemperatur  $T_S$  zu

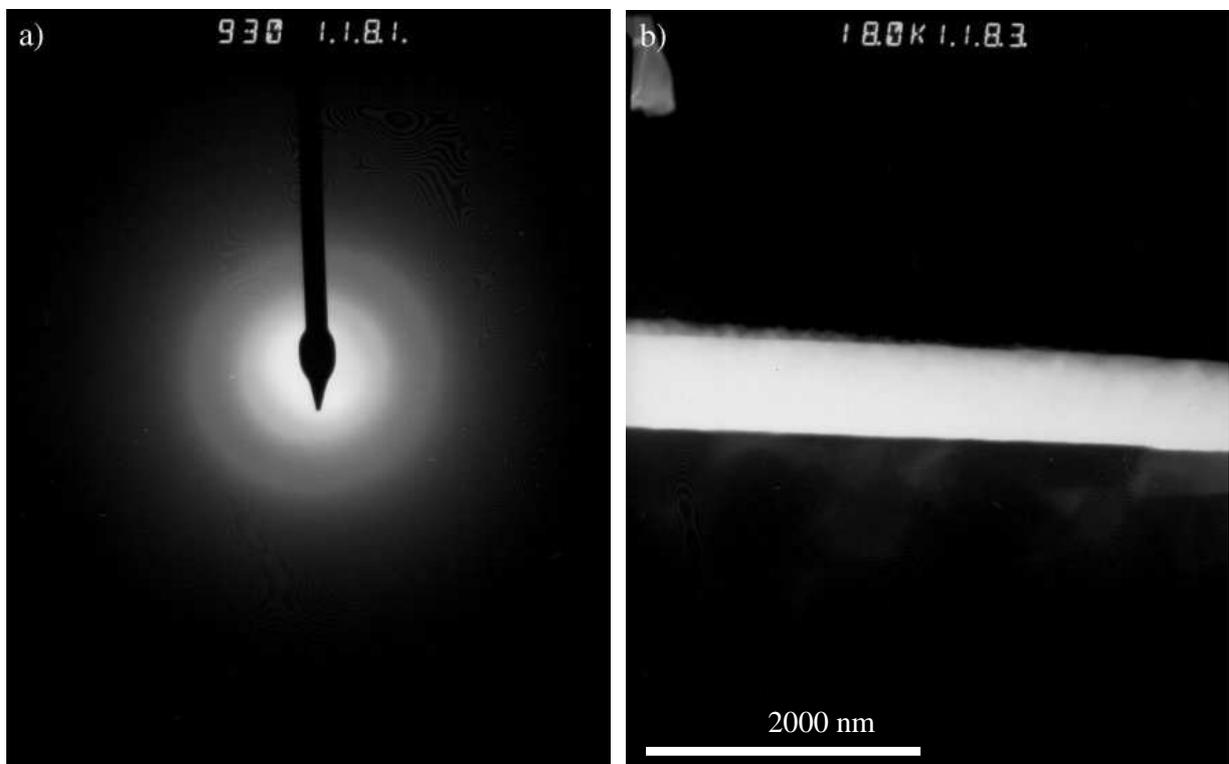


**Abbildung 4.33:** FTIR-Spektren der  $\text{B}_{4-x}\text{C}$ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur, (a)  $T_S=120\text{--}700^{\circ}\text{C}$ , (b) gaußförmige Entfaltung der Absorptionsbanden für  $T_S=120^{\circ}\text{C}$  und  $T_S=525^{\circ}\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}}=17\text{ cm}$ .

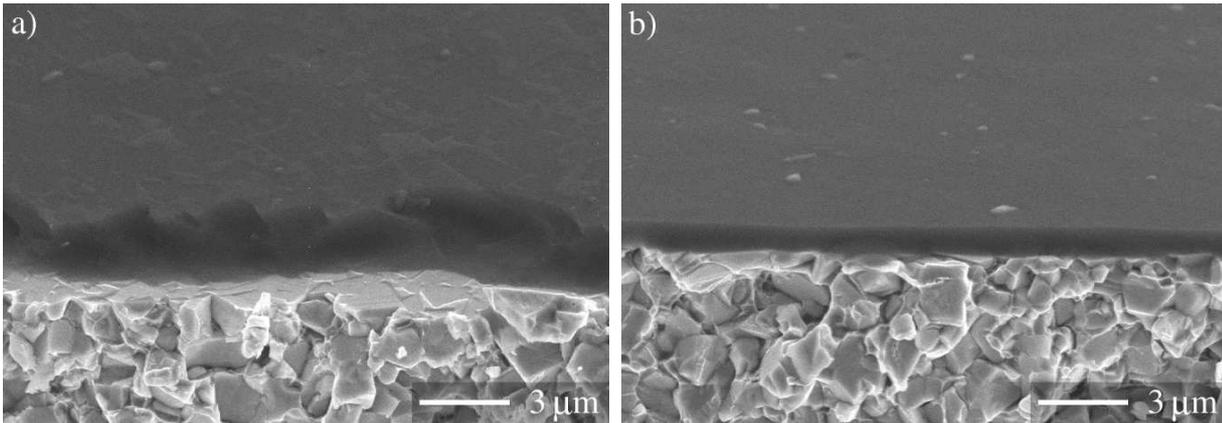
höheren Frequenzen. Diese Frequenzverschiebung wird in der Literatur mit einer Abnahme der Borkonzentration gedeutet [99]. Bei den hier untersuchten Schichten wurde allerdings das Gegenteil beobachtet. Es wird vermutet, dass die Absorptionsbande bei  $T_S=525^\circ\text{C}$  durch die höhere Kohlenstoffkonzentration bei einer zu geringen Substrattemperatur  $T_S$  entstand, so dass ein Teil des Kohlenstoffs als Verunreinigung und nicht als Teil des Borcarbidgitters vorlag [150]. Mit steigender Substrattemperatur konnte der überschüssige Kohlenstoff aufgrund seiner höheren Energie leichter in das Borgitter eingebaut werden, und es wurde die dominierende Absorptionsbande des Borcarbids gefunden.

### Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

In Abb. 4.34 sind exemplarisch die Aufnahmen des Beugungs- und des Dunkelfeld-Modes der bei einer Substrattemperatur  $T_S=700^\circ\text{C}$  abgeschiedenen  $\text{B}_4\text{C}$ -Schicht abgebildet. Die Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigten deutlich, dass die  $\text{B}_{4-x}\text{C}$ -Schichten amorph waren. Selbst die Beugungsringe der bei der maximalen Substrattemperatur  $T_S=700^\circ\text{C}$  abgeschiedenen  $\text{B}_{4-x}\text{C}$ -Schicht (Abb. 4.34a) erschienen breit und diffus. Auch die Dunkelfeld-Aufnahmen ergaben keinen Hinweis auf kristalline Strukturen in der betrachteten  $\text{B}_{4-x}\text{C}$ -Schicht.



**Abbildung 4.34:** Elektronenbeugungsbild (a) und Dunkelfeldbild (b) einer  $\text{B}_{4-x}\text{C}$ -Schicht ( $p_{\text{Ar}}=0.2\text{ Pa}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ).



**Abbildung 4.35:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Bruchgefüges der  $B_{4-x}C$ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$ , (a)  $T_S=120^\circ C$ ,  $p_{Ar}=0,2 Pa$ ,  $P=300 W$ , (b)  $T_S=700^\circ C$ ,  $p_{Ar}=0,2 Pa$ ,  $P=300 W$ ;  $d_{TS}=17 cm$ .

## Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 4.35 der Bruchfläche der bei Substrattemperaturen  $T_S=120^\circ C$  und  $T_S=700^\circ C$  abgeschiedenen  $B_{4-x}C$ -Schichten zeigen ein dichtes Gefüge. Die Bruchfläche der bei  $T_S=120^\circ C$  abgeschiedenen  $B_{4-x}C$ -Schicht ist unregelmäßig und die Oberfläche ist rau. Im Gegensatz hierzu zeigt Abb. 4.35b eine sowohl glatte Schichtoberfläche als auch Bruchfläche der bei  $T_S=700^\circ C$  abgeschiedenen  $B_{4-x}C$ -Schicht.

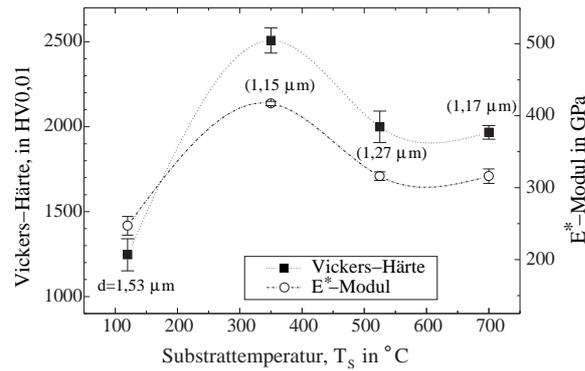
### 4.1.3.3 Schichteigenschaften

#### Mikrohärte und reduzierter Elastizitätsmodul

Abbildung 4.36 zeigt die Vickers-Härte und den reduzierten Elastizitätsmodul  $E^*$  der  $B_{4-x}C$ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Durch die geringe Aufwachsrate in Kombination mit einer Beschichtungszeit von zehn Stunden lag die Schichtdicke der  $B_{4-x}C$ -Schichten zwischen  $1,56 \mu m$  und  $1,14 \mu m$ , so dass die Eindringtiefe des Indenters bis zu 50% der Schichtdicke betrug. Bei diesen geringen Schichtdicken ist der Einfluss der Härte des Hartmetallsubstrates (1665 HV0,01) nicht vernachlässigbar.

Die niedrigste Härte wurde bei der ohne externe Heizung abgeschiedenen  $B_4C$ -Schicht gemessen und war mit einem Wert von etwa 1200 HV0,01 geringer als die Härte des Hartmetallsubstrates (1665 HV0,01). Die bei einer Substrattemperatur  $T_S=350^\circ C$  abgeschiedene  $B_{4-x}C$ -Schicht zeigte die höchste Vickers-Härte von 2500 HV0,01. Zu höheren Substrattemperaturen hin nahm die Vickers-Härte bis auf 1970 HV0,01 ab.

Der Verlauf des reduzierten Elastizitätsmoduls  $E^*$  in Abb. 4.36 mit der Substrattemperatur  $T_S$  entspricht dem der Vickers-Härte. Die Werte des  $E^*$ -Moduls bewegten sich in

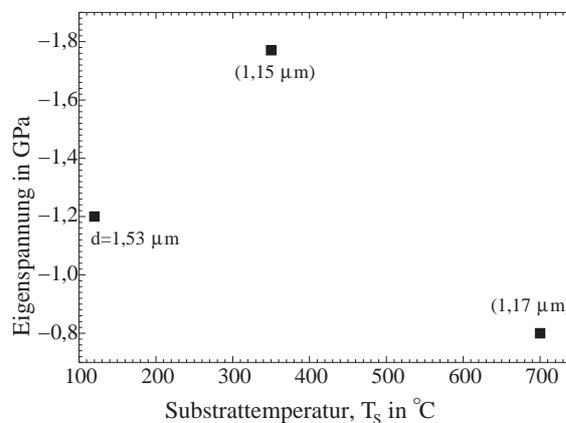


**Abbildung 4.36:** Vickers-Härte und reduzierter Elastizitätsmodul  $E^*$  der  $B_{4-x}C$ -Schichten,  $T_S=120\text{--}700^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}}=17\text{ cm}$ ,  $d$ : Schichtdicke.

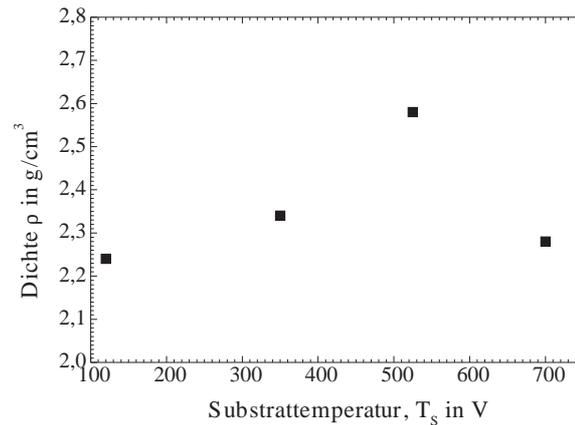
einem Bereich von 200 GPa bis 500 GPa. Der gemessene reduzierte Elastizitätsmodul  $E^*$  stimmte demnach mit den in der Literatur angegebenen Werten [52].

### Eigenspannung

Die Eigenspannung der  $B_{4-x}C$ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur, die in Abb. 4.37 dargestellt ist, nahm zunächst wie die Vickers-Härte und der reduzierte Elastizitätsmodul  $E^*$  (vgl. Abb. 4.36) von  $T_S=120^\circ\text{C}$  auf  $T_S=350^\circ\text{C}$  von einer geringen Druckeigenspannung von  $-0,5\text{ GPa}$  auf  $-1,8\text{ GPa}$  zu. Eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur führte bei  $T_S=700^\circ\text{C}$  zu einem Abfall der Eigenspannung auf  $-0,8\text{ GPa}$ . Damit zeigten die  $B_{4-x}C$ -Schichten, die bei  $T_S=350^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden, die höchste Vickers-Härte, die höchste Druckeigenspannung und die geringste Aufwachsrate.



**Abbildung 4.37:** Eigenspannung der  $B_{4-x}C$ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperaturen,  $T_S=120^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}}=17\text{ cm}$ ,  $d$ : Schichtdicke.



**Abbildung 4.38:** Dichte der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschiedenen  $B_{4-x}C$ -Schichten,  $T_S=120\text{--}700^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}}=17\text{ cm}$ .

## Dichte

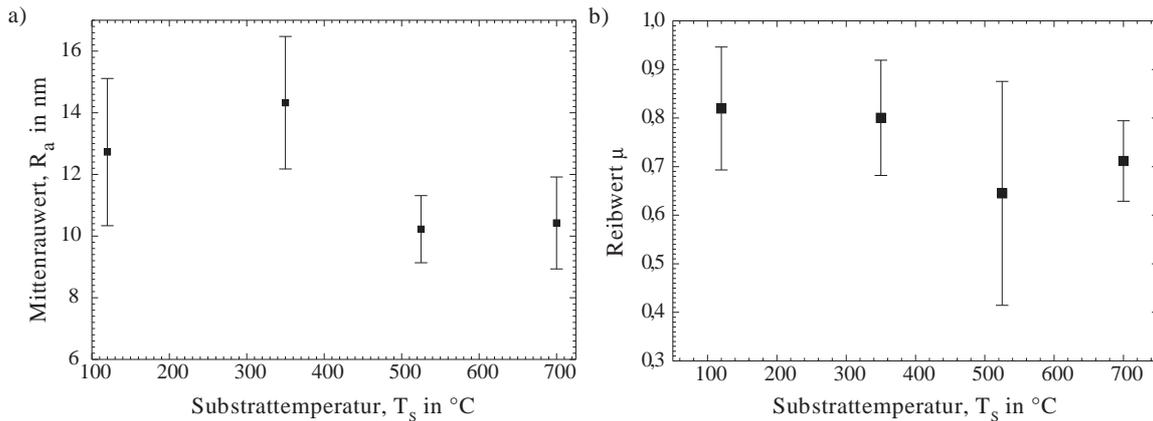
Die Dichte der  $B_{4-x}C$ -Schichten war abhängig von der Substrattemperatur und zeigte Änderungen von bis zu 20%. Das dichte Gefüge bei höheren Substrattemperaturen entstand nach dem Zonenmodell in Kap. 2.2.4.2 durch ausreichende Oberflächendiffusion und Kompensation der Abschattungseffekte. Mit einer Dichte von  $2,25\text{ g/cm}^{-3}$  bis  $2,6\text{ g/cm}^3$  lagen die Werte im Bereich des Kompaktmaterials mit einer Dichte von  $2,52\text{ g/cm}^3$ , wobei die bei  $T_S=525^\circ\text{C}$  abgeschiedene  $B_{4-x}C$ -Schicht die höchste Dichte aufwies und nicht diejenige mit der höchsten Vickers-Härte.

### 4.1.3.4 Schichtverhalten

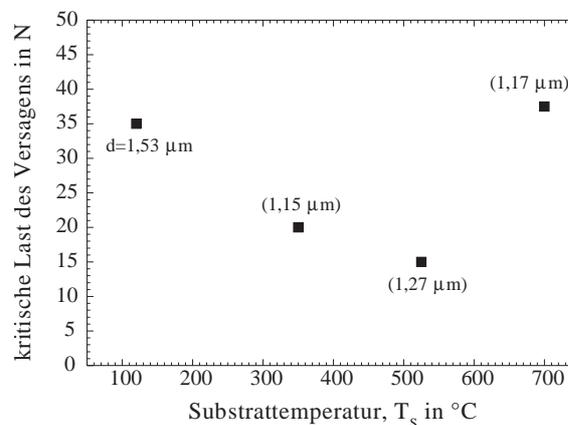
#### Verhalten unter tribologischer Beanspruchung

Durch die teilweise ungenügende Haftung unter Belastung im Reibversuch der  $B_{4-x}C$ -Schichten auf den Hartmetallsubstraten (siehe Abb. 4.40) und die geringe Schichtdicke konnten die Verschleißvolumina der Schicht und des Gegenkörpers aus 100Cr6 nicht ermittelt werden, da die Schichten sich meist schon nach einigen Übergleitungen lösten oder am Ende des Versuches bereits vollständig versagt hatten. Aus diesem Grund konnte der Reibwert  $\mu$  der  $B_{4-x}C$ -Schichten nicht aus der gesamten übergleitet Strecke  $s$  ermittelt werden, sondern nur aus dem Bereich, in dem der Reibwert konstant verlief.

Die arithmetischen Mittenrauwerte und die Reibwerte sind in Abb. 4.39 dargestellt. Die Reibwerte der  $B_{4-x}C$  lagen wie erwartet sehr hoch und wiesen bestenfalls einen geringfügigen Abfall mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  auf. Lediglich der Reibwert der  $B_{4-x}C$ -Schicht mit der höchsten Dichte ( $T_S=525^\circ\text{C}$ ) zeigte mit einem um etwa 25% niedrigeren Wert eine nennenswerte Änderung. Dieser Wert ist mit einem großen Messfehler behaftet, da sprunghafte Anstiege im Reibwertverlauf (vgl. Abb. 3.4.1) auftraten.



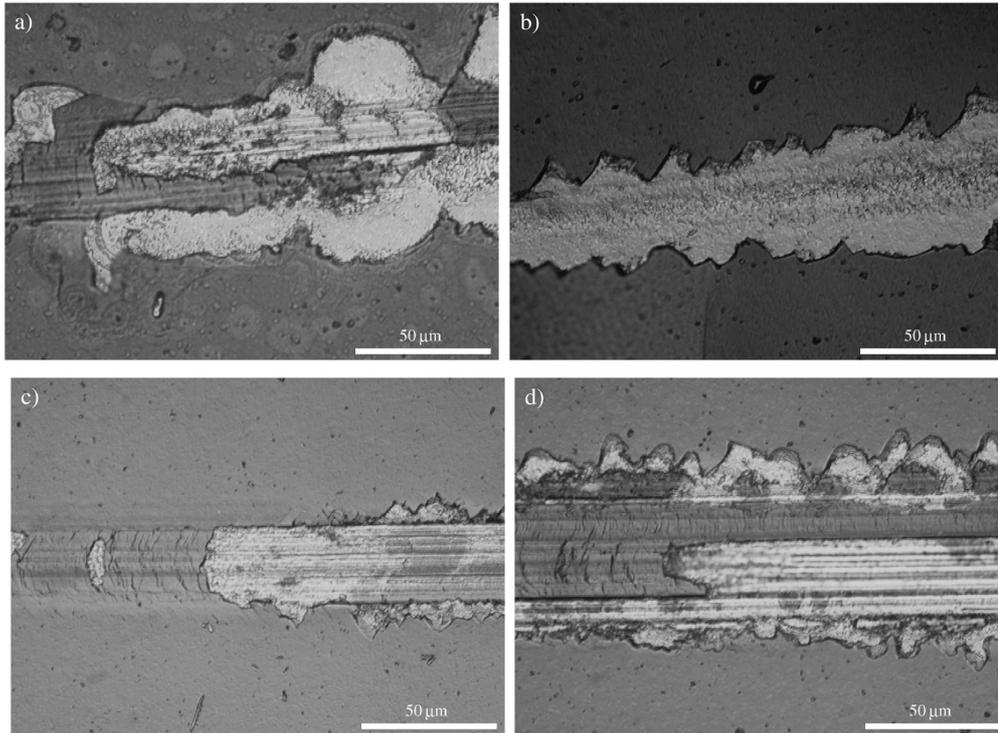
**Abbildung 4.39:** Arithmetischer Mittenrauwert (a) und Reibwert (b) der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschiedenen  $B_{4-x}C$ -Schichten,  $T_S=120-700^\circ C$ ,  $P=300 W$ ,  $p_{Ar}=0,2 Pa$ ,  $d_{TS}=17 cm$ .



**Abbildung 4.40:** Kritische Last des Versagens der bei unterschiedlichen Substrattemperatur abgeschiedenen  $B_{4-x}C$ -Schichten,  $T_S=120-700^\circ C$ ,  $P=300 W$ ,  $p_{Ar}=0,2 Pa$ ,  $d_{TS}=17 cm$ ,  $d$ : Schichtdicke.

## Verhalten des Schicht-Substratverbundes

Abbildung 4.40 stellt die kritische Last des Versagens im Bereich des untersuchten Substrattemperaturbereichs ( $T_S=120-700^\circ C$ ) dar. Die kritische Last des Versagens lag bei 15–35 N und nahm mit steigender Substrattemperatur deutlich ab. Nur die bei  $T_S=120^\circ C$  und  $T_S=700^\circ C$  abgeschiedenen  $B_{4-x}C$ -Schichten besaßen eine für eine mögliche Anwendung akzeptable Haftfestigkeit auf den Hartmetall-Substraten. Abbildung 4.41 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Ritzspuren der  $B_{4-x}C$ -Schichten. Die Versagensform der bei Substrattemperaturen von  $T_S=120^\circ C$  bis  $T_S=350^\circ C$  abgeschiedenen  $B_{4-x}C$ -Schichten war adhäsiv mit flächigen Abplatzungen entlang der Ritzspur, die bei höheren Substrattemperaturen  $T_S \geq 525^\circ C$  abgeschiedenen zeigten eine zunehmend kohäsive Versagensform.



**Abbildung 4.41:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Ritzspur der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschiedenen  $B_{4-x}C$ -Schichten ( $T_S=120-700^\circ C$ ,  $p_{Ar}=0,2 Pa$ ,  $P=300 W$ ),  $d_{TS}=17 cm$ .

## 4.2 Viellagenschichten: Einfluss der Lagenzahl auf Konstitution und Eigenschaften

### 4.2.1 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten

Bei der Abscheidung der Viellagenschichten wurde berücksichtigt, dass die durch den Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und  $\text{SiC}$ -Einzellagen unterschiedlich ausfällt (vgl. Abb. 4.14 bzw. 4.29). Aufgrund der besseren Haftung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auf dem Hartmetall wurde das Viellagensystem mit der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht als erste Komponente gestartet.

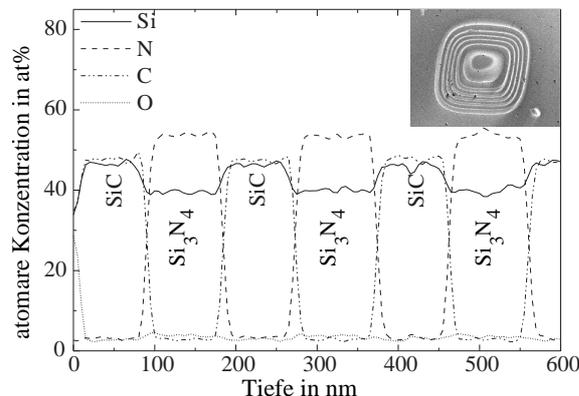
Die Anzahl der Einzellagen wurde von 2 bis 600 variiert, dabei wurde die Gesamtschichtdicke der Viellagenschicht konstant auf  $d=2,1 \mu\text{m}$  gehalten. Das relative Schichtdickenverhältnis betrug  $l_{\text{Si}_3\text{N}_4}/\Lambda=0,5$  (d.h.  $l_{\text{Si}_3\text{N}_4}=l_{\text{SiC}}$ ). Eine genauere Beschreibung zur Herstellung der Viellagenschichten ist in Kapitel 3.1.3 zu finden.

#### 4.2.1.1 Schichtkonstitution

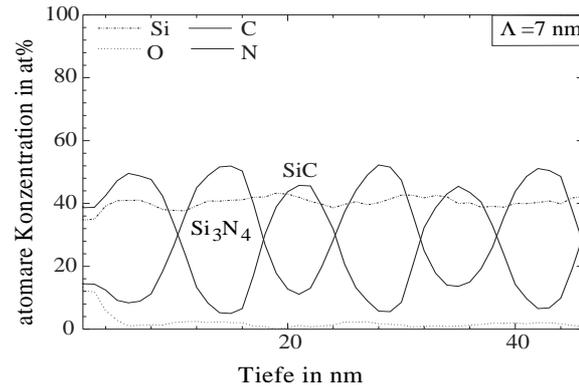
##### Augerelektronenspektroskopie

Abbildung 4.42 zeigt einen Ausschnitt eines mit AES aufgenommenen Konzentrationstiefenprofils der chemischen Zusammensetzung der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschicht mit 30 Einzellagen bzw. einer Modulationslänge von 140 nm.

Das Konzentrationstiefenprofil zeigte eine scharfe Übergangszone von einer zur anderen Einzellege. Zusätzlich ist in dem Konzentrationstiefenprofil die Stöchiometrie der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und  $\text{SiC}$ -Einzellagen ( $[\text{Si}]:[\text{C}]=1:1$  und  $[\text{Si}]:[\text{N}]=3:4$ ) gut zu erkennen und die Sauerstoffkontamination beträgt etwa 3 at%. Die Sauerstoffverunreinigungen sind in den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -



**Abbildung 4.42:** Konzentrationstiefenprofil der chemischen Zusammensetzung der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschicht mit 30 Einzellagen,  $\Lambda=140 \text{ nm}$  ( $d_{\text{ges}}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $P=300 \text{ W}$  bzw.  $10 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $T_S=700^\circ \text{C}$ ,  $d_{\text{TS}}=17 \text{ cm}$ ).



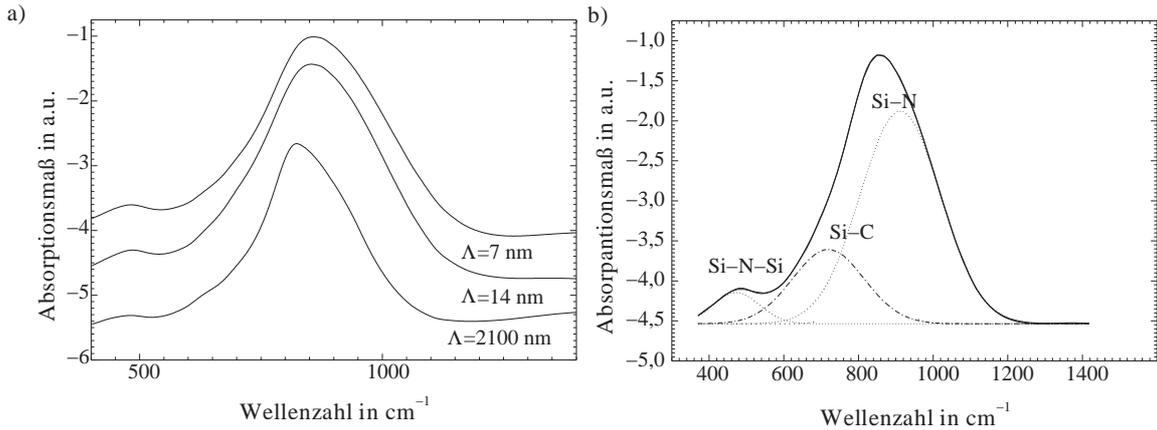
**Abbildung 4.43:** Konzentrationstiefenprofil der chemischen Zusammensetzung der wärmebehandelten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschicht,  $T_A=700^\circ\text{C}$ ,  $t=10\text{ h}$  ( $\Lambda=7\text{ nm}$ ,  $d_{ges}=84\text{ nm}$ ,  $P=300\text{ W}$  bzw.  $10\text{ W}$ ,  $p_{Ar/N_2}=0,14\text{ Pa}$  bzw.  $p_{Ar}=0,2\text{ Pa}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $d_{TS}=17\text{ cm}$ ).

Einzellagen ( $[\text{O}]_{\text{Si}_3\text{N}_4}=4\text{ at\%}$ ) etwas höher als in den SiC-Einzellagen ( $[\text{O}]_{\text{SiC}}=2\text{--}3\text{ at\%}$ ). In Abb. 4.42 ist rechts oben noch eine Sekundärelektronenaufnahme des Sputtergrabens zur Aufnahme des Konzentrationstiefenprofils gezeigt, in der die Einzellagen gut sichtbar sind.

Bei einem Tiefenprofil werden allerdings nur die ersten 10 Lagen und deren Übergänge untersucht. Durch die langen Beschichtungszeiten von 10 Stunden und die hohe Substrattemperatur  $T_S$  könnte sich die Qualität der Übergänge der substratnahen Lagen thermodynamisch durch Diffusion vermindern. Zur Untersuchung des Diffusionsverhaltens in diesen Grenzflächen wurden dünne Viellagenschichten mit zwölf Einzellagen und einer Modulationslänge von  $\Lambda=7\text{ nm}$  abgeschieden, die nach der Abscheidung weitere zehn Stunden auf der Substrattemperatur von  $T_S=700^\circ\text{C}$  gehalten wurden. Das Tiefenprofil einer solchen Viellagenschicht ist in Abb. 4.43 dargestellt. Mit dieser Untersuchung sollten die Bedingungen für die untersten Lagen nachgestellt werden. In den untersten Lagen konnte keine signifikante Verbreiterung der Durchmischungszone gemessen werden.

### Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Abbildung 4.44 zeigt drei FTIR-Spektren einer  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  Viellagenschicht mit einer Modulationslänge  $\Lambda=84\text{ nm}$ ,  $\Lambda=21\text{ nm}$  und  $\Lambda=11,67\text{ nm}$ . Durch die Überlappung der eng beieinander liegenden Absorptionsbanden des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und des SiC waren diese in den FTIR-Spektren der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten nur schwer voneinander zu trennen. Die charakteristische Si-N-Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von  $\nu \approx 490\text{ cm}^{-1}$  war vor allem bei kleineren Modulationslängen gut zu sehen. Durch den exponentiellen Abfall der transmittierten Intensität der Infrarot-Strahlung beim Durchgang durch die Probe (Lambert-Beersches Gesetz, vgl. Gleichung (3.8)) konnte bezogen auf die Anfangsintensität  $I_0$  in



**Abbildung 4.44:** FTIR-Spektren der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschichten, (a)  $\Lambda=2100$  nm,  $\Lambda=14$  nm,  $\Lambda=7$  nm, (b) FTIR-Spektrum für  $\Lambda=14$  nm mit zugehöriger Entfaltung der gaußförmigen Absorptionsbanden für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $\nu_{\text{Si}_3\text{N}_4}=490$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{Si}_3\text{N}_4}=896$  cm<sup>-1</sup>) und SiC ( $\nu_{\text{SiC}}=740$  cm<sup>-1</sup>) ( $d_{ges}=2,1$   $\mu\text{m}$ ,  $P=300$  W bzw. 10 W,  $p_{Ar/N_2}=0,14$  Pa bzw.  $p_{Ar}=0,2$  Pa,  $T_S=700^\circ$  C,  $d_{TS}=17$  cm).

der obersten Lage mehr absorbiert werden als in der nachfolgenden, die Absorption in dieser Lage erschien dadurch geringer. In den FTIR-Spektren mit einer großen Modulationslänge war die Absorption der zweiten Lage verschwindend klein. Mit abnehmender Modulationslänge wuchs die Absorptionsbande des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> immer weiter aus dem Untergrundspektrum heraus, was sich durch eine Verschiebung des Schwerpunktes bzw. eine Verbreiterung des Absorptionssignals bemerkbar machte.

Abbildung 4.44b zeigt die auftretenden Absorptionsbanden und die Entfaltung durch die den einzelnen Bindungsarten zugeordneten gaußförmigen Absorptionsbanden.

## Röntgenreflektivität

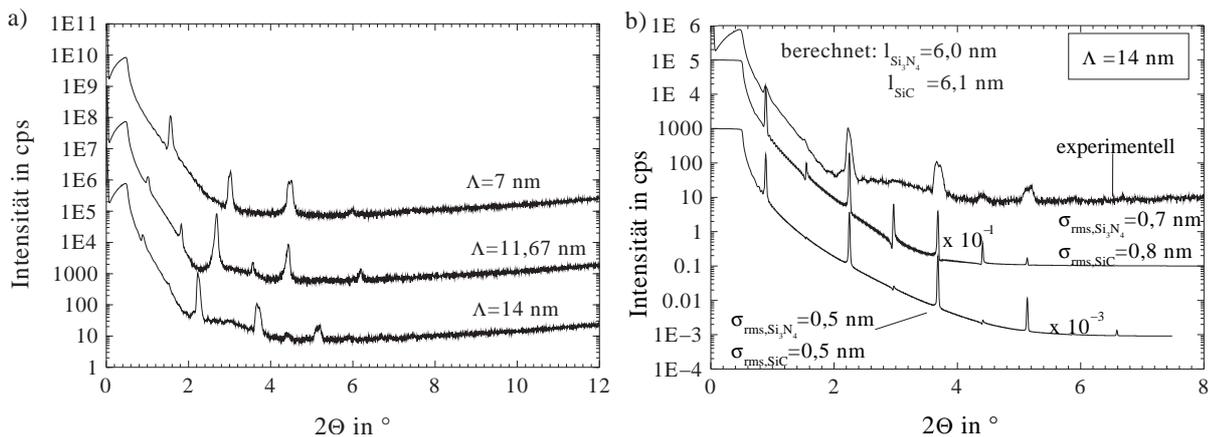
Die Röntgenreflektivität (XRR) ist ein schnelles, nicht-destruktives Testverfahren, das Informationen über die Modulationslänge, die periodische Änderung der chemischen Zusammensetzung, die Schichtdicke der einzelnen Lagen und die Grenzflächenrauheit genauso wie die Korngröße und Fehlerdichte innerhalb der Viellagenschicht liefert.

In Abb. 4.45a sind die XRR-Spektren für drei verschiedene Modulationslängen ( $\Lambda=14$  nm, 11,67 nm und 7 nm) dargestellt. Durch Auftragen des Quadrates der Ordnung  $n^2$  über  $\sin^2\Theta$  ergeben sich Geraden, aus denen die Modulationslängen  $\Lambda$  für die verschiedenen Einzellagenzahlen ermittelt werden können. Die Gleichung zur Berechnung der Modulationslänge ist in Gleichung (4.4) gegeben [45].

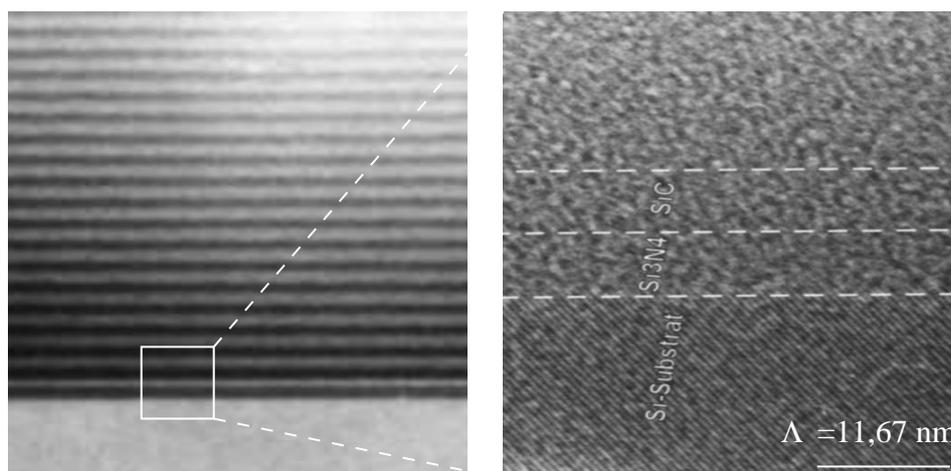
$$\sin^2\Theta = \frac{n_B^2 \lambda_{Cu-K\alpha}^2}{4\Lambda^2} (\delta^2 - 1) \quad (4.4)$$

mit $\Lambda$	=	Modulationslänge in nm
$\Theta$	=	Goniometerwinkel in $^\circ$
$\lambda_{Cu-K\alpha}$	=	Wellenlänge der Röntgenstrahlung ( $\lambda_{Cu-K\alpha}=0,154$ nm)
$\delta$	=	Korrektur des gemittelten Brechungsindex
$n_B$	=	Brechungsindex

Die Berechnungen der Modulationslängen diente zur Kontrolle der Stabilität des Beschichtungsprozesses und ergaben eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Die berechneten Einzellagendicken fiel etwas geringer aus, da die untersuchten Proben auf einer von den Magnetrons weiter entfernten Position (S3) lagen (vgl. Abb. 3.3). Die angegebene Modulationslänge  $\Lambda=14$  nm bezieht sich nur auf die vordersten Positionen (H1 und S1). Anzahl und Intensität der XRR-Maxima deuteten auf einen stabilen Beschichtungsprozess hin. Die geringe Intensität der geradzahigen Intensitätsmaxima belegten die symmetrischen Einzellagendicken, die aufgrund destruktiver Interferenz zur Abschwächung der geradzahigen Ordnungen führten. Abbildung 4.45 zeigt das XRR-Spektrum für die Viellagenschicht der Modulationslänge  $\Lambda=14$  nm und zwei simulierte XRR-Spektren für zwei verschiedene Rauheitswerte. Die Breite der Übergangszone kann über den Vergleich mit der Anzahl der Ordnungen und deren Intensität zu 0,5 nm bestimmt werden. Die XRR-Spektren in Abb. 4.45 weisen im Vergleich zu anderen Viellagensystemen (vgl. dazu Abb. 4.57 in Kap. 4.2.2.1 und 4.69 in Kap. 4.2.3.1) eine geringe Anzahl an Intensitätsmaxima auf.



**Abbildung 4.45:** Röntgenreflektivitätsspektren der  $Si_3N_4/SiC$ -Viellagenschichten (a) für verschiedene Modulationslängen, (b)  $\Lambda=14$  nm und simulierte XRR-Kurven, berechnet:  $l_{Si_3N_4}=6$  nm,  $l_{SiC}=6,1$  nm ( $d_{ges}=2,1$   $\mu m$ ,  $P=300$  W bzw. 10 W,  $p_{Ar/N_2}=0,14$  Pa bzw.  $p_{Ar}=0,2$  Pa,  $T_S=700^\circ$  C,  $d_{TS}=17$  cm).



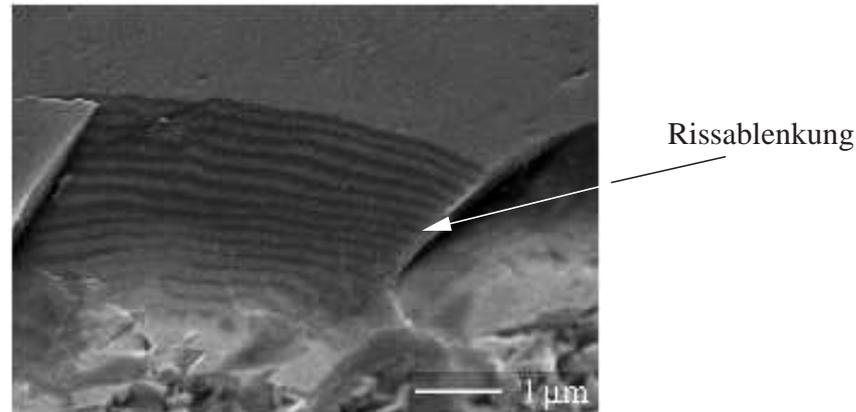
**Abbildung 4.46:** Ausschnitt aus einer Hellfeld-Aufnahme der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschicht mit 360 Einzellen und einer Modulationslänge  $\Lambda=11,67$  nm, (links) bei einer 60.000-fachen Vergrößerung und (rechts) bei einer 430.000-fachen Vergrößerung.

### Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

Abbildung 4.46(links) zeigt einen Ausschnitt einer mit dem Transmissionselektronenmikroskop aufgenommenen Hellfeld-Aufnahme der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschicht der höchsten Vickers-Härte (360 Einzellen mit einer Modulationslänge von  $\Lambda=11,67$  nm). Der Ausschnitt der Hellfeld-Aufnahme (Abb. 4.46(links)) zeigt wohldefinierte Lagen. Bei den dunklen Bereichen handelt es sich um die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schichten, bei den heller erscheinenden um die SiC-Schichten. Im unteren Bereich des Bildes ist ein Teil des Siliziumsubstrates sichtbar. Rechts ist ein Ausschnitt einer Hellfeld-Aufnahme, die bei einer 430.000-fachen Vergrößerung aufgenommen wurde, gezeigt. Hochaufgelöst sind die einzelnen Lagen der amorphen Viellagenschicht durch den schlechten Kontrast aufgrund der geringen Massendifferenz zwischen Si-N und Si-C nicht mehr zu erkennen. Die Position der Grenzflächen ist durch eingezogene Linien angedeutet. Im unteren Teil sind die Netzebenen des einkristallinen (100)-Siliziumsubstrates sichtbar.

### Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 4.47 zeigt die unter 60° aufgenommene rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschicht mit 30 Einzellen ( $\Lambda=140$  nm), in der die unterschiedlichen Lagen erkennbar sind. Die Schicht besaß wie die Einzellen Morphologie hoher Dichte und wies eine glatte Oberfläche auf. Die Rissausbreitung, die häufig bei kristallinen Viellagenschichten entlang der Lagengrenzen auftritt, ist in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der amorphen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschicht in



**Abbildung 4.47:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Bruchgefüges einer  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschicht mit 30 Einzellagen und einer Modulationslänge von  $\Lambda=140\text{ nm}$ .

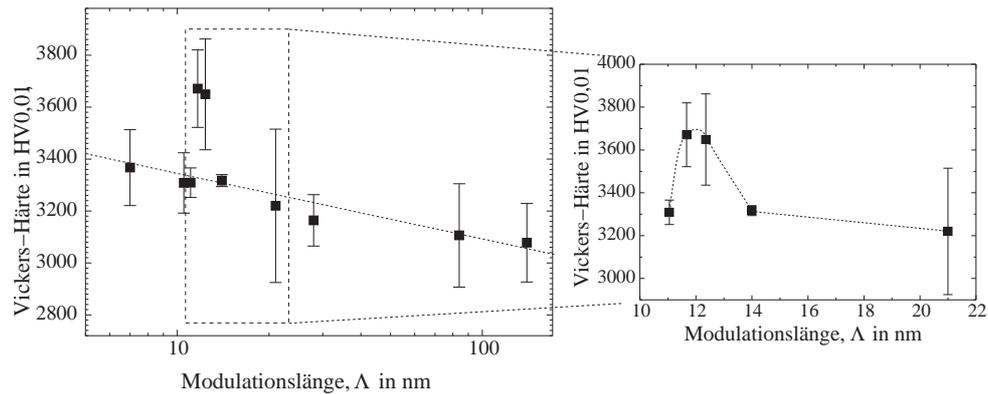
Abb. 4.47 anhand der Helligkeitsunterschiede zu erkennen. Diese Helligkeitsunterschiede sind nicht auf den Materialkontrast zurückzuführen, da sich die Ordnungszahlen der alternierenden Elemente nicht ausreichend unterscheiden, um als Kontrast sichtbar zu werden. Im unteren Teil der Abbildung ist das Hartmetallsubstrat zu sehen.

#### 4.2.1.2 Schichteigenschaften

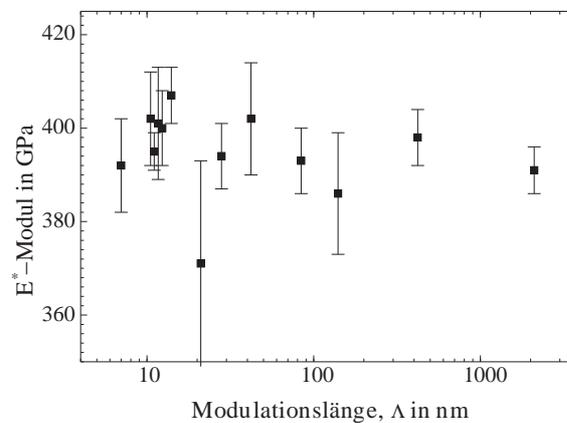
##### Mikrohärte und Elastizitätsmodul

Die Betrachtung der Vickers-Härte der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten hinsichtlich der Anzahl der Einzellagen ergab eine Abhängigkeit der Härte von der Modulationslänge. Die Modulationslänge ist definiert als die Dicke der Doppellage bestehend aus einer  $\text{Si}_3\text{N}_3$ -Einzellage und einer  $\text{SiC}$ -Einzellage. Die Abhängigkeit wird in Abb. 4.48 veranschaulicht. Zunächst ist in Abb. 4.48 zu beobachten, dass mit abnehmender Modulationslänge die Vickers-Härte linear mit einer Steigung von  $0,7\text{ HV}_{0,01}/\text{nm}$  in logarithmischer Darstellung der Modulationslänge ansteigt. In einem schmalen Bereich der Modulationslänge von  $10\text{--}22\text{ nm}$  ist ein Härteanstieg zu erkennen. Die Vickers-Härte nahm hier um  $10\%$  von  $\Lambda=14\text{ nm}$  auf  $\Lambda=12,3\text{ nm}$  zu und erreichte bei  $\lambda=11,67\text{ nm}$  einen Wert von  $3700\text{ HV}_{0,01}$ . Dies entspricht einer Härteerhöhung gegenüber dem Mittelwert nach der Mischungsregel (engl.: „rule of mixture“) der beiden Einzellagen von  $30\%$ . Der Mittelwert, der unabhängig von der Modulationslänge zu erwarten wäre, kann aus den Vickers-Härten der Einzellagen ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ :  $3240\text{ HV}_{0,01}$ ,  $\text{SiC}$ :  $2400\text{ HV}_{0,01} \Rightarrow 2820\text{ HV}_{0,01}$ ) berechnet werden. Es zeigte sich, dass alle Härtewerte oberhalb des Mittelwertes lagen.

Der  $E^*$ -Modul der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge ist in Abb. 4.49 gezeigt und lag zwischen  $380\text{ GPa}$  und  $410\text{ GPa}$ . Der  $E^*$ -Modul der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten liegt somit oberhalb des  $E^*$ -Moduls der Einzellagen. Im Gegensatz zur



**Abbildung 4.48:** Vickers-Härte der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{ges}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $P=300 \text{ W}$  bzw.  $10 \text{ W}$ ,  $p_{Ar/N_2}=0,14 \text{ Pa}$  bzw.  $p_{Ar}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $d_{TS}=17 \text{ cm}$ ).



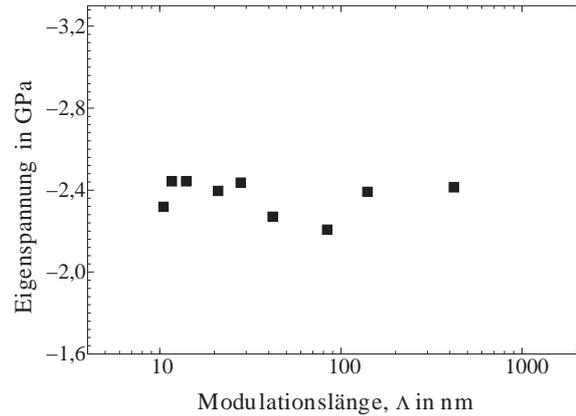
**Abbildung 4.49:**  $E^*$ -Modul der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{ges}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $P=300 \text{ W}$  bzw.  $10 \text{ W}$ ,  $p_{Ar/N_2}=0,14 \text{ Pa}$  bzw.  $p_{Ar}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $d_{TS}=17 \text{ cm}$ ).

Vickers-Härte, die ebenfalls linear anstieg, weist der  $E^*$ -Modul keinen Sprung bei geringer Modulationslänge auf.

## Eigenspannungen

In Abb. 4.50 sind die Eigenspannungswerte der Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  dargestellt.

Die Eigenspannung der Viellagenschichten war im wesentlichen unabhängig von der Modulationsperiode. Mit Eigenspannungswerten zwischen  $-2,1 \text{ GPa}$  und  $-2,45 \text{ GPa}$  lag die Eigenspannung im Viellagenverbund unter dem Mittelwert der Einzellagenschichten. Sie betrug für die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Komponente  $\sigma_{\text{Si}_3\text{N}_4}=-3,2 \text{ GPa}$  und für SiC  $\sigma_{\text{SiC}}=-1,7 \text{ GPa}$ . Die be-



**Abbildung 4.50:** *Eigenstressung der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $P=300 \text{ W}$  bzw.  $10 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $T_S=700^\circ \text{ C}$ ,  $d_{\text{TS}}=17 \text{ cm}$ ).*

rechnete Eigenstressung nach

$$\sigma_{\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sigma_j \quad (4.5)$$

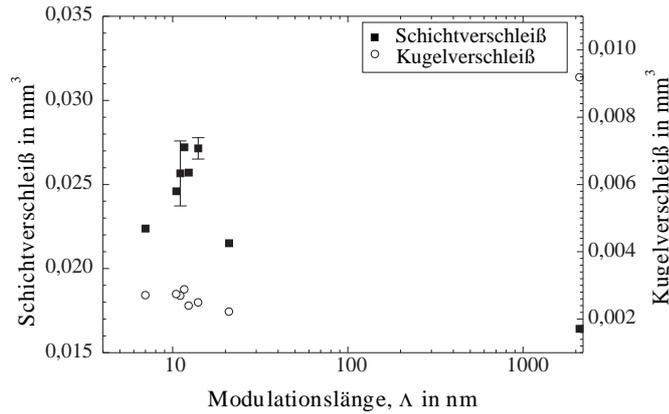
- mit  $\sigma_{\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}}$  = Eigenstressung der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten in GPa  
 $\sigma_j$  = Eigenstressung der Einzellege der  $j$ -ten Komponente im Viellagenverbund in GPa  
 $N$  = Anzahl der Einzellegen

würde einen Wert von -2.45 GPa ergeben, da hier die Schichtdickenverhältnisse der beiden Komponenten gleich waren. Durch die Kombination der beiden Stoffe in einem Viellagenverbund konnte die Eigenstressung somit auf einen akzeptablen Wert gesenkt werden. Diese einfache Betrachtung der aus den Eigenstressungen der Einzellegen resultierenden Eigenstressung eines Viellagensystems würde aber nur dann einen korrekten Wert ergeben, wenn sich die Einzellegen an den Grenzflächen nicht beeinflussen würden. Dass dies entspricht jedoch nicht der Realität In Kapitel 5.2.2.1 wird versucht, die Prozesse in den Grenzbereichen der Einzellegen und den Einfluss auf die gemessenen Werte des Viellagensystems zu veranschaulichen.

#### 4.2.1.3 Schichtverhalten

##### Verhalten unter tribologischer Beanspruchung

Eine wichtige Eigenschaft einer Schicht ist die Beschaffenheit ihrer Oberfläche, sie beeinflusst vor allem das tribologische Verhalten der Schicht und damit ihren Verschleißwiderstand. Abbildung 4.52a zeigt die Abhängigkeit des arithmetischen Mittenrauwertes



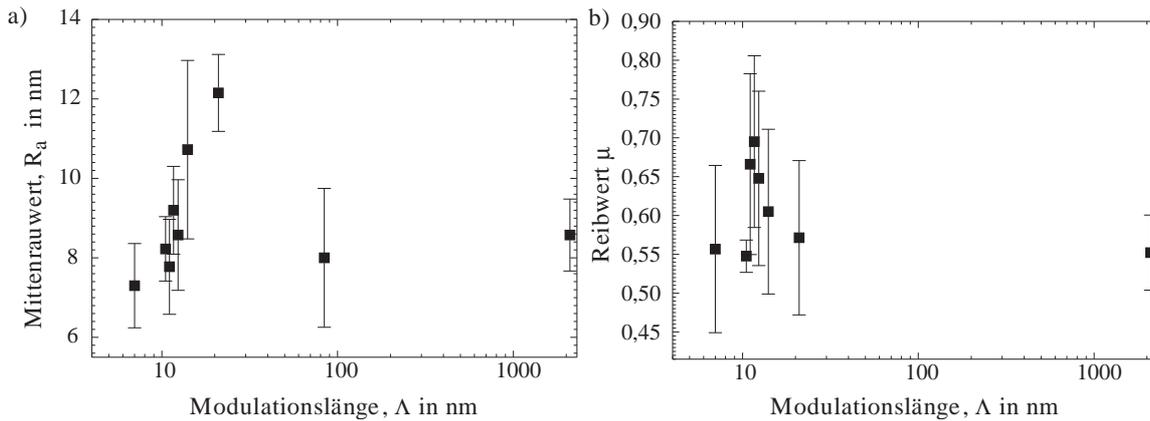
**Abbildung 4.51:** Schicht- und Kugelverschleiß der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{ges}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $P=300 \text{ W}$  bzw.  $10 \text{ W}$ ,  $p_{Ar/N_2}=0,14 \text{ Pa}$  bzw.  $p_{Ar}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $T_S=700^\circ \text{ C}$ ,  $d_{TS}=17 \text{ cm}$ ).

der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschicht in Abhängigkeit der Modulationslänge. Der arithmetische Mittenrauwert der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschichten änderte sich mit abnehmender Modulationslänge und war im Bereich des gemessenen Härtemaximums höher als für Modulationslängen  $\Lambda > 20 \text{ nm}$  und  $\Lambda < 10 \text{ nm}$ .

Abbildung 4.52 stellt den Reibwert der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge dar. Die Reibwerte der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- und SiC-Einzellagen sowie der arithmetische Mittelwert sind zum Vergleich nochmals angegeben:  $\mu_{Si_3N_4}=0,715$ ,  $\mu_{SiC}=0,566 \Rightarrow \mu_{Si_3N_4/SiC}=0,640$ . Der Reibwert zeigte die gleiche Abhängigkeit von der Modulationslänge  $\Lambda$  wie der arithmetische Mittenrauwert und die Vickers-Härte, so dass ein Anstieg des Reibwertes zu kleineren Modulationslängen hin zu beobachten war. Für Modulationslängen  $\Lambda$  kleiner als  $10 \text{ nm}$  nahm der Reibwert wieder ab.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die Reibwerte durch Kombination in einem Viellagenverbund gesenkt werden konnten.

In Abb. 4.51 ist der Schichtverschleiß und das Verschleißvolumen des Gegenkörpers dargestellt. Der Schichtverschleiß der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschichten stieg zu geringeren Modulationslängen  $\Lambda$  hin an und bildete ein Maximum im Bereich der Modulationslänge von  $\Lambda=11,67\text{--}14 \text{ nm}$ . Damit war der Schichtverschleiß bei der Modulationslänge  $\Lambda$  mit der höchsten Vickers-Härte am größten. Dagegen besaß der Gegenkörper bei der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschicht mit der geringsten Vickers-Härte den höchsten Verschleiß, und gleichzeitig wurde hier der geringste Schichtverschleiß gemessen. Für kleinere Modulationslängen  $\Lambda$  zeigte der Verschleiß des Gegenkörpers  $W_{Kugel}$  einen Anstieg zu geringeren Modulationslängen  $\Lambda$ .

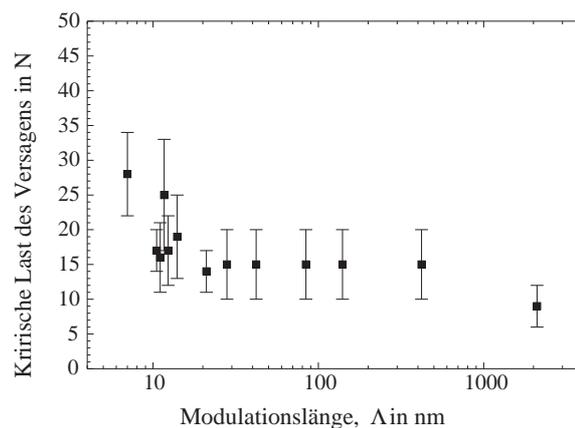


**Abbildung 4.52:** Mittenrauwert und Reibwert der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $P=300 \text{ W}$  bzw.  $10 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{TS}}=17 \text{ cm}$ ).

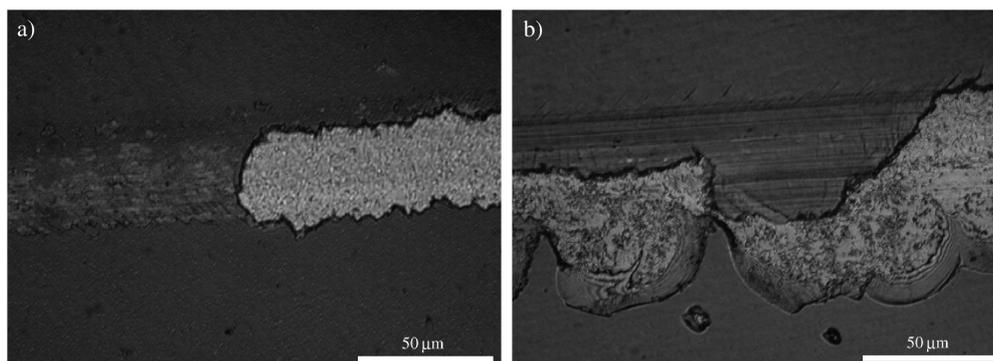
### Verhalten des Schicht-Substratverbundes

In Abb. 4.53 ist die im Ritztest ermittelte kritische Last  $L_c$  des Versagens gegen die Modulationslänge  $\Lambda$  aufgetragen. Die kritische Last des Versagens war bei großen Werten der Modulationslänge  $\Lambda$  konstant. Erst unterhalb von  $\Lambda=14 \text{ nm}$  stieg die kritische Last des Versagens allmählich bis auf den doppelten Wert an. Die im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens der Viellagenschichten zeigte deutlich geringere Werte als die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Einzellage mit einem Wert von 40–50 N (vgl. Abb. 4.14).

Abbildung 4.54 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Ritzspuren für zwei verschiedene Modulationslängen  $\Lambda=420 \text{ nm}$  (Abb. 4.54a) und  $\Lambda=10,5 \text{ nm}$  (Abb. 4.54b) bei einer 500-fachen Vergrößerung. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass bei höher-



**Abbildung 4.53:** Die kritische Last des Versagens der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $P=300 \text{ W}$  bzw.  $10 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{TS}}=17 \text{ cm}$ ).



**Abbildung 4.54:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Ritzspur der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschichten unterschiedlicher Modulationslängen  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke (a)  $\Lambda=420$  nm, (b)  $\Lambda=10,5$  nm ( $d_{ges}=2,1$   $\mu$ m,  $P=300$  W bzw. 10 W,  $p_{Ar/N_2}=0,14$  Pa bzw.  $p_{Ar}=0,2$  Pa,  $T_S=700^\circ$  C,  $d_{TS}=17$  cm).

en Modulationslängen  $\Lambda$  die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschichten adhäsiv versagten, die bei kleineren Modulationslängen  $\Lambda$  dagegen kohäsives Versagen aufwiesen.

## 4.2.2 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten

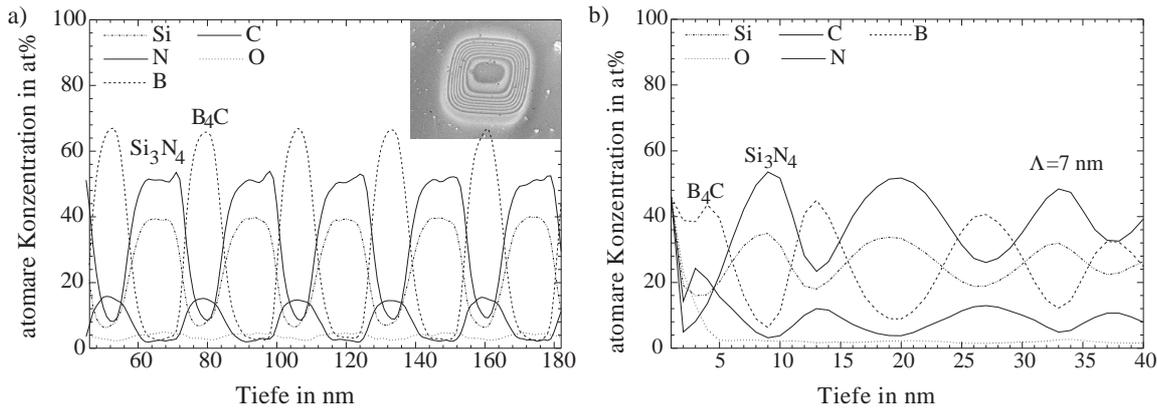
### 4.2.2.1 Schichtkonstitution

Die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten wurden mit der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Einzellage beginnend mit einer konstanten Gesamtschichtdicke  $d=1,6$   $\mu$ m und einem relativen Schichtdickenverhältnis von  $l_{Si_3N_4}/l_{B_4C}=2$  abgeschlossen, während die Anzahl der Einzellagen von 2 bis 600 variiert wurde.

### Augerelektrovenspektroskopie

Das Konzentrationstiefenprofil der chemischen Zusammensetzung einer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht mit 30 Einzellagen ist in Abb. 4.55 zu sehen. Aus der Abbildung ist abzulesen, dass die chemische Zusammensetzung der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten stöchiometrisch ([Si]:[N]=3:4 und [B]:[C]=4:1) war und die Sauerstoffkonzentration in den Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Lagen mit  $[O]_{Si_3N_4}=5$  at% gegenüber  $[O]_{B_4C}=2$  at% höher lag als in den B<sub>4</sub>C-Lagen. Die Konzentrationen erreichten aufgrund von Verunreinigungen nicht die Absolutwerte.

Das Konzentrationstiefenprofil zeigt bei jeder Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht einen nicht-symmetrischen Abfall der atomaren Stickstoffkonzentration zur nachfolgend aufwachsenden B<sub>4</sub>C-Schicht. Der Stickstoff diffundierte aus der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Lage in die nachfolgend aufwachsende B<sub>4</sub>C-Lage. Hierbei handelte es sich nicht um eine Vermischung durch den Abtrag mit dem Ar<sup>+</sup>-Strahl zur Aufnahme des Konzentrationstiefenprofils, da er entgegen der Abtragsrichtung auftritt. Auch eine Vergiftung des Targets mit Stickstoff während der vorangegan-

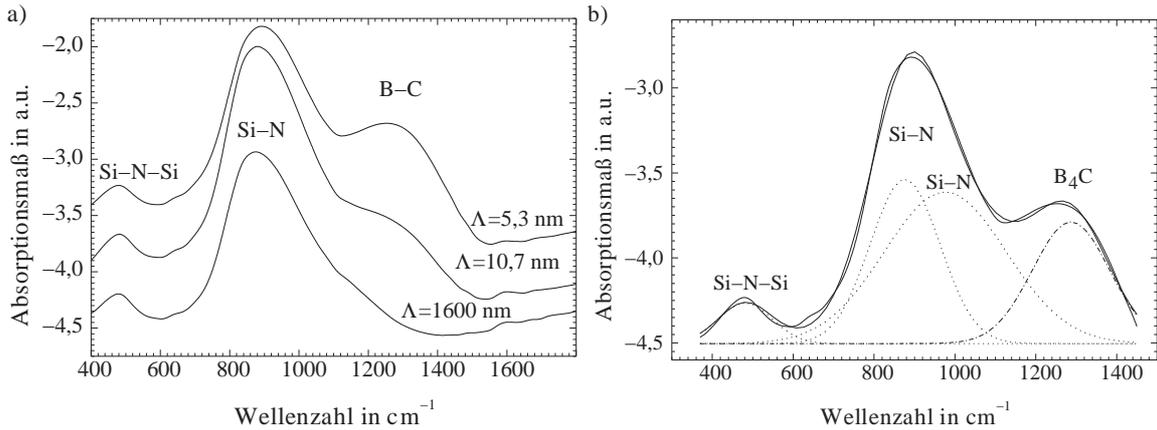


**Abbildung 4.55:** Konzentrationstiefenprofil der chemischen Zusammensetzung der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschicht mit (a) 30 Lagen ( $\Lambda=106,67$  nm) und (b) 400 Lagen ( $\Lambda=8$  nm),  $d_{\text{ges}}=1,6$   $\mu\text{m}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W bzw. 10 W,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2$  Pa,  $d_{\text{TS}}=17$  cm.

genen Abscheidung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Einzellage konnte als Ursache ausgeschlossen werden, da die atomare Konzentration des Stickstoffs ebenfalls langsam über die gesamte Breite der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Einzellage abnahm. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der Abscheidung der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten nicht beobachtet. Der atomare Stickstoffgehalt in den  $\text{B}_4\text{C}$ -Lagen betrug  $[\text{N}]_{\text{B}_4\text{C}} \approx 10$  at%. Auffällig war die zur Oberfläche hin verschobene atomare Siliziumkonzentration in den  $\text{B}_4\text{C}$ -Lagen, die hier bis zu 6 at% erreichten. Auch bei geringen Modulationslängen waren die Einzellagen noch vorhanden, was anhand des Konzentrationstiefenprofils der chemischen Zusammensetzung der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschicht mit einer Modulationslänge von  $\Lambda=8$  nm in Abb. 4.55b zu sehen ist. Durch das Abtragen mit einem Ionenstrahl ( $E_i=250$  eV unter  $45^\circ$ ) nahm die Durchmischung der Elemente und das bevorzugte Zerstäuben einzelner Elemente, in diesem Fall des Stickstoffs und des Siliziums, mit der Abtragtiefe immer weiter zu. In der oberen rechten Ecke der Abb. 4.55a ist das Sekundärelektronenbild des Sputtergrabens gezeigt.

### Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

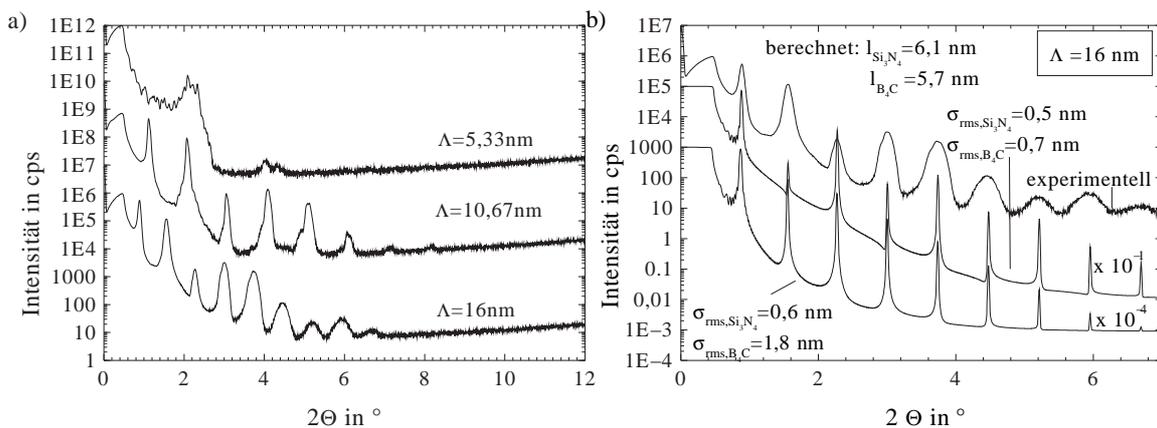
In Abb. 4.56a sind exemplarisch drei der FTIR-Spektren der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten mit den Modulationslängen  $\Lambda=1600$  nm, 10,67 nm und 5,33 nm dargestellt. Die FTIR-Spektren der Viellagenschichten hoher Lagenzahl zeigten die Überlagerung der FTIR-Spektren der Einzellagen. Da die transmittierte Intensität exponentiell nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz (vgl. Gleichung (3.8)) mit der Dicke der Schicht abnimmt, entspricht das Spektrum der Absorption bei geringer Einzellagenzahl dem Spektrum der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht. In Abb. 4.56b ist die Entfaltung der gaußförmigen Absorptionsbanden der beiden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - (Si-N-Si bei  $490$   $\text{cm}^{-1}$ , Si-N bei ca.  $900$   $\text{cm}^{-1}$ ) und der  $\text{B}_4\text{C}$ -Einzellagen (B-C bei  $1280$   $\text{cm}^{-1}$ ) gezeigt.



**Abbildung 4.56:** FTIR-Spektren der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten mit einer Lagenzahl von 2 ( $\Lambda=1600$  nm), 300 ( $\Lambda=10,67$  nm) und 600 ( $\Lambda=5,33$  nm) ( $d_{\text{ges}}=1,6$   $\mu\text{m}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W bzw. 10 W,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2$  Pa,  $d_{\text{TS}}=17$  cm).

### Röntgenreflektivität

Die Röntgenreflektivität kann zur Bestimmung der periodischen Änderung in der chemischen Zusammensetzung verwendet werden. Abbildung 4.57 zeigt Röntgenreflektivitätsspektren von drei Schichten unterschiedlicher Modulationslänge ( $\Lambda=16$  nm, 10,67 nm und 5,33 nm). Mit Hilfe der abgewandelten Bragg-Bedingung nach Gleichung (4.4) konnte die Modulationslänge und damit die Dicke der Einzellagen bestimmt werden. Bei unterschiedlich dicken Einzellagen veränderte sich das Spektrum dahingehend, dass die Intensität der Maxima geradzahlicher Ordnungen aufgrund fehlender destruktiver Interferenz weniger abgeschwächt wurde (vgl. Abb. 4.45 in Kap. 4.2.1.1). Abbildung 4.57b zeigt das XRR-Spektrum der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht mit einer Modulationslänge  $\Lambda=16$  nm sowie

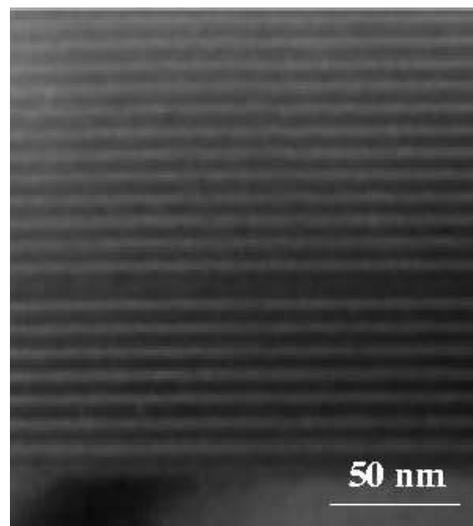


**Abbildung 4.57:** (a) Röntgenreflektivitätsspektren der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten (a) für verschiedene Modulationslängen  $\Lambda=16$  nm, 10,67 nm und 5,33 nm, (b)  $\Lambda=16$  nm und simulierte XRR-Kurven, berechnet:  $l_{\text{Si}_3\text{N}_4}=6,1$  nm,  $l_{\text{B}_4\text{C}}=5,7$  nm ( $d_{\text{ges}}=1,6$   $\mu\text{m}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W bzw. 10 W,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2$  Pa,  $d_{\text{TS}}=17$  cm).

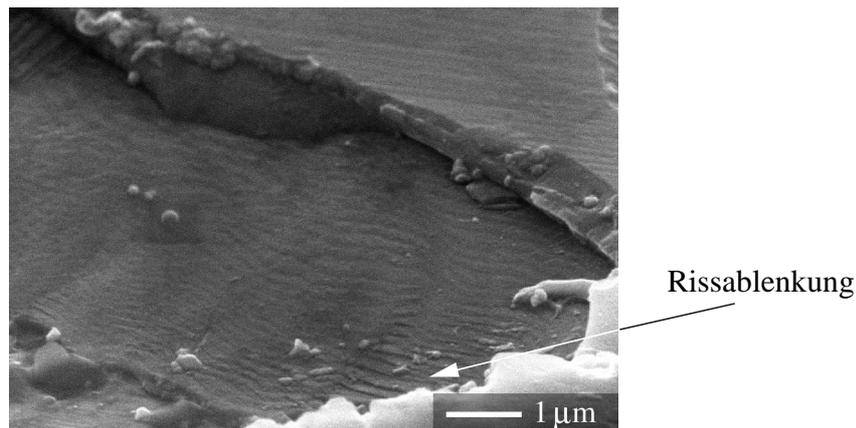
zwei simulierte Kurven unterschiedlicher Rauheitswerte. Die Einzellagendicken zur Simulation der Spektren betrug  $l_{Si_3N_4}=6,1$  nm und  $l_{B_4C}=5,8$  nm. Das Modulationsverhältnis  $l_{Si_3N_4}/l_{B_4C}$  war hier nicht gleich 2, da das Modulationsverhältnis  $l_{Si_3N_4}/l_{B_4C}$  je nach Position des Substrates auf dem Substratteller unterschiedlich war. Für die XRR-Messung wurde eine Probe gewählt, die sich näher an dem  $B_4C$ -Target befand und die Aufwachsrate des  $B_4C$  bei dieser Position im Vergleich zur Referenz-Position höher war. Die Simulation ergab eine asymmetrische Verbreiterung der Übergangszone. Die Rauheit ergab sich zu  $\sigma_{rms,B_4C}=1,8$  nm und  $\sigma_{rms,Si_3N_4}=0,6$  nm. Auch hier belegt die hohe Anzahl der Intensitätsmaxima einen stabilen Beschichtungsprozess. Eine statistische Schwankung der Einzellagendicke würde die Intensität der Maxima und damit auch die Anzahl der beobachtbaren Ordnungen senken.

### Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Beschaffenheit der Übergangszonen zwischen den Einzellagen wurden von der  $Si_3N_4/B_4C$ -Viellagenschicht mit einer Modulationslänge  $\Lambda=8,89$  nm Hellfeld-, Dunkelfeldaufnahmen und Aufnahmen vom Beugungsbild gemacht. Abbildung 4.58 zeigt die Aufnahme eines Ausschnittes des Hellfeldes, das bei einer 60.000-fachen Vergrößerung aufgenommen wurde. Die einzelnen Lagen sind bei dieser Vergrößerung gut zu erkennen. Da es sich hier ebenfalls wie bei dem System  $Si_3N_4/SiC$  um amorphe Schichten handelt und die Grenzflächen amorpher Materialien im TEM nicht sichtbar sind, wurde auf eine hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme verzichtet.



**Abbildung 4.58:** Ausschnitt aus einer Hellfeld-Aufnahme (60.000-fache Vergrößerung) der  $Si_3N_4/B_4C$ -Viellagenschicht mit einer Modulationslänge  $\Lambda=8,89$  nm ( $d_{ges}=1,6$   $\mu m$ ,  $T_S=700^\circ C$ ,  $P=300$  W bzw. 10 W,  $p_{Ar/N_2}=0,14$  Pa bzw.  $p_{Ar}=0,2$  Pa,  $d_{TS}=17$  cm).



**Abbildung 4.59:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Bruchgefüges einer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht mit  $\Lambda=106,67$  nm ( $d_{\text{ges}}=1,6$   $\mu\text{m}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W bzw.  $10$  W,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2$  Pa,  $d_{\text{TS}}=17$  cm).

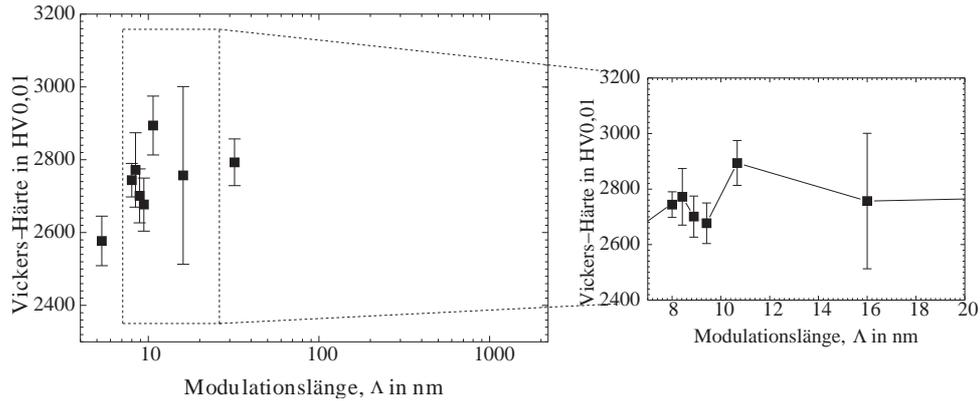
### Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 4.59 zeigt eine mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Versagensfläche entlang einer Ritzspur einer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht mit 30 Einzellagen bzw. einer Modulationslänge von  $\Lambda=106,67$  nm. Es finden sich einige Stellen, an denen die Rissablenkung an den Grenzflächen sichtbar sind. Auch hier können die Helligkeitsunterschiede nicht mit dem Materialkontrast erklärt werden, wie in Kap. 4.2.1.1 bereits beschrieben wurde.

#### 4.2.2.2 Schichteigenschaften

##### Mikrohärte und Elastizitätsmodul

In Abb. 4.60 ist die Vickers-Härte der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten aufgetragen über die Modulationslänge  $\Lambda$ . Die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Schichten zeigten mit ihren Werten im Bereich von 2600 HV<sub>0,01</sub> und 2900 HV<sub>0,01</sub> insgesamt meist eine höhere Vickers-Härte als der arithmetische Mittelwert der Einzellagen (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 3240 HV<sub>0,01</sub>, B<sub>4</sub>C: 1970 HV<sub>0,01</sub>  $\Rightarrow$  2605 HV<sub>0,01</sub>) ergibt, wobei zu beachten ist, dass der arithmetische Mittelwert noch mit dem Verhältnis des Volumenanteils der beiden Materialkomponenten gewichtet werden muß. Da die Aufwachsrate der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schichten 3,8 nm/min betrug, die der B<sub>4</sub>C-Schichten jedoch nur etwa 1,9 nm/min, ist das Verhältnis der Volumenanteile der beiden Schichtmaterialien  $3,8/1,9=2$ . Der gewichtete Mittelwert für die Vickers-Härte der Viellagenschicht ist demnach mit ca. 2820 HV<sub>0,01</sub> anzugeben. Mit abnehmender Modulationslänge sank die Vickers-Härte. Im Bereich der Modulationslänge von  $\Lambda=20$ –10 nm wurde ein geringer Anstieg der Vickers-Härte beobachtet. Damit lagen alle Härtewerte bis auf die Viellagenschicht mit einer Modulationslänge  $\Lambda=10,6$  nm, die in etwa diese Vickers-Härte besitzt,

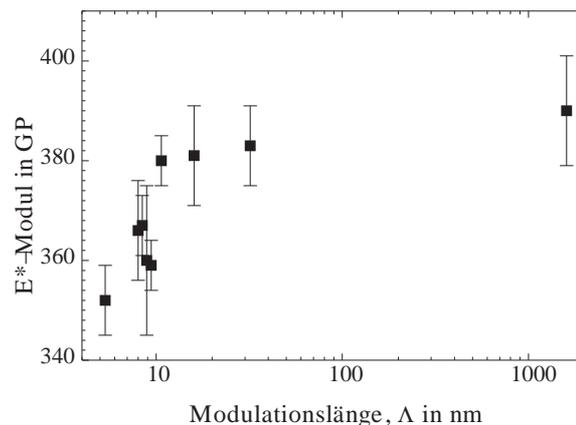


**Abbildung 4.60:** Vickers-Härte der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=1,6 \mu\text{m}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300 \text{ W}$  bzw.  $10 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}}=17 \text{ cm}$ ).

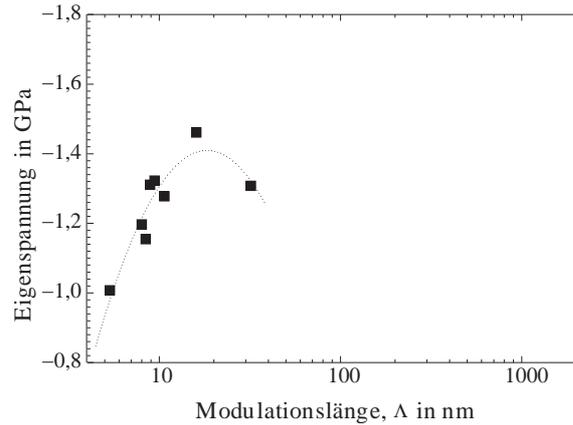
unter dem gewichteten Mittelwert.

Der  $E^*$ -Modul der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten fiel mit abnehmender Modulationslänge  $\Lambda$  von etwa 380 GPa auf 350 GPa. Der Vergleich dieser Werte mit dem gewichteten Mittelwert des  $E^*$ -Moduls ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ : 356 HV0,01,  $\text{B}_4\text{C}$ : 316 GPa  $\Rightarrow$  343 GPa) zeigte in diesem Viellagensystem eine Erhöhung des  $E^*$ -Moduls.

Im Gegensatz zu den  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten konnte hier keine Härteerhöhung über den gesamten Bereich der Modulationslänge gemessen werden. Statt dessen wurde eine Erhöhung des reduzierten Elastizitätsmoduls beobachtet. Auf mögliche Erklärungsansätze wird in Kap. 5.2 näher eingegangen.



**Abbildung 4.61:**  $E^*$ -Modul der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=1,6 \mu\text{m}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300 \text{ W}$  bzw.  $10 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}}=17 \text{ cm}$ ).



**Abbildung 4.62:** Eigenspannung der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{ges}=1,6 \mu m$ ,  $T_S=700^\circ C$ ,  $P=300 W$  bzw.  $10 W$ ,  $p_{Ar/N_2}=0,14 Pa$  bzw.  $p_{Ar}=0,2 Pa$ ,  $d_{TS}=17 cm$ ).

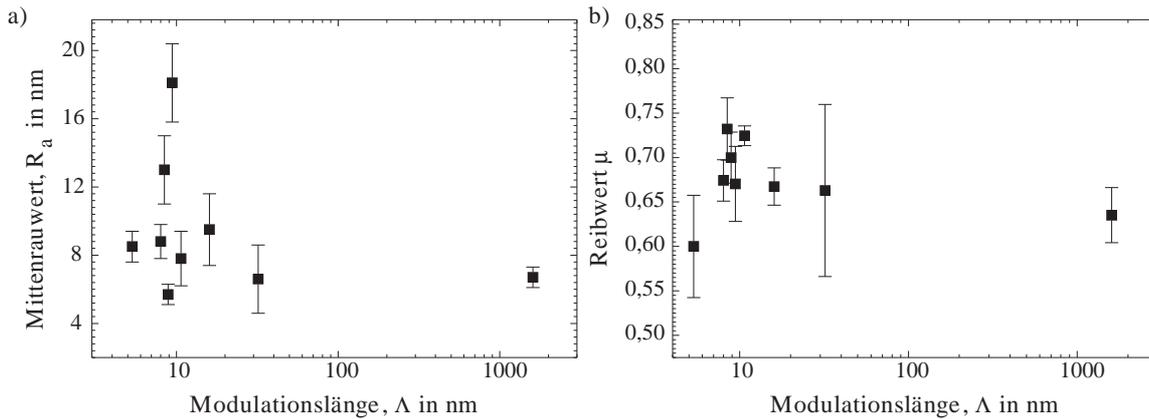
### Eigenspannungen

In Abbildung 4.62 ist die Eigenspannung in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei einer konstanten Gesamtschichtdicke dargestellt. Die Druckeigenspannung verringerte sich nach Durchlaufen eines Maximums bei einer Modulationslänge  $\Lambda=16 nm$  mit abnehmender Modulationslänge. Der gewichtete Mittelwert der Eigenspannung der Einzellagen ( $\sigma(Si_3N_4)=-3,2 GPa$ ,  $\sigma(B_4C)=-0,8 GPa$ ) kann über die folgende Gleichung (4.6) berechnet werden:

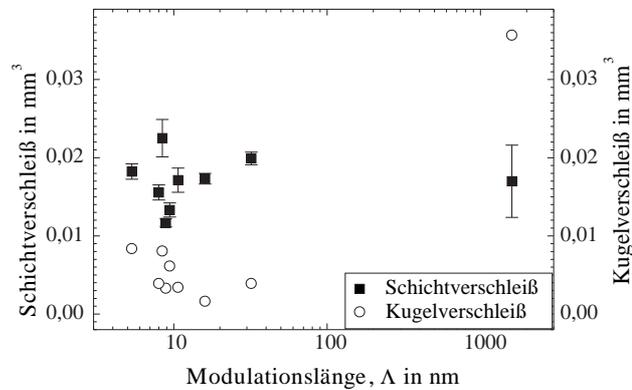
$$\sigma = \frac{N}{2} \left( \frac{d_{Si_3N_4}}{d_{ges}} \cdot \sigma_{Si_3N_4} + \frac{d_{B_4C}}{d_{ges}} \cdot \sigma_{B_4C} \right) = -2,4 GPa \quad (4.6)$$

mit $\sigma_{Si_3N_4/B_4C}$	=	Eigenspannung der Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C-Viellagenschicht
$d_{ges}$	=	Gesamtschichtdicke in nm
$d_{Si_3N_4}$	=	Einzellagendicke der Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Lage in nm
$d_{B_4C}$	=	Einzellagendicke der B <sub>4</sub> C-Lage in nm
$\sigma_{Si_3N_4}$ bzw. $\sigma_{B_4C}$	=	Eigenspannung der Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - bzw. B <sub>4</sub> C-Schichten in GPa
$N$	=	Anzahl der Einzellagen

Die Eigenspannungswerte der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten lagen zwischen  $\sigma=-1 GPa$  und  $\sigma=-1,5 GPa$  und fielen somit signifikant geringer als der gewichtete Mittelwert nach Gleichung (4.6) aus. Auf die Entstehung der Eigenspannungen in Viellagensystemen wird in Kap. 5.2.2.1 eingegangen.



**Abbildung 4.63:** Mittenrauwert und Reibwert der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Schichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=1,6 \mu\text{m}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300 \text{ W}$  bzw.  $10 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}}=17 \text{ cm}$ ).

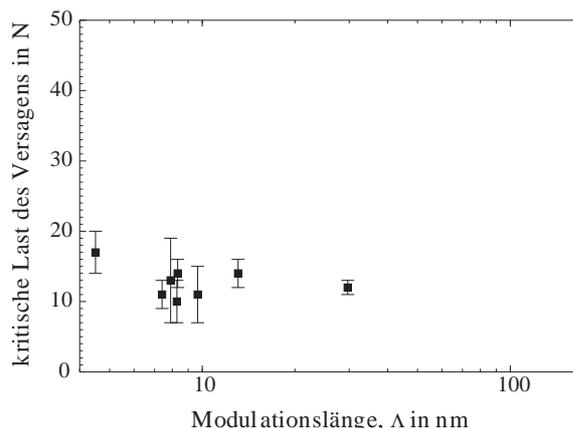


**Abbildung 4.64:** Schicht- und Kugelverschleiß der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Schichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=1,6 \mu\text{m}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300 \text{ W}$  bzw.  $10 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14 \text{ Pa}$  bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}}=17 \text{ cm}$ ).

#### 4.2.2.3 Schichtverhalten

##### Verhalten unter tribologischer Beanspruchung

Zur Abschätzung des tribologischen Verhaltens der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten gegenüber den unter den gleichen Bedingungen hergestellten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und  $\text{B}_4\text{C}$ -Einlagenschichten wurden der Mittenrauwert der Schichtoberfläche und der Reibwert (Abb. 4.63) sowie der Schicht- und der Kugelverschleiß (Abb. 4.64) in Abhängigkeit der Modulationslänge untersucht. In Tab. 3.5 in Kap. 3.4.1 sind die versuchsrelevanten Bedingungen zusammengestellt. Die Reibwerte der Einlagenschichten wurden in vorangestellten Kapiteln gemessen. Für die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - bzw.  $\text{B}_4\text{C}$ -Schicht wurde ein Reibwert von  $\mu_{\text{Si}_3\text{N}_4}=0,69$  bzw.  $\mu_{\text{B}_4\text{C}}=0,72$  ermittelt. Damit lagen die Reibwerte der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten in dem gleichen Wertebereich wie die der Einlagenschichten. Auch hier beeinflusste die

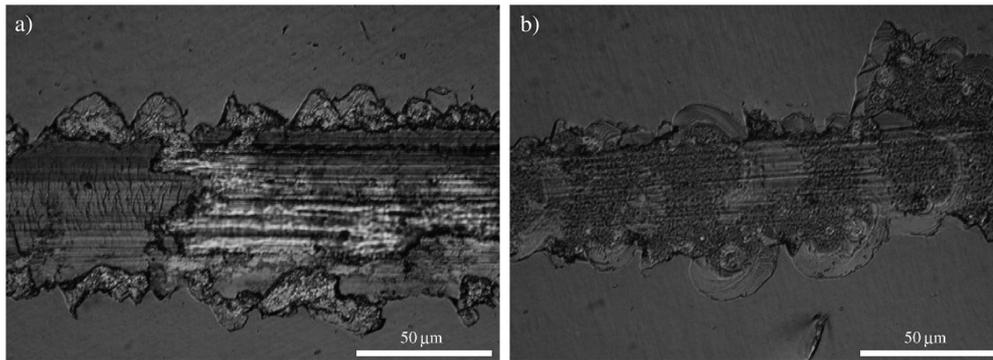


**Abbildung 4.65:** Kritische Last des Versagens der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten unterschiedlicher Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=1,6 \mu\text{m}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$  bzw.  $10\text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14\text{ Pa}$  bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2\text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}}=17\text{ cm}$ ).

Vickers-Härte der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht das tribologische Verhalten. Beide Kurven, die der Vickers-Härte und die des Reibwertes zeigten im wesentlichen einen ähnlichen Verlauf. Die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten, die eine höhere Vickers-Härte aufwiesen, hatten gleichzeitig auch einen höheren Reibwert (vgl. auch Kap. 4.2.1.3). Dennoch konnte eine geringfügige Reduktion des Reibwertes ( $\mu_{\text{Si}_3\text{N}_4}=0,69$ ,  $\mu_{\text{B}_4\text{C}}=0,72 \Rightarrow \bar{\mu}_{\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}}=0,71$ ) gemessen werden. Der Mittenrauwert zeigte eine Tendenz zu höheren Werten bei kleineren Modulationslängen, wobei zwei Proben einen signifikant höheren Mittenrauwert besaßen. Der Schicht- und der Kugelverschleiß dieser Paarung zeigten im wesentlichen keine Abhängigkeit von der Modulationslänge. Für Modulationslängen im Bereich von  $\Lambda=10\text{ nm}$  sind in Abb. 4.64 Schwankungen der Verschleißvolumina zu beobachten. Der Kugelverschleiß der zweilagigen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht war um etwa das vierfache höher als die der anderen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten. Da über die Verschleißvolumina der Schicht und des Gegenkörpers der B<sub>4</sub>C-Schicht keine Werte vorlagen (siehe Kap. 4.1.2.4), könnten der Schicht- und Kugelverschleiß der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten nicht beurteilt werden.

### Verhalten des Schicht-Substratverbundes

Die kritische Last des Versagens im Ritztest der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Schichten in Abhängigkeit der Modulationslänge ist in Abb. 4.65 dargestellt. Mit Werten zwischen 10 N und 30 N lag die kritische Last des Versagens im Ritztest im gleichen Bereich wie die der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagenschichten und nahm ebenfalls mit abnehmender Modulationslänge  $\Lambda$  zu. Abbildung 4.66 zeigt bei einer 500-fachen Vergrößerung lichtmikroskopische Aufnahmen der Ritzspuren zweier verschiedener Modulationslängen  $\Lambda=1600\text{ nm}$  und  $\Lambda=5,33\text{ nm}$ . Alle



**Abbildung 4.66:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Ritzspur der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten unterschiedlicher Modulationslängen, (a)  $\Lambda=1600$  nm, (b)  $\Lambda=5,33$  nm ( $d_{\text{ges}}=1,6$   $\mu\text{m}$ ,  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W bzw. 10 W,  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}=0,14$  Pa bzw.  $p_{\text{Ar}}=0,2$  Pa,  $d_{\text{TS}}=17$  cm).

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten zeigten kohäsives Schichtversagen.

### 4.2.3 SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten

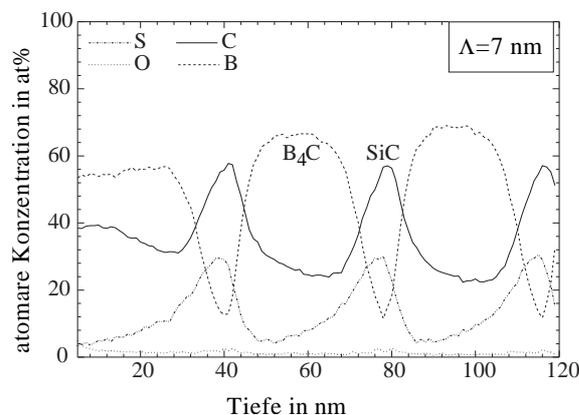
Die SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten wurden bei Raumtemperatur abgeschieden. Als erste Schicht auf dem Substrat wurde SiC gewählt, da die ohne externe Heizung abgeschiedene B<sub>4</sub>C-Schicht eine ungenügende Haftung auf den Substraten zeigte. Die Beschichtungszeiten für die beiden Komponenten des Viellagensystems wurden so gewählt, dass die unterschiedlichen Aufwachsrate sich ausglich und sich ein Verhältnis der Schichtdicken  $l_{\text{SiC}}/l_{\text{B}_4\text{C}}=1$  ergab. Bei einer konstanten Gesamtschichtdicke von  $d=2,1 \mu\text{m}$  wurde die Anzahl der Lagen variiert. Desweiteren wurde bei einer Modulationslänge von  $\Lambda=11,67 \text{ nm}$  die Lagendicke der beiden Komponenten zueinander verändert.

#### 4.2.3.1 Schichtkonstitution

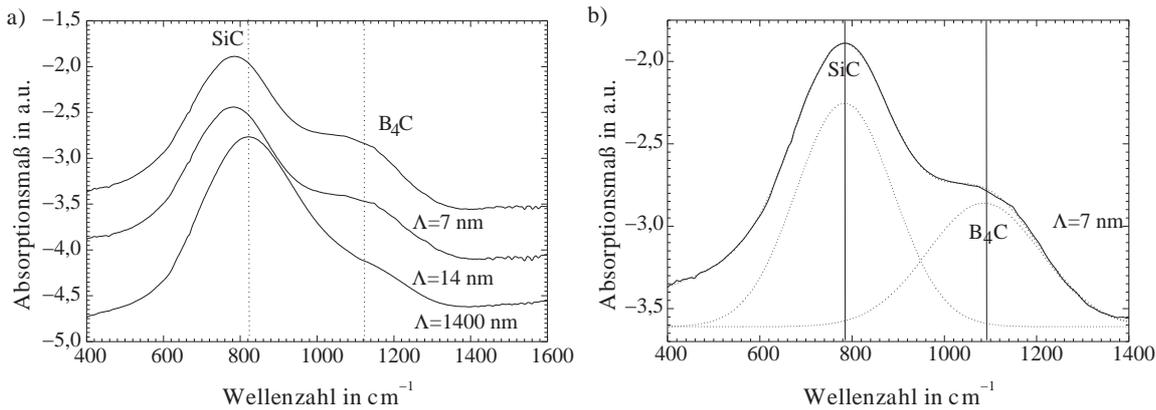
##### Augerelektronenspektroskopie

Ein Ausschnitt aus dem Konzentrationstiefenprofil einer Viellagenschicht mit  $\Lambda=11,67 \text{ nm}$  ist in Abb. 4.67 zu sehen und zeigt eine stöchiometrische Zusammensetzung ( $[\text{Si}]:[\text{C}]=1:1$  und  $[\text{B}]:[\text{C}]=4:1$ ) der beiden Schichtmaterialien. Aufgrund der geringen Diffusionslänge bei Beschichtungen ohne externe Heizung erstrecken sich hier die Übergänge über etwa 1 nm. Der aus dem Konzentrationstiefenprofil abgelesene Wert für den Übergangsbereich ist lediglich eine Abschätzung, da durch den Beschuss mit Ionen ( $E_{\text{kin}}=250 \text{ eV}$ ) zum Abtrag der Schichten eine Durchmischung induziert wird. Zusätzlich muss bedacht werden, dass die Auger-Elektronen eine gewisse Informationstiefe besitzen (vgl. Kap. 3.2.1).

Die Durchmischung wird in diesem Fall durch die kinetische Energie der schichtbildenden Teilchen und die durch die geringe Beweglichkeit der Teilchen verursachte Oberflächenrauheit der Einzellagen beeinflusst. Eine genauere Methode zur Bestimmung der Breite



**Abbildung 4.67:** Konzentrationstiefenprofil der chemischen Zusammensetzung der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten,  $\Lambda=140 \text{ nm}$  ( $d_{\text{ges}}=2,1 \text{ cm}$ ,  $T_S=120^\circ \text{ C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $P=300 \text{ W}$ ,  $d_{\text{TS}}=5,5 \text{ cm}$ ).



**Abbildung 4.68:** FTIR-Spektren der SiC/ $\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten, (a)  $\Lambda = 2100 \text{ nm}$ ,  $\Lambda = 140 \text{ nm}$ ,  $\Lambda = 7 \text{ nm}$ , (b) FTIR-Spektrum für  $\Lambda = 14 \text{ nm}$  mit zugehöriger Entfaltung der beiden gaußförmigen Absorptionsbanden für SiC ( $\nu_{\text{SiC}} = 780 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{B}_4\text{C}$  ( $\nu_{\text{B}_4\text{C}} = 1080 \text{ cm}^{-1}$ ) ( $d_{\text{ges}} = 2,1 \text{ cm}$ ,  $T_S = 120^\circ \text{ C}$ ,  $p_{\text{Ar}} = 0,2 \text{ Pa}$ ,  $P = 300 \text{ W}$ ,  $d_{\text{TS}} = 5,5 \text{ cm}$ ).

der Übergänge ist die Röntgenreflektivität.

### Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

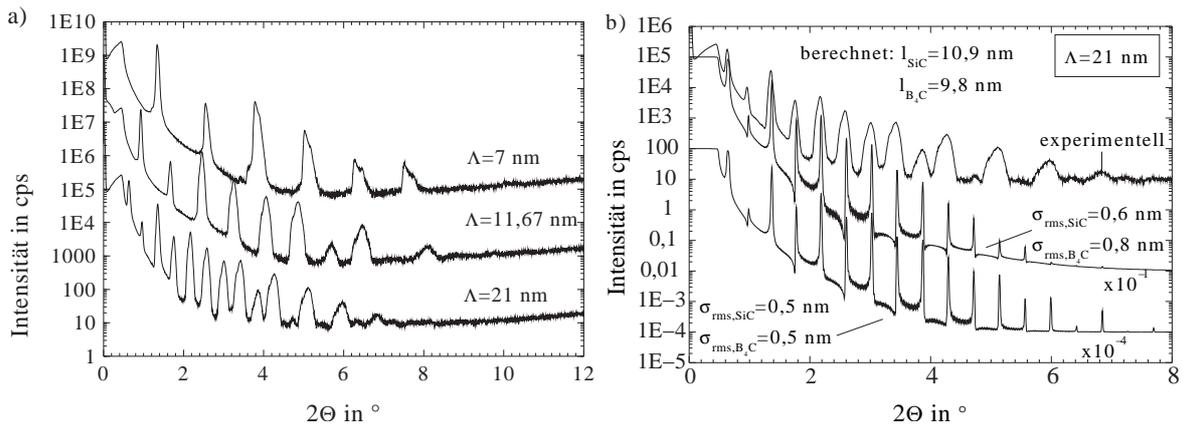
Die FTIR-Spektren setzen sich aus den Absorptionsbanden des SiC bei  $\nu_{\text{SiC}} = 780 \text{ cm}^{-1}$  und des  $\text{B}_4\text{C}$  bei  $\nu_{\text{B}_4\text{C}} = 1080 \text{ cm}^{-1}$  zusammen. Abbildung 4.68 zeigt exemplarisch drei FTIR-Spektren der SiC/ $\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten mit den Modulationslängen  $\Lambda = 2100 \text{ nm}$ ,  $\Lambda = 14 \text{ nm}$  und  $\Lambda = 7 \text{ nm}$  in einem Wellenzahlbereich von  $\nu = 300\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ . Zur übersichtlicheren Darstellung wurden die drei Spektren vertikal gegeneinander verschoben.

Der Vergleich dieser drei FTIR-Spektren in Abb. 4.68 zeigt die Überlagerung der Absorptionsbanden der SiC- und  $\text{B}_4\text{C}$ -Lage. Je größer das relative Verhältnis der zuerst durchstrahlten Einzellege (hier: SiC) zur Gesamtschichtdicke war, desto mehr wurde in dieser Lage absorbiert und desto deutlicher trat die Absorptionsbande im FTIR-Spektrum der SiC/ $\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten hervor. Bei Betrachtung der Lage der SiC-Absorptionsbande konnte eine Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen mit abnehmender Modulationslänge beobachtet werden.

Allgemein diene die FTIR-Spektren zur Kontrolle der Zusammensetzung. Hätte sich beispielsweise die Zusammensetzung durch Diffusion, die Stöchiometrie durch instabile Beschichtungsprozesse oder die Menge der Verunreinigungen geändert, wären weitere Absorptionsbanden (z.B. B-N, Si-O, C-H, Si-H etc.) aufgetreten.

### Röntgenreflektivität

In Abb. 4.69 sind die Röntgenreflektivitätsspektren (XRR) von drei SiC/ $\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten mit einer Modulationslänge  $\Lambda = 21 \text{ nm}$ ,  $11,67 \text{ nm}$  und  $7 \text{ nm}$  als Beispiel abge-



**Abbildung 4.69:** Röntgenreflektivitätsspektren der SiC/B<sub>4</sub>C-Schichten (a) für unterschiedliche Modulationslängen,  $\Lambda=16$  nm,  $\Lambda=10,67$ ,  $\Lambda=5,33$  nm, (b)  $\Lambda=21$  nm und simuliert XRR-Spektrum, berechnet:  $l_{\text{SiC}}=9,8$  nm,  $l_{\text{B}_4\text{C}}=10,9$  nm ( $d_{\text{ges}}=2,1$   $\mu\text{m}$ ,  $T_{\text{S}}=120^\circ$  C,  $p_{\text{Ar}}=0,2$  Pa,  $P=300$  W,  $d_{\text{TS}}=5,5$  cm).

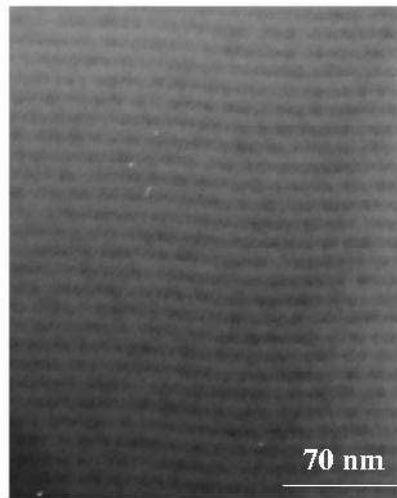
bildet. Die Spektren zeigen bis zu neun verschiedene Ordnungen von Intensitätsmaxima. Anhand der Ordnung und der zugehörigen Winkelposition konnte die Modulationslänge  $\Lambda$  bestimmt werden (vgl. Gleichung (4.4)). Zusätzlich konnte durch Simulation der Röntgenreflektivitätsspektren unter Verwendung der Software WinGixa (vgl. Kap. 3.2.3) die Breite  $\sigma_{rms}$  der Übergangszonen ermittelt werden. Simulationen zeigten, dass die Durchmischung durch Diffusion und Rauheit der Grenzflächen bei den SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten gering war, sie betrug etwa 0,5 nm. Die Dicke der Einzellagen wich bei dieser Kurve aufgrund der kurzen Beschichtungszeiten für die Einzellagen und der damit verbundenen Ungenauigkeit um ca. 9% ab.

### Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

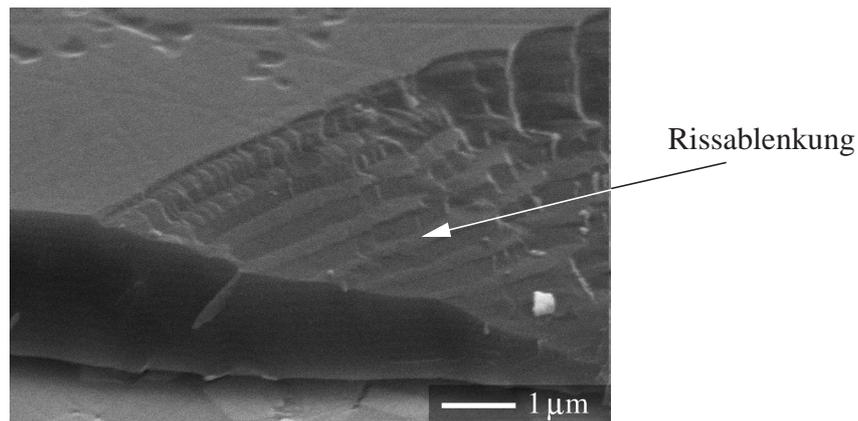
Abbildung 4.70 zeigt eine Hellfeldaufnahme der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht mit 360 Einzellagen bzw. einer Modulationslänge von  $\Lambda=11,67$  nm, die bei einer 60.000-fachen Vergrößerung aufgenommen wurde. Die Einzellagen sind in dieser Aufnahme gut zu erkennen. Anhand der Hellfeldaufnahme zeigt sich, wie auch bei der XRR-Analyse gefundene konstante Lagendicke über die gesamte Schichtdicke.

### Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 4.71 zeigt eine mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Versagensfläche entlang einer Ritzspur. Es handelt sich hier um eine SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht mit 30 Einzellagen bzw. einer Modulationslänge von  $\Lambda=140$  nm. Deutlich ist die Rissablenkung entlang der Grenzflächen zwischen den Einzellagen erkennbar, so dass auf diese Weise



**Abbildung 4.70:** Ausschnitt aus einer Hellfeld-Aufnahme (60.000-fachen Vergrößerung) der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht mit einer Modulationslänge  $\Lambda=11,67$  nm ( $d_{\text{ges}}=2,1$   $\mu\text{m}$ ,  $T_S=120^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W,  $p_{\text{Ar}}=0,2$  Pa,  $d_{\text{TS}}=5,5$  cm).



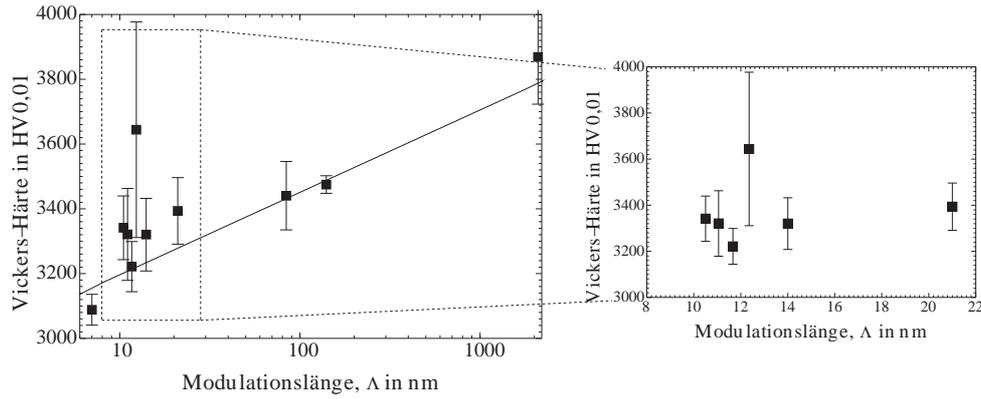
**Abbildung 4.71:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Bruchgefüges einer SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht mit  $\Lambda=140$  nm ( $d_{\text{ges}}=2,1$   $\mu\text{m}$ ,  $T_S=120^\circ\text{C}$ ,  $P=300$  W,  $p_{\text{Ar}}=0,2$  Pa,  $d_{\text{TS}}=5,5$  cm).

trotz des geringen Materialkontrasts (vgl. Kap. 4.2.1.1) die Einzellagen in Abb. 4.71 gut zu unterscheiden sind.

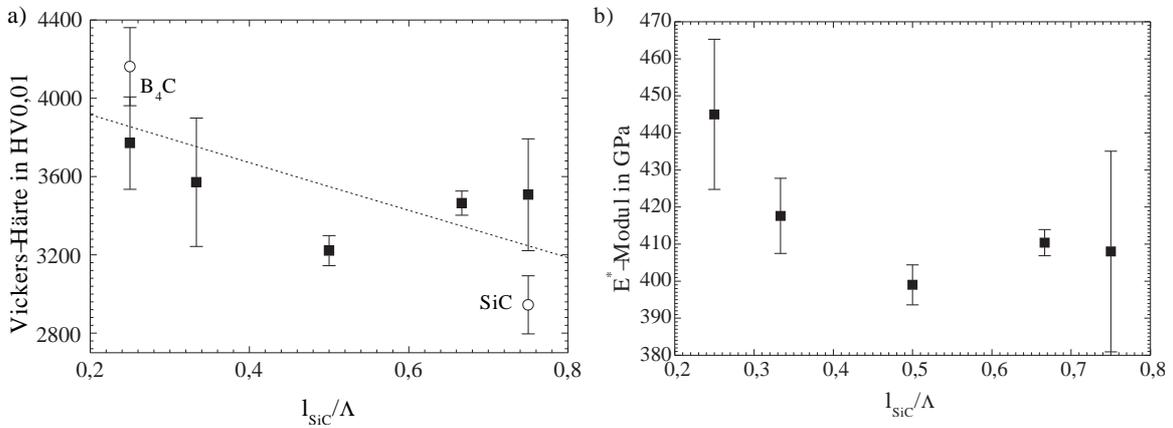
#### 4.2.3.2 Schichteigenschaften

##### Mikrohärte und Elastizitätsmodul

In Abb. 4.72 ist die Vickers-Härte der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten für verschiedene Modulationslängen  $\Lambda$  in logarithmischer Skala bei konstanter Gesamtschichtdicke dargestellt. Abb. 4.72b zeigt den Bereich für die Modulationslänge  $\Lambda=8$ –22 nm noch einmal ver-



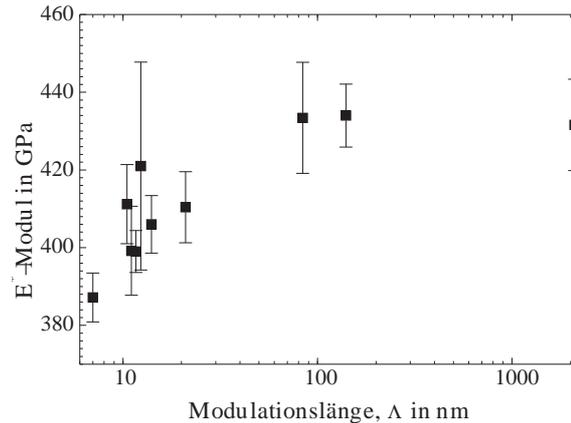
**Abbildung 4.72:** Vickers-Härte der SiC/B<sub>4</sub>C-Schichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei einer konstanten Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $T_S=120^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $P=300 \text{ W}$ ,  $d_{\text{TS}}=5,5 \text{ cm}$ ).



**Abbildung 4.73:** Vickers-Härte und  $E^*$ -Modul der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten bei unterschiedlichen Schichtdickenverhältnissen bei konstanter Modulationslänge  $\Lambda=11,67 \text{ nm}$  und Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $T_S=120^\circ\text{C}$ ,  $P=300 \text{ W}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $d_{\text{TS}}=5,5 \text{ cm}$ ).

größert. Für abnehmende Modulationslängen fiel die Vickers-Härte von einem hohen Wert, der etwas geringer als die Vickers-Härte für die B<sub>4</sub>C-Schicht war, bis auf einen Wert etwas oberhalb der Vickers-Härte der SiC-Schicht ( $\Lambda=7 \text{ nm} \Rightarrow 3090 \text{ HV}_{0,01}$ ). Damit lag die Vickers-Härte mit Ausnahme der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht mit einer Modulationslänge  $\Lambda=12,33 \text{ nm}$  sowie  $\Lambda=2100 \text{ nm}$  unterhalb des arithmetischen Mittelwertes aus den beiden Einlagerschichten (SiC:  $2945 \text{ HV}_{0,01}$ , B<sub>4</sub>C:  $4160 \text{ HV}_{0,01} \Rightarrow 3550 \text{ HV}_{0,01}$ ). Trotz der vorhandenen Rissablenkung an den Grenzflächen wurde hier keine Härteerhöhung mit steigender Lagenzahl gefunden.

Zur zusätzlichen Untersuchung des Verhaltens der Härte und des  $E^*$ -Moduls wurde das Lagendickenverhältnis  $l_{\text{SiC}}/\Lambda$  ( $l_{\text{SiC}}/\Lambda=0,25; 0,33; 0,5; 0,66; 0,75$ ) bei einer konstanten Lagenzahl von 360 bzw. der Modulationslänge  $\Lambda=11,67 \text{ nm}$  variiert. In Abb. 4.73a ist die Vickers-Härte über das Lagendickenverhältnis  $l_{\text{SiC}}/\Lambda$  aufgetragen. Zusätzlich wurden die



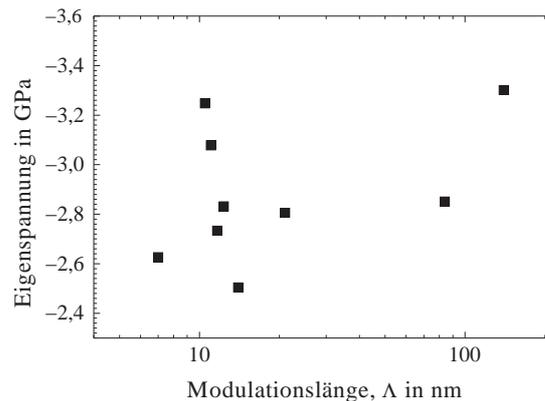
**Abbildung 4.74:**  $E^*$ -Modul der SiC/B<sub>4</sub>C-Schichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $T_S=120^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $P=300 \text{ W}$ ,  $d_{\text{TS}}=5,5 \text{ cm}$ ).

Vickers-Härtewerte von B<sub>4</sub>C und SiC eingetragen. Die gestrichelte Linie gibt den arithmetischen Mittelwert der Härte entsprechend der jeweiligen Volumenanteile von SiC und B<sub>4</sub>C in den Viellagenschichten an. Es ist zu erkennen, dass die Vickers-Härte der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten bei einer konstanten Modulationslänge  $\Lambda=11,67 \text{ nm}$  abhängig vom Lagendickenverhältnis  $l_{\text{SiC}}/\Lambda$  war. Die Vickers-Härten der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten lagen für Lagendickenverhältnisse  $0 \leq l_{\text{SiC}}/\Lambda \leq 0,5$  unter dem Vickers-Härtewert berechnet aus dem Volumenverhältnis gemäß  $l_{\text{SiC}}/\Lambda$ . Erst für Lagendickenverhältnisse  $l_{\text{SiC}}/\Lambda \geq 0,5$  war die Vickers-Härten oberhalb des Mittelwertes. Die SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschicht mit einem Lagendickenverhältnis  $l_{\text{SiC}}/\Lambda=0,5$  wies die geringste Vickers-Härte auf. Da es sich bei der obersten Lage um B<sub>4</sub>C handelte, war für höhere Volumenanteile des B<sub>4</sub>C in den SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten der Anteil des Vickers-Pyramideneindrucks im B<sub>4</sub>C, das die größere Vickers-Härte besaß, größer. Demnach war zu erwarten, dass die Vickers-Härte dieser SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten höher lag, als für größere Lagendickenverhältnisse.

Der  $E^*$ -Modul der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten verhält sich in den untersuchten Abhängigkeiten analog zur Vickers-Härte und bewegt sich in einem Bereich zwischen 380–440 GPa. Damit liegt er um den arithmetischen Mittelwert der Einzellagen (SiC:  $E_{\text{SiC}}^*=360 \text{ GPa}$ , B<sub>4</sub>C:  $E_{\text{B}_4\text{C}}^*=480 \Rightarrow 420 \text{ GPa}$ ).

## Eigenspannung

Abbildung 4.75 zeigt die Eigenspannungen der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge. Die Eigenspannung der B<sub>4</sub>C-Schicht konnte nicht gemessen werden, da die bei Raumtemperatur abgeschiedenen B<sub>4</sub>C-Schichten nicht ausreichend gut auf dem Siliziumsubstrat hafteten und vom Rand der Biegebalken her delaminierten. Die



**Abbildung 4.75:** *Eigenstressung der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{ges}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $T_S=120^\circ\text{C}$ ,  $P=300\text{ W}$ ,  $p_{Ar}=0,2\text{ Pa}$ ,  $d_{TS}=5,5\text{ cm}$ ).*

Eigenstressung konnte auf etwa -2,9 GPa abgeschätzt werden. Die Eigenstressung der SiC-Schicht wurde zu -3,4 GPa bestimmt. Ein Vergleich der Einzellage mit den Viellagenschichten war demnach nicht möglich. Die Eigenstressung der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten waren geringer als die der SiC- und B<sub>4</sub>C-Schicht. Es konnte aber ein Minimum der Druck-eigenstressung für geringere Modulationslänge beobachtet werden.

clearpage

#### 4.2.3.3 Schichtverhalten

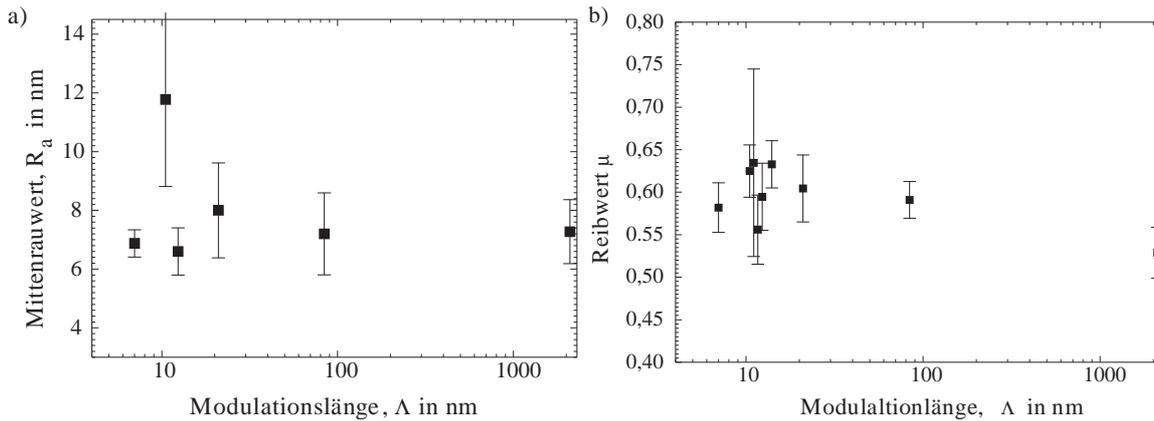
##### Verhalten unter tribologischer Beanspruchung

Abbildung 4.76 zeigt den Mittenrauwert  $R_a$  und den Reibwert  $\mu$ . Der Mittenrauwert stieg zu kleineren Modulationslängen zunächst etwas an und fiel danach wieder geringfügig auf unter 7 nm.

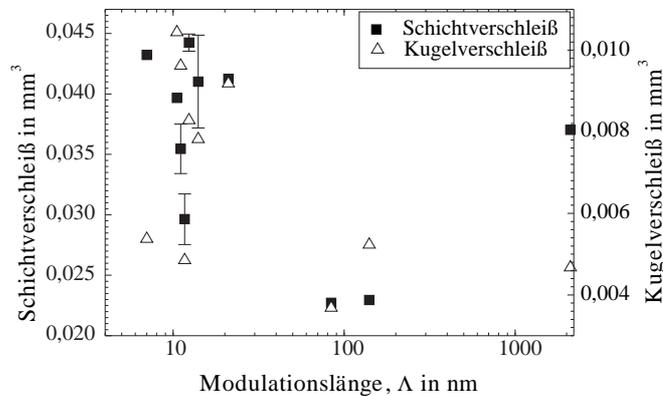
Die Reibwerte der Einzellagen wurden in vorhergehenden Kap. 4.1.2.4 sowie Kap. 4.1.3.4 zu  $\mu_{SiC}=0,57$  und zu  $\mu_{B_4C}=0,72$  ermittelt. Der Reibwert in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bewegte sich im Bereich von  $\mu_{SiC/B_4C}=0,55$  bis  $\mu_{SiC/B_4C}=0,63$ . Damit waren die Reibwerte geringer als der arithmetische Mittelwert ( $\mu_{SiC,B_4C}=0,65$ ) berechnet aus den oben genannten Werten für die Einzellagen.

In Abb. 4.77 ist der Schicht- und der Kugelverschleiß in der Paarung zwischen den SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten unterschiedlicher Modulationslängen  $\Lambda$  mit einer 100Cr6-Kugel dargestellt. Die genaueren Versuchsbedingungen sind in Tab. 3.5 in Kap. 3.4.1 zusammengefasst. Der Schichtverschleiß nahm zunächst mit abnehmender Modulationslänge  $\Lambda \geq 20$  nm ab und stieg bei weiter abnehmender Modulationslänge  $\Lambda \leq 20$  nm an. Mit dem Anstieg des Schichtverschleiß wurde auch eine Zunahme des Kugelverschleiß beobachtet.

In Abb. 4.78 ist der Schicht- und Kugelverschleiß bei konstanter Modulationslänge von



**Abbildung 4.76:** Mittenrauwert und Reibwert der  $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ -Schichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $T_S=120^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $P=300 \text{ W}$ ,  $d_{\text{TS}}=5,5 \text{ cm}$ ).

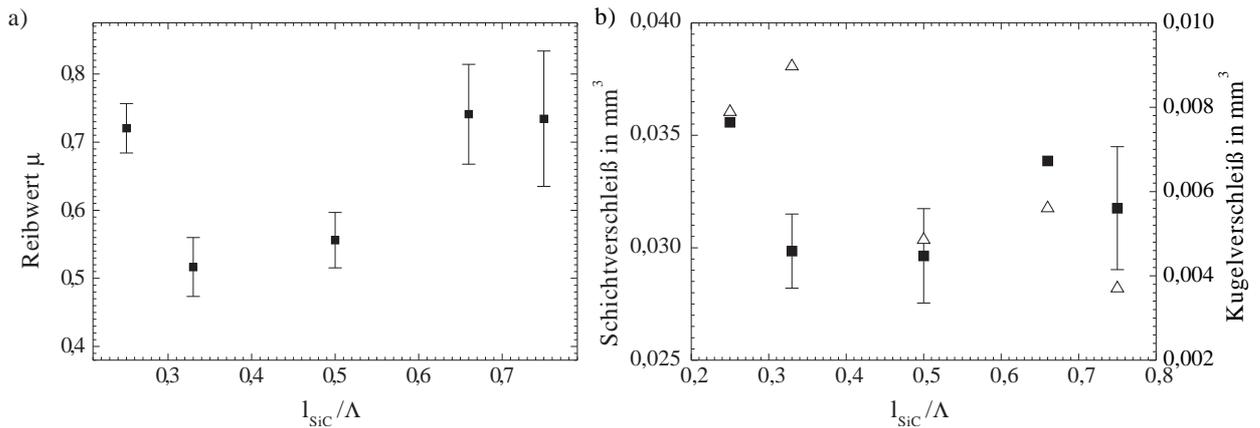


**Abbildung 4.77:** Schicht- und Kugelverschleiß der  $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ -Schichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{\text{ges}}=2,1 \mu\text{m}$ ,  $T_S=120^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ar}}=0,2 \text{ Pa}$ ,  $P=300 \text{ W}$ ,  $d_{\text{TS}}=5,5 \text{ cm}$ ).

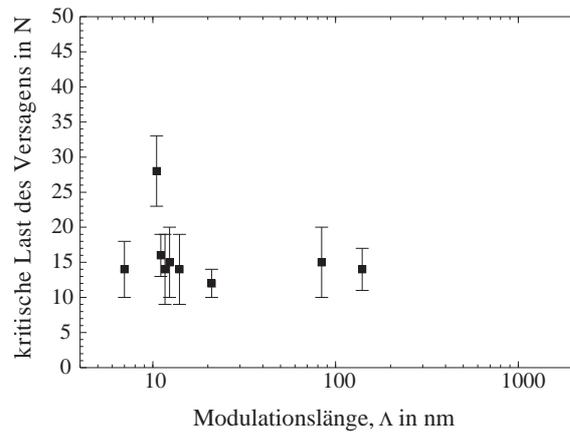
$\Lambda=11,67 \text{ nm}$  in Abhängigkeit des relativen Schichtdickenverhältnisses  $l_{\text{SiC}}/\Lambda$  dargestellt. Sowohl der Reibwert als auch der Schicht- und der Kugelverschleiß zeigten ein analoges Verhalten zum Verlauf der Vickers-Härte (Abb. 4.72) für verschiedene Lagendickenverhältnisse. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Vickers-Härte in diesem Viellagensystem eine das tribologische Verhalten bestimmende Einflussgröße war.

### Verhalten des Schicht-Substratverbundes

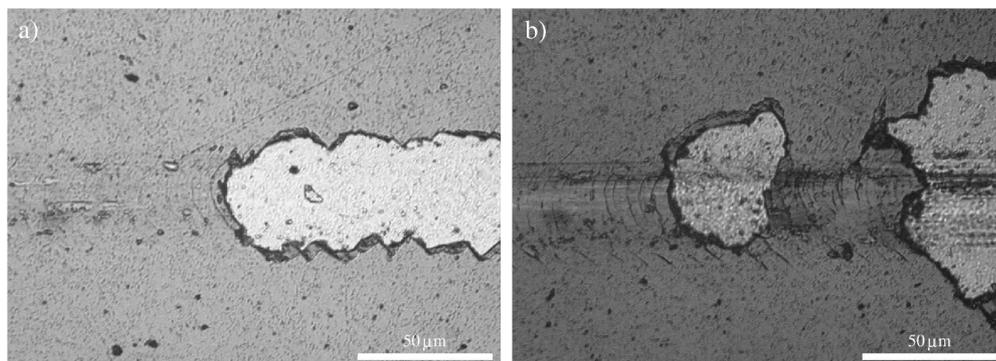
In Abb. 4.79 ist die im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens dargestellt. Die kritische Last lag bei  $15 \text{ N}$  für fast alle Viellagenschichten. Für Modulationslängen  $\Lambda$  zwischen  $20 \text{ nm}$  und  $10 \text{ nm}$  war ebenfalls wie in den bereits dargestellten  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ - und  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten ein leichter Anstieg der Haftfestigkeit zu beobachten. Die  $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten zeigten vorwiegend ein adhäsives Schichtversagen.



**Abbildung 4.78:** Reibwert, Schicht- und Kugelverschleiß der SiC/B<sub>4</sub>C-Schichten bei unterschiedlichen Schichtdickenverhältnissen bei konstanter Modulationslänge  $\Lambda=11,67$  nm und Gesamtschichtdicke ( $d_{ges}=2,1$   $\mu m$ ,  $T_S=120^\circ C$ ,  $p_{Ar}=0,2$  Pa,  $P=300$  W,  $d_{TS}=5,5$  cm).



**Abbildung 4.79:** Kritische Last des Versagens der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  bei konstanter Gesamtschichtdicke ( $d_{ges}=2,1$   $\mu m$ ,  $T_S=120^\circ C$ ,  $p_{Ar}=0,2$  Pa,  $P=300$  W,  $d_{TS}=5,5$  cm).



**Abbildung 4.80:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Ritzspur der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten unterschiedlicher Modulationslängen, (a)  $\Lambda=84$  nm, (b)  $\Lambda=10,5$  nm;  $d_{ges}=1,6$   $\mu m$ ,  $T_S=120^\circ C$ ,  $P=300$  W,  $p_{Ar}=0,2$  Pa,  $d_{TS}=5,5$  cm.



# Kapitel 5

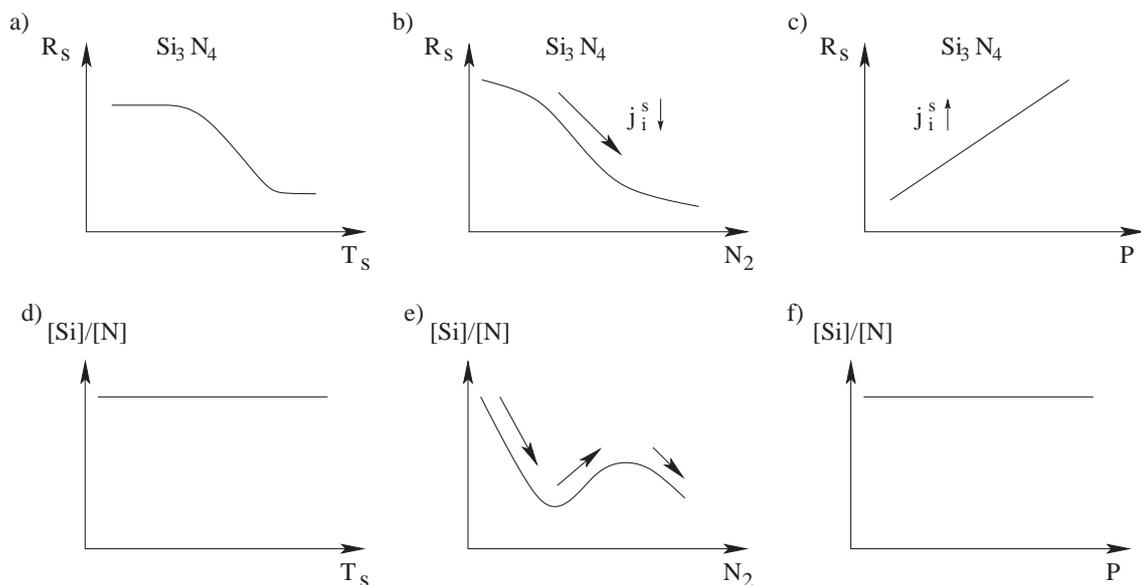
## Diskussion

### 5.1 Einlagenschichten

#### 5.1.1 Aufbau der Einlagenschichten

##### 5.1.1.1 Siliziumnitrid

Zu Beginn dieses Kapitels soll zunächst auf die Aufwachsrate eingegangen werden, da sie nicht nur für die Wirtschaftlichkeit der industriellen Nutzung wichtig ist, sondern auch zum Verständnis des Schichtaufbaus beitragen kann. Die Aufwachsrate (Abb. 5.1a) der in einer konstant zusammengesetzten Ar/N<sub>2</sub>-Gasphase abgeschiedenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schichten



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung des relativen Zusammenhangs zwischen Aufwachsrate der Schichten, der Gaszusammensetzung und der Substrattemperatur  $T_S$  der  $Si_3N_{4-x}$ -Schichten ( $R_S$ : Aufwachsrate,  $j_i^s$ : Ionenstromdichte,  $P$ : Targetleistung).

nahm oberhalb einer Substrattemperatur  $T_S$  von  $350^\circ\text{C}$  ab. Ursache hierfür ist der „*Sticking*“-Koeffizient (siehe Kap. 4.1.1). Aufgrund der zunehmenden Substrattemperatur erhalten die kondensierenden Teilchen eine hohe Energie, wodurch die Wahrscheinlichkeit für eine thermische Desorption ansteigt.

Bei den Siliziumnitridschichten führte ein höherer Anteil an Stickstoff zu einer deutlichen Abnahme der Aufwachsrate. In Tab. 5.1 ist der massenabhängige Teil der totalen Zerstäubungsraten  $Y_{tot}^*(m_i, m_a)$  mit der massenabhängigen Funktion  $\alpha\left(\frac{m_i}{m_a}\right)$  aus Gleichung (2.15) in Kap. 2.2.2 für Argon bzw. Stickstoff als Ionen zur Zerstäubung von Silizium und Stickstoff angegeben.

$$Y_{tot}^*(m_i, m_a) = \frac{m_i \cdot m_a}{m_i + m_a} \cdot \alpha\left(\frac{m_i}{m_a}\right) \quad (5.1)$$

Nach Gleichung (5.1) ist die Zerstäubungsrate abhängig von der Ionenenergie und der

Stoßpartner	$Y_{tot}^* \cdot E_i$
$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Si}$	$\approx 0,0560 \cdot E_i$
$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{N}$	$\approx 0,0368 \cdot E_i$
$\text{N}^+ \rightarrow \text{Si}$	$\approx 0,0467 \cdot E_i$
$\text{N}^+ \rightarrow \text{N}$	$\approx 0,0646 \cdot E_i$

**Tabelle 5.1:** Massenabhängiger Anteil der totalen Zerstäubungsrate  $Y_{tot}^*$  von Silizium und Stickstoff in einem Ar/N<sub>2</sub>-Plasma.

Massen der Ionen und Targetatome. Eine Abschätzung der Zerstäubungsausbeute aufgrund unterschiedlicher Massenverhältnisse  $m_a/m_i$  ergab keinen nennenswerten Unterschied zwischen Argon und Stickstoff. Die Ursache für die geringere Aufwachsrate war demnach die Abnahme der Ionenstromdichte auf die Targetoberfläche, da sie im Vergleich zu Argon in reinem Stickstoff auf etwa die Hälfte absank.

Durch Erhöhung der Targetleistung  $P$  änderten sich die Teilchenflüsse. Durch die so verursachte höhere Ionenstromdichte stieg die Anzahl der zerstäubten Targetatome und damit die Aufwachsrate (Abb. 5.1c).

Die Zusammensetzung der Gasphase wirkte sich neben der Aufwachsrate auch auf die chemische Zusammensetzung (Abb 5.1e) der Si<sub>3</sub>N<sub>4-x</sub>-Schichten aus. In reinem Argon wurden die Siliziumnitridschichten siliziumreich abgeschieden. Durch Zugabe von Stickstoff in die Gasphase wurde zunächst der Stickstoff auch aufgrund des Ionenbeschusses mit Argonionen ( $E_i = E_{\text{Ar}^+} \approx 30 \text{ eV}$ ) eingebaut, bis die stöchiometrische Zusammensetzung erreicht war. Danach nahm durch die vermehrte Bildung von reaktionsträgen N<sub>2</sub>-Molekülen entweder bereits in der Gasphase oder auch erst auf der Schichtoberfläche des bereits kondensierten Stickstoffs die Konzentration des Siliziums in den Schichten wieder zu. Die

Bildung von  $N_2$ -Molekülen an der Schichtoberfläche wurde zusätzlich durch die geringere Energie der Stickstoffionen gefördert, die nicht ausreichend war, um den Stickstoff durch Impulsübertrag in Vorwärtsrichtung in tiefere Lagen zu transportieren. Die  $N_2^+$ -Ionen ( $E_i = E_{N_2} = e_0 \cdot U_{Pl-W} \approx 30$  eV) dissoziierten zunächst an der Oberfläche und verloren dadurch Dissoziationsenergie ( $N_2^+ \rightarrow N + N^+$ ,  $E_{Diss, N_2^+} = 9,8$  eV). Die verbleibende Energie wird bei der Dissoziation im Mittel je zur Hälfte auf die beiden entstehenden Stickstoffteilchen ( $E_i = E_{N^+} \approx 10$  eV) übertragen. Eine weitere Erhöhung des Reaktivgases auf bis zu 100 vol% führte erneut zu einer stöchiometrischen Abscheidung des Siliziumnitrids. Es zeigte sich, dass die Substrattemperatur  $T_S$  und die Targetleistung  $P$  (Abb 5.1e) im Gegensatz zur Gaszusammensetzung keinen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung hatten.

Neben der Erhöhung der Substrattemperatur, die eine zunehmende Oberflächen- und Volumendiffusion verursachte, wirkten sich auch die anderen Beschichtungsparameter wie Gaszusammensetzung und Targetleistung auf den Aufbau des Gefüges aus. Durch die sich ändernde Aufwachsrate (Abb. 5.1a-c) aufgrund der variierten Beschichtungsparameter wurde die Morphologie der Schichten (Abb. 4.6 in Kap. 4.1.1.1) beeinflusst. Erhöhte sich die Aufwachsrate, so verringerte sich die Oberflächenbeweglichkeit der sich anlagernden Teilchen, da sie schneller durch neu ankommende Teilchen bedeckt wurden.

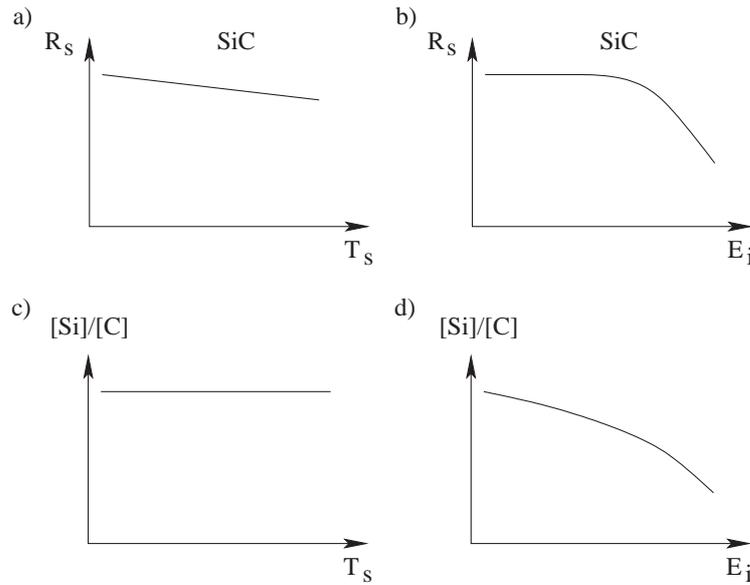
### 5.1.1.2 Siliziumcarbid

Bei der Untersuchung der SiC-Schichten konnte eine geringfügige Abnahme der Aufwachsrate (Abb. 5.2a) mit der Substrattemperatur  $T_S$  beobachtet werden. Ursache hierfür ist wie oben erläutert ein höherer „*Sticking*“-Koeffizient (siehe Kap. 4.1.1). Er ist ein Maß für die Reaktionsfähigkeit bzw. Haftfestigkeit einer Spezies an einer Oberfläche. Eine stärkere Abnahme der Aufwachsrate (Abb. 5.2b) wurde beim Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  gemessen. Die angelegte Substratvorspannung bewirkte eine Erhöhung der kinetischen Energie der auf die aufwachsende Schicht treffenden Ionen. Diese bildeten eine Stoßkaskade aus, wodurch es an der Oberfläche zu einer Impulsumkehr kam, was schließlich wieder zu einem vermehrten Abstäuben führte, sobald die auf diese Weise übertragene Energie die Schwellenenergie (vgl. Glg. 5.2, [79]) überschritt.

$$E_S = E_{SB} \left( 1,9 + 3,8 \cdot (m_a/m_i)^{-1} + 0,134(m_a/m_i)^{1,24} \right) \quad (5.2)$$

- mit  $E_S$  = Schwellenenergie in eV  
 $E_{SB}$  = Oberflächenbindungsenergie in eV  
 $m_i$  = Masse des einfallenden Teilchens in kg  
 $m_a$  = Masse des Atoms im Festkörper in kg

Desweiteren kam es zur Verdichtung der aufwachsenden Schicht, was ebenfalls zu einer



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung des relativen Zusammenhangs zwischen der Aufwachsrate, Substrattemperatur  $T_S$  und der Ionenenergie  $E_i$  der  $\text{SiC}_x$ -Schichten,  $R_S$ : Aufwachsrate.

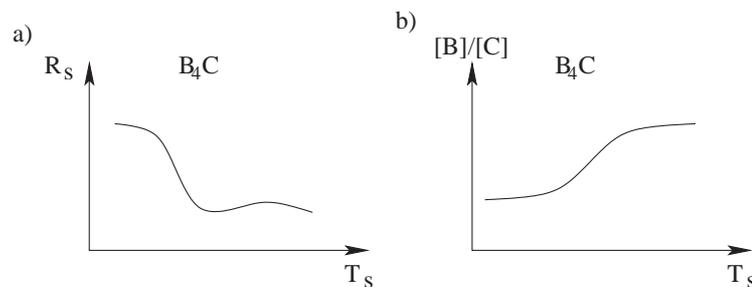
Abnahme der Aufwachsrate führte, da hier letztlich mehr Atome pro Volumen abgeschieden werden mussten.

Die chemische Analyse (Abb. 5.2c) der SiC-Schichten ergab eine konstante Zusammensetzung bei unterschiedlichen Substrattemperaturen  $T_S$ . Bei Variation der Substratvorspannung wurde ab  $U_S = -30$  V ein zunehmender Rückgang des Siliziumgehaltes (Abb. 5.2d) festgestellt. Der beobachtete Rückgang ist auf das bevorzugte Zerstäuben von Silizium aus der aufwachsenden Schicht zurückzuführen, da es im kovalenten, amorphen Netzwerk weniger fest gebunden ist als der Kohlenstoff [136], was bei zunehmender Substratvorspannung zu einer Verarmung an Silizium führte und somit zu einem Anwachsen des Volumenanteils des graphitisch gebundenen Kohlenstoffs.

Die erhöhte Beweglichkeit mit steigender Substrattemperatur und Substratvorspannung ermöglichte eine Umlagerung der statistisch an der Oberfläche angelagerten Atome, die durch Untersuchungen mittels FTIR- und Raman-Spektroskopie (Kap. 4.1.1.1, 4.1.2.2) nachgewiesen wurde. Hier war eine Änderung der Linienposition und -intensität in den Spektren aufgrund veränderter Bindungsverhältnisse beobachtbar. Der Vergleich der aus der Aufnahme im Beugungsmodus des TEM der amorphen SiC-Schichten (Abb. 4.20a) berechneten  $d_n$ -Werte mit den Netzebenenabständen des hexagonalen SiC aus [5] ergab ebenso wie die FTIR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen, dass in den amorphen SiC-Schichten eine Nahordnung der Atome vorlag [76]. Hierbei waren die Atome in der amorphen Phase nicht statistisch angeordnet, sondern in den gleichen Tetraedern wie kristallines SiC.

### 5.1.1.3 Borcarbid

Die Aufwachsrate (Abb. 5.3a) der  $B_{4-x}C$ -Schichten nahm mit der Substrattemperatur  $T_S$  stark ab. Dies ist mit der zunehmenden Oberflächendiffusion mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  zu begründen. Die Oberflächendiffusion sorgte für eine Abnahme der Dichte der durch Abschattungseffekte entstehenden Nanohohlräume. Die  $B_{4-x}C$ -Schichten wurden



**Abbildung 5.3:** Schematische Darstellung des relativen Zusammenhangs zwischen Aufwachsrate und der Zusammensetzung und der Substrattemperatur  $T_S$  der  $B_{4-x}C$ -Schichten.

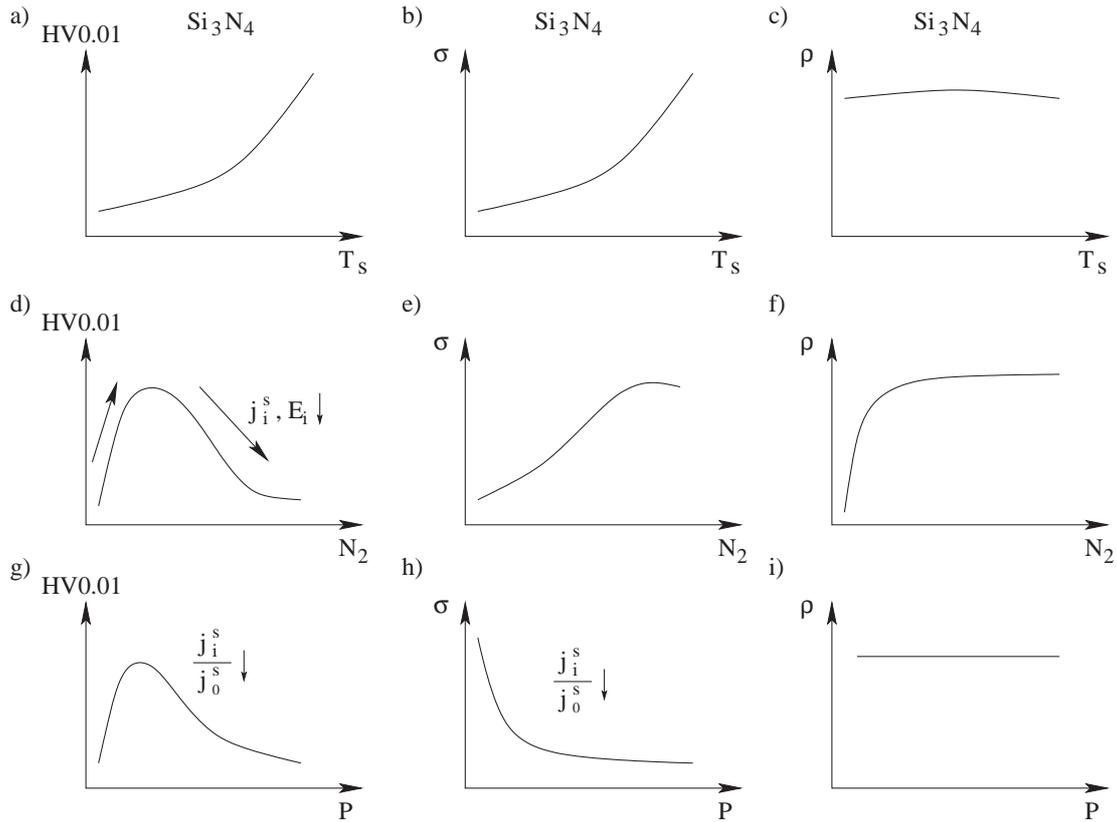
bei  $T_S \leq 350^\circ\text{C}$  kohlenstoffreich abgeschieden (Abb. 5.3b), die Ursache ist nicht geklärt, ebenso wie der hohen Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes der bei  $T_S \leq 350^\circ\text{C}$  abgeschiedenen  $B_4C$ -Schichten, da vor Beschichtungsbeginn ein guter Restgasdruck von  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar erreicht wurde. Mögliche Quellen sind die die Innenwände des Rezipienten bedeckenden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten und Stickstoffadsorbate.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die höhere Substrattemperatur sowie eine geringe Aufwachsrate günstig auf den Gefügebau auswirkten. Im allgemeinen ist die chemische Zusammensetzung im wesentlichen unabhängig von der Substrattemperatur. Desweiteren zeigte der Vergleich der chemischen Analyse mit den optischen Analyseverfahren FTIR- und Raman-Spektroskopie die Möglichkeit einer schnellen, qualitativen Abschätzung bzw. Kontrolle der chemischen Zusammensetzung mittels dieser auf.

## 5.1.2 Eigenschaften der Einlagenschichten

In diesem Kapitel sollen Eigenschaften der Einlagenschichten wie Härte, Eigenspannung sowie Dichte in Abhängigkeit der Abscheideparameter miteinander in Zusammenhang gebracht werden. Die Dichte wird hier mit einbezogen, da sie eine wichtige Eigenschaft ist und als Basis für das Verhalten anderer mechanischer Eigenschaften wie Härte und Eigenspannungen herangezogen werden kann.

Die bei den untersuchten Schichten gemessene allgemein hohe Dichte, die nahe der Dichte der kristallinen Modifikationen liegt, wurde neben den für die einzelnen Schichten spezifischen Ursachen durch den niedrig gewählten Arbeitsgasdruck (wenige Stöße der



**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung des relativen Zusammenhangs zwischen den Eigenschaften, der Substrattemperatur, der Gaszusammensetzung und der Targetleistung der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten ( $j_i^s$ : Ionensättigungsstromdichte,  $j_0^s$ : Neutralteilchenstromdichte,  $E_i$ : Ionenenergie).

zerstäubten Teilchen und die daraus resultierende geringfügige Reduktion der Energie der zerstäubten Teilchen), die geringe Aufwachsrate aufgrund der eingestellten Leistung und des großen Target-Substrat-Abstandes und den Winkel zwischen Magnetron und Substratoberfläche erreicht.

### 5.1.2.1 Siliziumnitrid

Zunächst sollen die Eigenschaften (Abb. 5.4) der Siliziumnitridschichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$ , der Gaszusammensetzung  $p_{\text{Ar}/\text{N}_2}$  und der Targetleistung  $P$  diskutiert werden. Bei Erhöhung der Substrattemperatur  $T_S$  bleibt die Dichte (Abb. 5.4c) nahezu konstant und die Eigenspannungen (Abb. 5.4b) steigen an.

Die gemessenen Eigenspannungen setzen sich additiv aus drei verschiedenen Komponenten zusammen:

$$\sigma_{\text{gemessen}} = \sigma_{\text{th}} + \sigma_i + \sigma_{\text{int}} \quad (5.3)$$

mit	$\sigma_{\text{gemessen}}$	=	gemessene Eigenspannung in GPa
	$\sigma_{\text{th}}$	=	thermische Eigenspannung in GPa
	$\sigma_{\text{i}}$	=	intrinsische Eigenspannung in GPa
	$\sigma_{\text{int}}$	=	Eigenspannung an den Grenzflächen in GPa

Die erste Komponente ist die thermische Eigenspannung  $\sigma_{\text{th}}$ , die durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Schichten und des Substrates verursacht wird, wenn ein großer Temperaturgradient vorliegt, d.h. bei hohen Abscheidetemperaturen tritt diese stets auf. Sie wird durch die in Gleichung (5.4) angegebene Abhängigkeit bestimmt:

$$\sigma_{\text{th}} = \frac{E_c}{1 - \nu_c} (\alpha_s - \alpha_c) \cdot \Delta T \quad (5.4)$$

mit	$\sigma_{\text{th}}$	=	thermische Eigenspannung in GPa
	$\Delta T$	=	Temperaturdifferenz in K
	$\alpha_s$	=	thermischer Ausdehnungskoeffizient des Substrates in $10^{-6} \text{ K}^{-1}$
	$\alpha_c$	=	thermischer Ausdehnungskoeffizient des Schichtmaterials in $10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Die zweite Komponente ist die intrinsische Eigenspannung  $\sigma_{\text{i}}$ . Sie beschreibt die Verspannung, die aufgrund der mikroskopischen Struktur, wie Gitterdefekten, Gitterverzerrungen oder Änderung der Schichtmorphologie wie eine Verdichtung, entsteht. Diese Komponente spielt bei ionengestützten Beschichtungsverfahren eine bedeutende Rolle, da durch die Teilchenimplantation die Morphologie des Materials beeinflusst wird und es so zu starken Verzerrungen des Gitters bzw. Verspannungen kommen kann, wodurch Druckeigenspannungen entstehen.

Die dritte Komponente  $\sigma_{\text{int}}$  wird durch schlechte Anpassung der Bindungslängen an den Grenzflächen zwischen den Lagen verursacht, die zu verspannten Bereichen führt.

Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Siliziumsubstrates ( $\alpha_{\text{Si}} = 4,7-7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) und der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten ( $\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) trug die thermische Eigenspannung bei hohen Substrattemperaturen zur gemessenen Eigenspannung bei. Der abgeschätzte Wert der Komponente der thermischen Eigenspannung lag bei  $T_S = 120^\circ\text{C}$   $\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4}(120^\circ\text{C}) = -0,1$  bis  $-0,2$  GPa und bei  $T_S = 700^\circ\text{C}$   $\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4}(350^\circ\text{C}) = -0,7$  bis  $-1,7$  GPa (vgl. Tabelle 5.3).

Die intrinsische Eigenspannung wird durch die Beschichtungsparameter bestimmt. Die entscheidenden Beschichtungsparameter, die zur Änderung der Flussverhältnisse führen, blieben aber bei Änderung der Substrattemperatur konstant und die höhere Substrattemperatur  $T_S$  würde durch Relaxationsprozesse zu einer Abnahme führen. Da es sich um amorphe Schichtsysteme handelte, war der Anteil, der durch schlechte Anpassung der Gitterstrukturen im Bereich der Grenzfläche hervorgerufen wird, hier nicht vorhanden. Dennoch konnte es aufgrund der hohen Energie der Ionen zu einer Verspannung der

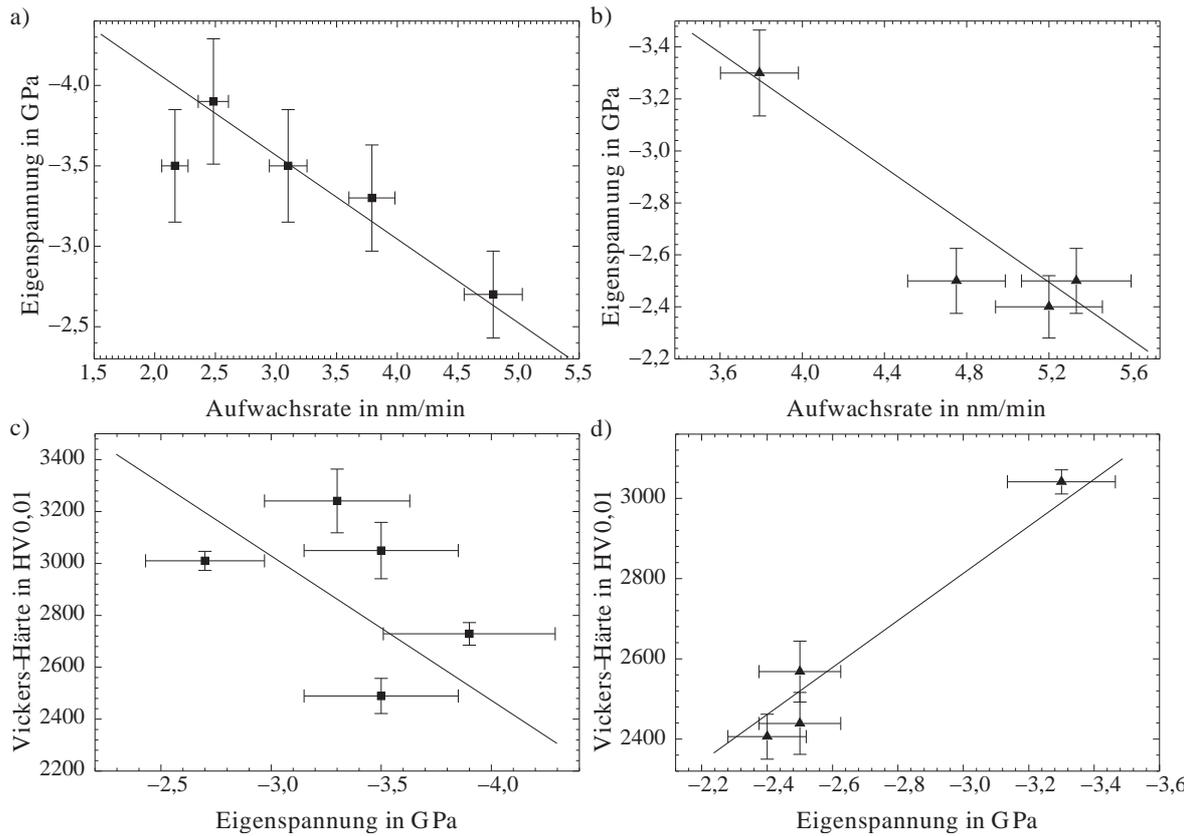
Schicht kommen.

Der Anstieg der Eigenspannung (Abb. 5.4b) konnte daher nur durch die thermische Eigenspannungskomponente und eine Änderung der Bindungsverhältnisse verursacht werden. Die zunehmenden Eigenspannungen waren letztendlich mit verantwortlich für die höhere Vickers-Härte.

Die Änderung der Gaszusammensetzung wirkte sich auf die Eigenspannung, die Vickers-Härte und die Dichte aus. Die Druckeigenspannung stieg mit zunehmendem Reaktivgasanteil an. Ein ähnliches Verhalten hatten Sugimoto et al. [154] bei der Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten in einem Ar/Kr-Gasgemisch beobachtet. Die Eigenspannung und die Vickers-Härte bildeten beide ein Maximum aus, deren Lage aber gegeneinander verschoben war. Der Anstieg der Vickers-Härte mit steigendem Reaktivgasanteil in der Gasphase war auf die zunehmende Eigenspannung und den Einbau von Stickstoff, der zur Bildung des härteren  $\text{Si}_3\text{N}_4$  führte, zurückzuführen. Bei weiterer Zugabe von Stickstoff sank die Vickers-Härte aufgrund der abnehmenden Ionenstromdichte und der damit verbundenen Abnahme der in die Schicht eingebrachten Energie. Die Dichte stieg bei Zugabe von 20 vol% Stickstoff in der Gasphase an und blieb dann bei weiterer Zugabe konstant. Die in reinem Argon abgeschiedene  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schicht zeigte eine um etwa 10% geringere Dichte. Dieser Dichteunterschied entstand durch den höheren Siliziumgehalt in der Schicht, so dass die gemessene Dichte zwischen der Dichte des Silizium und des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  lag. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Li et al. [94] für die in einem Ar/ $\text{N}_2$ -Gasgemisch abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten.

Die Variation der Targetleistung  $P$  zeigte keinen messbaren Einfluss auf die Dichte der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten. Die Eigenspannung (Abb.5.4h) und die Härte (Abb.5.4g) sanken mit steigender Targetleistung  $P$  durch die Abnahme der Ionenstromdichte im Vergleich zur Stromdichte der schichtbildenden Teilchen (vgl. Kap.4.1.1.2). Durch die abnehmende Ionenstromdichte verringerte sich die auf die adsorbierten Teilchen übertragene Energie, wodurch es zur Reduktion der intrinsischen Spannungen und damit auch der Härte kam. Die Dichte der hergestellten  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten liegt etwa 10% unter der des kristallinen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}=3,44 \text{ g/cm}^3$ ).

In Abb. 5.5a ist die Korrelation der Aufwachsrate und der Eigenspannung und der Einfluss der Eigenspannung auf die Härte der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten dargestellt. Es zeigte sich, dass die Eigenspannung mit abnehmender Aufwachsrate zunahm. Bei einer konstanten Substrattemperatur  $T_S=700^\circ\text{C}$  und unterschiedlichem Reaktivgasanteil in der Ar/ $\text{N}_2$ -Gasphase (Abb. 5.5c) wurde die Vickers-Härte nicht durch die Eigenspannungen hervorgerufen, sondern durch den unterschiedlichen Stickstoffgehalt in den Schichten. In Abb. 5.5d dagegen war der Stickstoffgehalt in den Schichten konstant, die Substrattemperatur  $T_S$  wurde variiert und die Härte wurde hier durch die Höhe der Eigenspannung bestimmt.

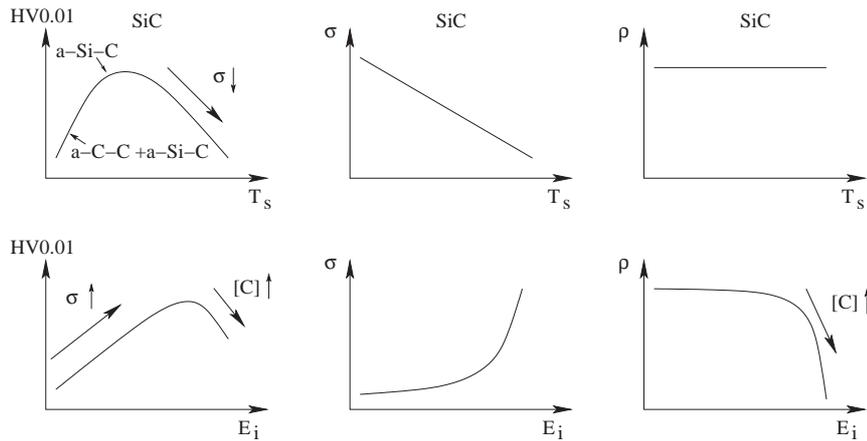


**Abbildung 5.5:** Korrelation zwischen Aufwachsrate und Eigenspannung (a,b), der Eigenspannung und Vickers-Härte (c,d) der  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schichten, (a,c) Gasvariati-on ( $\text{Ar}:\text{N}_2 = 0-100 \text{ vol\% N}_2$ ,  $T_S = 700^\circ \text{C}$ ), (b,d) Substrattemperatur  $T_S = 120-700^\circ \text{C}$ ;  $d_{TS} = 17 \text{ cm}$ .

### 5.1.2.2 Siliziumcarbid

Die Untersuchung der Eigenschaften der SiC-Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$  ergab eine hohe Dichte, eine hohe Vickers-Härte und eine mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  abnehmende Eigenspannung. Die hohe Dichte (nahe der Dichte von  $\alpha$ -SiC mit  $\rho_{\text{SiC}} = 3,2 \text{ g/cm}^3$ ) erklärte sich durch die geringe Aufwachsrate und ein hohes Verhältnis der Ionen zu schichtbildenden Teilchen, was zu einer hohen Oberflächendiffusion führte. Durch die ohnehin schon hohe Dichte der SiC-Schichten und das damit verbundene Gefüge hoher Dichte und geringe Anzahl an Nanohohlräumen führte die Substrattemperatur  $T_S$  zu keiner weiteren Erhöhung der Dichte.

Der Rückgang der Eigenspannung mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  wurde durch Relaxationsprozesse bewirkt und wird als Ursache für die Abnahme der Vickers-Härte im Bereich hoher Substrattemperaturen  $T_S \geq 350^\circ \text{C}$  angenommen. Der Anstieg der Härte bei tieferen Substrattemperaturen  $T_S \leq 350^\circ \text{C}$  dagegen war auf eine Änderung der Bindungsverhältnisse zurückzuführen. Durch die steigende Oberflächendiffusion konnten die kondensierenden Teilchen einen längeren Weg zurücklegen und sich günstiger zur Bildung

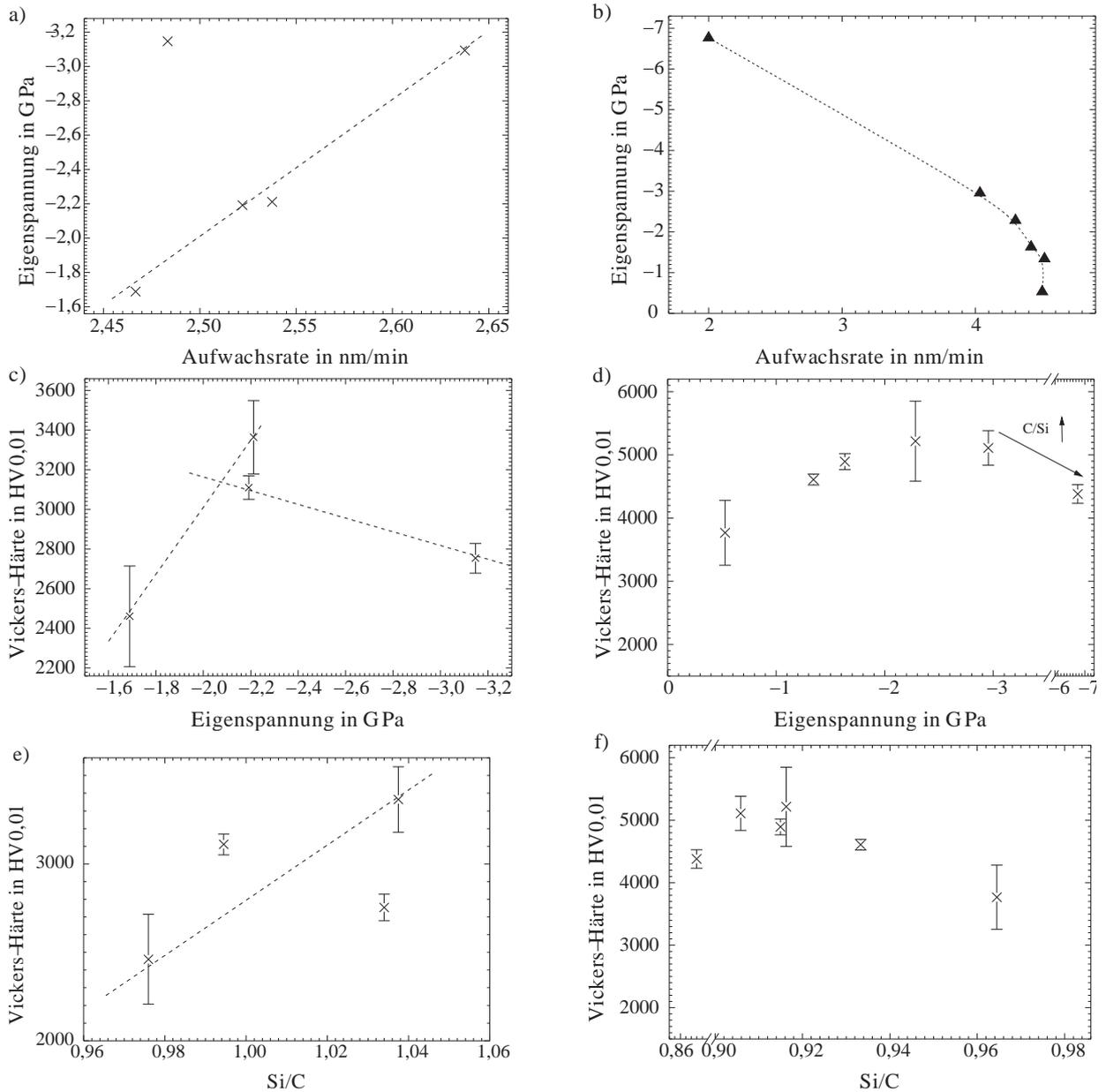


**Abbildung 5.6:** Schematische Darstellung des relativen Zusammenhangs zwischen den Eigenschaften, der Substrattemperatur  $T_S$  und der Ionenenergie  $E_i$  der SiC-Schichten.

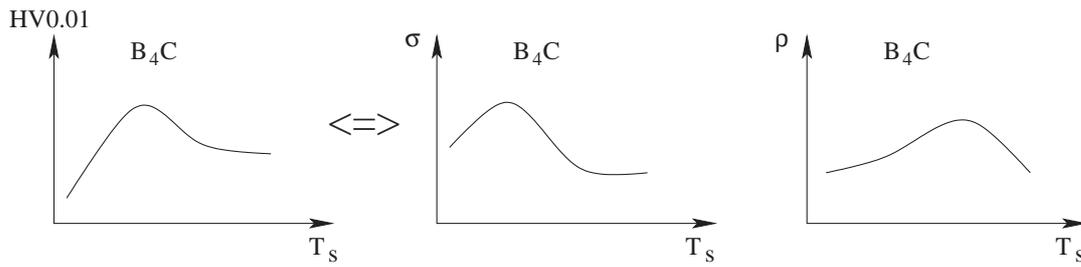
von SiC-Bindungen anlagern, bevor der Diffusionsprozess durch neu ankommende Teilchen gestoppt wurde. Sowohl infrarot- als auch raman-spektroskopische Betrachtungen ergaben mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  vermehrt Si-C-Bindungen, die dem nanokristallinen SiC ähneln. Außerdem wurde eine Abnahme der eine geringere Vickers-Härte aufweisenden amorphen,  $sp^2$ -gebundenen C-C- und amorphen Si-Si-Bindungen beobachtet.

Wie in Kap. 5.1.1.2 bereits beschrieben, nimmt durch Anlegen einer Substratvorspannung der Siliziumgehalt durch präferenzielles Zerstäuben ab. Der amorphe Kohlenstoff mit seiner geringen Dichte von  $\rho_{a-C} = 2,25 \text{ g/cm}^3$  verursachte eine Abnahme der Dichte. Die Eigenspannung der SiC-Schichten stieg weiter, da eine höhere Ionenenergie zu einer höheren intrinsischen Eigenspannung führt (vgl. Kap. 5.1.2.1). Die Abnahme der Härte der  $\text{SiC}_x$ -Schichten nach Erreichen des Maximums in Abhängigkeit der Substratvorspannung entstand durch den zunehmenden Anteil des  $sp^2$ -gebundenen amorphen Kohlenstoffs, der eine geringe Härte aufweist.

Abbildung 5.7 zeigt die Korrelation zwischen der Aufwachsrate, der Eigenspannung, der Härte und der chemischen Zusammensetzung der SiC-Schichten. Während die Aufwachsrate der SiC-Schichten nur geringfügig abnahm, fiel die Eigenspannung um die Hälfte ihres Maximalwertes (vgl. Abb. 5.7a). Der Grund für den Rückgang der Eigenspannung waren thermisch induzierte Relaxationsprozesse in der aufwachsenden Schicht. Die Vickers-Härte in Abb. 5.7c zeigte bei niedrigen Eigenspannungen die bekannte Abhängigkeit von der Eigenspannung. Es wird davon ausgegangen, dass der Rückgang der Vickers-Härte bei weiter steigender Eigenspannung im Bereich höherer Eigenspannungen auf veränderte Bindungszustände bzw. chemische Zusammensetzung zurückzuführen ist. Die Vickers-Härte der SiC-Schichten war abhängig von der chemischen Zusammensetzung und ein steigender Siliziumgehalt bewirkte eine höhere Härte.



**Abbildung 5.7:** Korrelation zwischen (a,b) Aufwachsrate und Eigenspannung, (c,d) Eigenspannung und Vickers-Härte sowie (e,f) der Härte und der chemischen Zusammensetzung der SiC<sub>x</sub>-Schichten, (a,c,e) Substrattemperatur  $T_S = 120\text{--}700^\circ\text{C}$ , (b,d,f) Substratvorspannung  $U_S = 0\text{--} -60\text{ V}$ ,  $T_S = 700^\circ\text{C}$ ;  $d_{TS} = 17\text{ cm}$ .



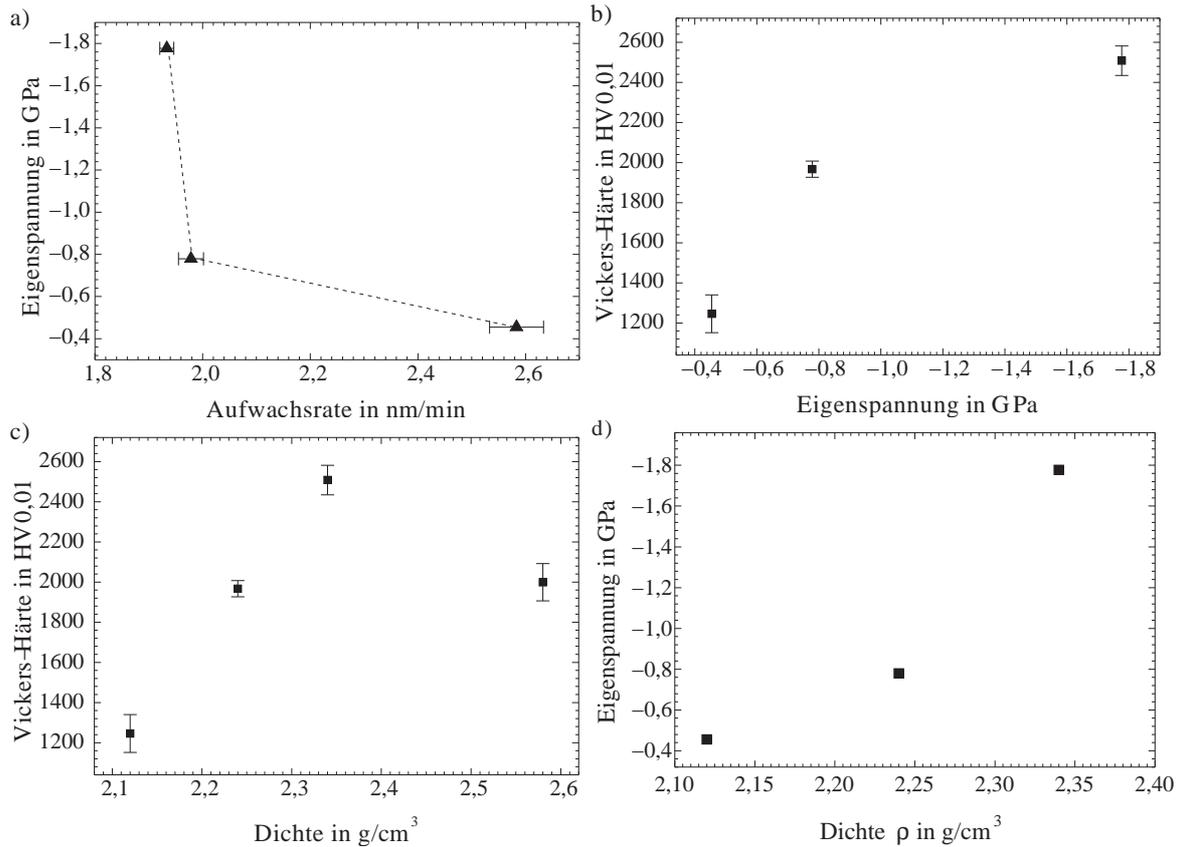
**Abbildung 5.8:** Schematische Darstellung des relativen Zusammenhangs zwischen den Eigenschaften und der Substrattemperatur  $T_S$  der  $B_4C$ -Schichten.

Die Erklärung für die Korrelation zwischen der Aufwachsrate und der Eigenspannung ist bei den  $SiC_x$ -Schichten bei Variation der Substratvorspannung  $U_S$  komplex (vgl. Abb. 5.7b). Wird eine Substratvorspannung  $U_S$  angelegt, führt die zunehmende Energie zunächst zu einer Verdichtung der Schicht durch Subplantation oberflächennaher Atome in tiefere Lagen und damit zu einer Abnahme der Aufwachsrate und zur Erhöhung der Eigenspannung. Bei Energien oberhalb der Energieschwelle kommt es neben der Verdichtung durch Subplantation zu einer Rückzerstäubung oberflächennaher Atome, was einen zusätzlichen Rückgang der Aufwachsrate zur Folge hatte. Nach Robertson, Davis [35, 139] führt eine Verdichtung durch Subplantation oberflächennaher Atome zur Härteerhöhung. Eine Abnahme der Vickers-Härte wird durch Relaxationsprozesse aufgrund einer lokalen Erwärmung (engl.: „*thermal spikes*“) durch Abbremsen der energetischen Teilchen durch Energieabgabe an Atome in der Schicht verursacht. Die Verschiebung der Stöchiometrie hin zu kohlenstoffreichen Schichten trug ebenfalls zur Abnahme der Vickers-Härte bei. Abbildung 5.7f zeigt, dass die Verdichtung auch bei einer Verschiebung des Verhältnisses Si/C zu geringeren Siliziumkonzentrationen zunächst zu einem Ansteigen der Vickers-Härte führte, bis die härtevermindernden Prozesse wie der zunehmende Kohlenstoffüberschuss und Relaxationsprozesse letztendlich die Vickers-Härte reduzierten.

### 5.1.2.3 Borcarbid

Abbildung 5.8 zeigt den schematischen Verlauf der Vickers-Härte, der Eigenspannung sowie der Dichte in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$ . Die Kurven zeigen jeweils ein Maximum, wobei das Maximum der Eigenspannung und der Vickers-Härte bei der gleichen Substrattemperatur auftraten. Das Dichtemaximum war zu einer höheren Substrattemperatur verschoben. Ein Vergleich mit der Aufwachsrate aus Abb. 5.3 zeigte, dass eine Abnahme der Aufwachsrate zu einer höheren Eigenspannung und daraus resultierend zu einer höheren Vickers-Härte führte.

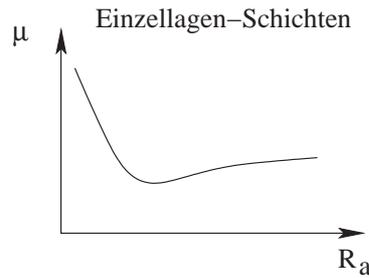
Schon in Kap. 5.1.2.2 wurde die Verbindung einer geringen Aufwachsrate und der Oberflächendiffusion sowie die Konsequenz für die Morphologie der Schichten aufgezeigt. Somit



**Abbildung 5.9:** Korrelation zwischen (a) Eigenspannung und Aufwachsrate, (b) Härte und Eigenspannung sowie (c) der Härte bzw. (d) Eigenspannung und der Dichte der  $B_4C$ -Schichten, Substrattemperatur  $T_S=120-700^\circ C$ .

ist verständlich, dass die hohe Oberflächendiffusion und die geringe Aufwachsrate zu einer hohen Dichte der Schichten führte. Desweiteren ist die Verdichtung durch das günstige Verhältnis der Ionenstromdichte und der Stromdichte der schichtbildenden Teilchen zu nennen. Dieses Verhältnis war konstant. Ab einer Substrattemperatur von  $T_S=350^\circ C$  begannen Relaxationsprozesse, die sich zunächst in Form einer Abnahme der Eigenspannung und dann auch der Dichte äußerten. Die Reduktion der Eigenspannung und der Dichte führten letztendlich zu einem Rückgang der Vickers-Härte. Zu nennen ist auch die nicht vernachlässigbare Konzentration des Stickstoffs in den beiden bei  $T_S=120^\circ C$  und  $T_S=350^\circ C$  abgeschiedenen Schichten, was sich sicherlich ebenfalls auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Dennoch wurden hier ähnliche Zusammenhänge wie bei den  $Si_3N_4$ - und  $SiC$ -Schichten zwischen den Eigenschaften gefunden: so nimmt die Eigenspannung mit abnehmender Aufwachsrate zu, und die Härte und die Dichte steigen mit der Eigenspannung. Die Härte und die Dichte korrelieren ebenfalls und Schichten mit einer hohen Dichte, was gleichzusetzen ist mit einer geringen Bindungslänge, besitzen nach dem Modell von Kisly [87] eine hohe Härte (vgl. Gleichung (2.1)).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Substrattemperatur, der geringe Arbeitsgas-



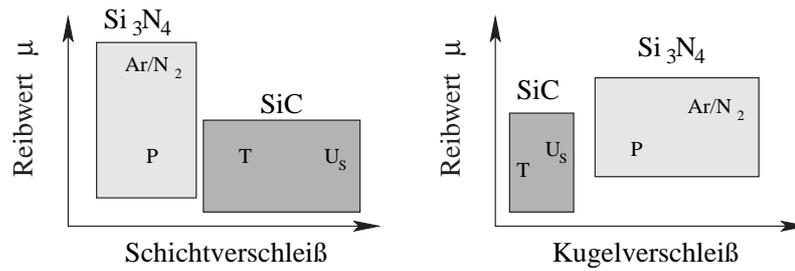
**Abbildung 5.10:** Schematische Darstellung des Einflusses des Mittenrauwertes  $R_a$  auf den Reibwert  $\mu$  der Einlagenschichten.

druck (wenige Stöße der zerstäubten Teilchen und die daraus resultierende geringfügige Reduktion der Energie dieser), der Winkel, unter dem die schichtbildenden Teilchen auf die Oberfläche treffen, sowie die hohe Ionenstromdichte und das hohe Plasmapotential bei geringem Druck, sich günstig auf den Aufbau des Gefüges und damit auf die Eigenschaften der Einlagenschichten auswirken. da diese fünf Parameter die Oberflächenmobilität erhöhen.

### 5.1.3 Mechanisches Verhalten der Einlagenschichten

Das tribologische Verhalten ist nicht nur von der Werkstoffart abhängig, sondern wird auch stark von der Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst. In Abb. 5.10 ist der Reibwert über den arithmetischen Mittenrauwert  $R_a$  aufgetragen. Der Reibwert der einzelnen Schichten bei unterschiedlichen Herstellungsparametern zeigte im wesentlichen ein Verhalten, wie es in Abb. 5.10 schematisch dargestellt ist. Der Reibwert ist bei glatten Schichten mit sehr geringer Oberflächenrauheit durch die große Kontaktfläche und der damit verbundenen großen molekular-atomistischen Wechselwirkung zwischen Schicht und Gegenkörper höher als bei Oberflächen mit einem höheren Mittenrauwert  $R_a$ . Bei einer zunehmenden Oberflächenrauheit verringert sich die Kontaktfläche und der Reibwert nimmt ab. Nimmt die Oberflächenrauheit der Schicht weiter zu, so wird der Reibwert durch deformative Anteile bestimmt, und der Reibwert steigt wieder an [186].

In Abb. 5.11 ist der Zusammenhang zwischen dem Verschleißvolumen der Schicht, des Gegenkörpers aus 100Cr6 und des Reibwertes der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und der SiC-Schichten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass ein hoher Reibwert häufig mit einem hohen Verschleiß einherging. Festgehalten werden kann, dass ein geringerer Schichtverschleiß zusammen mit einem hohen Reibwert zu einem höheren Verschleiß des Gegenkörpers führte. Schichten wie z.B. die  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Ar}/\text{N}_2)$ -Schichten mit einem geringen Verschleißvolumen und einem hohen Kugelverschleiß können als Schutzschicht für zerspanende Werkzeuge eingesetzt werden.



**Abbildung 5.11:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Verschleißvolumen der Schicht und dem Gegenkörpers aus 100Cr6 (Kap. 3.4.1, Tab. 3.5) und dem Reibwert der Einlagenschichten.

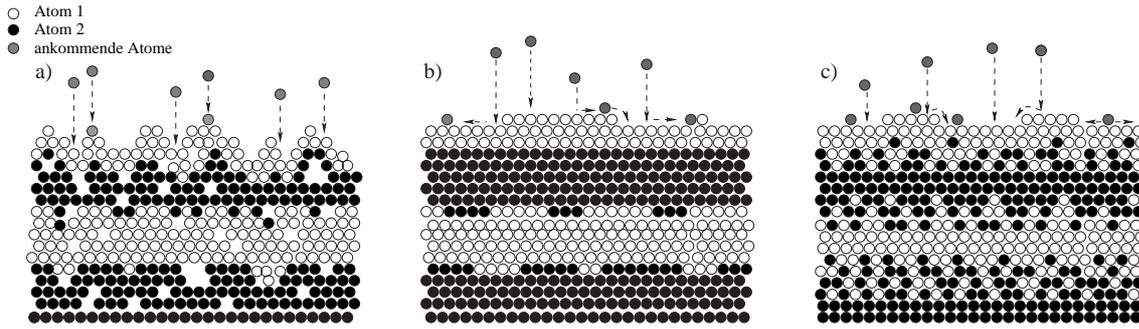
## 5.2 Viellagenschichten

Die Untersuchungen der Eigenschaften der Viellagenschichten haben gezeigt, dass sich die Eigenschaften der Einzellagen nicht auf einfache Weise überlagern ließen, sondern dass eine Vielzahl von Effekten die Eigenschaften der Viellagenschichten bestimmte. Ein wichtiger Aspekt ist der Einfluss der Phasengrenzen auf die Eigenschaften und das Verhalten der Viellagenschichten. In den nachfolgenden Unterkapitel soll versucht werden, die möglichen Vorgänge in Viellagenschichten aufzuzeigen. Dabei sollen die Ergebnisse, die in dieser Arbeit gewonnen wurden, den jeweiligen Modellen zugeordnet werden.

### 5.2.1 Aufbau der Viellagenschichten

Ein wichtiger Aspekt für die Beschreibung der Eigenschaften von Viellagenschichten ist die Beschaffenheit der Übergänge der Einzellagen. Die Beschaffenheit der Übergänge wird durch die Parameterwahl zur Schichtherstellung auf verschiedene Art und Weise beeinflusst. Abbildung 5.12 zeigt schematisch die Abhängigkeit der Grenzflächenbeschaffenheit von der Wahl der Beschichtungsparameter [185]. Die grau eingefärbten Teilchen stellen die ankommenden Teilchen dar, die sich an der Oberfläche anlagern. Mögliche Wege der auf der Oberfläche ankommenden Atome durch Oberflächendiffusion sind in Abb. 5.12b,c durch Pfeile angedeutet. Durchmischung an den Grenzflächen wird demnach einerseits durch eine zu geringe Beweglichkeit der Adatome durch die so entstehende Oberflächenrauheit erzeugt. Andererseits führt thermisch aktivierte Volumendiffusion über die Grenzflächen hinweg zu einer Durchmischung. Ebenso bewirkt eine zu hohe kinetische Energie beim Anlegen einer Substratvorspannung durch indirekte Subplantation eine Verbreiterung der Übergangzone. Aufgrund dieser Kenntnisse wurden die Beschichtungsbedingungen so gewählt, dass sich ein möglichst geringer Mittenrauwert  $R_a$  bzw. Bereich der Durchmischung ergab.

Aus den Konzentrationstiefenprofilen (Abb. 4.42, 4.55, 4.67) konnte aufgrund der Abnah-

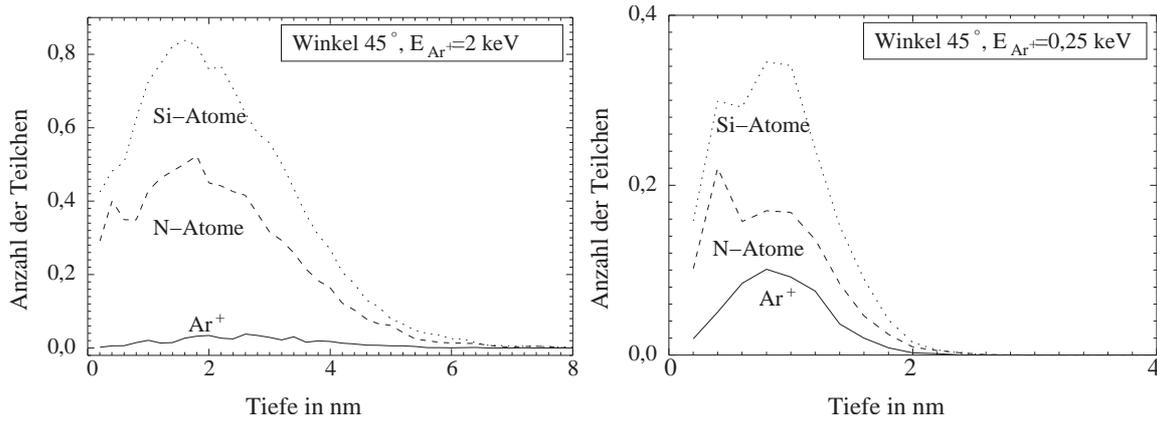


**Abbildung 5.12:** Schematische Darstellung unterschiedlicher Grenzflächenstrukturen in Abhängigkeit der relativen Beweglichkeit an der Oberfläche und im Volumen, (a) geringe Beweglichkeit der Adatome und geringe Volumendiffusion, (b) hohe Beweglichkeit der Adatome und geringe Volumendiffusion, (c) hohe Beweglichkeit der Adatome und hohe Volumendiffusion [185].

me der atomaren Konzentration eines Elementes im Bereich der Grenzfläche die Breite der Durchmischungszone bestimmt werden. Dabei wurde bedacht, dass es durch den Abtrag mittels eines Ionenstrahls innerhalb einiger Atomlagen zur Durchmischung kommt. Diese Durchmischung setzt sich während des Abtrags immer weiter fort. Die so verursachte Vermischung konnte mit Hilfe des Computer-Programms SRIM berechnet und mit einem Wert von etwa 6 nm ( $E_i=2$  keV, senkrechter Beschuss) angegeben werden. Neben der Durchmischung führt auch die Informationstiefe zu einer fiktiven Durchmischung (vgl. Kap. 3.2.1). Dieser Effekt liegt aber im Bereich der durch die Ionenenergie verursachten Durchmischung. Weiterhin kommt es durch die selektive Zerstäubung einzelner Elemente zu einer Verfälschung der atomaren Konzentrationen, die zu einem zusätzlichen Fehler bei der Auswertung führte.

Bei Analyse der Viellagenschichten mit einer geringeren Modulationslänge ( $\Lambda \ll 140$  nm) wurden  $\text{Ar}^+$ -Ionen einer Ionenenergie von  $E_i=250$  eV unter einem Winkel von  $45^\circ$  zum Schichtabtrag verwendet, die Durchmischungsbreite lag hier etwa 3 nm mit einem Maximum bei etwa 1 nm. Abbildung 5.13 zeigt die Verteilung der Ionen bzw. der Targetatome bei einer Ionenenergie von 10 keV und senkrechtem Beschuss bzw. einer Ionenenergie von 250 eV und einem Winkel von  $45^\circ$ . Die Primärelektronenenergie zur Messung des Konzentrationstiefenprofils betrug  $E_p=10$  keV. Zur Eliminierung der durch den Abtrag mit dem Ionenstrahl verursachten Durchmischung wurde bei der Bestimmung der Breite der Übergangszone aus dem Konzentrationstiefenprofil der oben hierfür berechnete Wert abgezogen. In Tabelle 5.2 sind die so ermittelten Durchmischungsbreiten zusammengefasst. Diese Methode kann nur sehr ungenau Werte liefern.

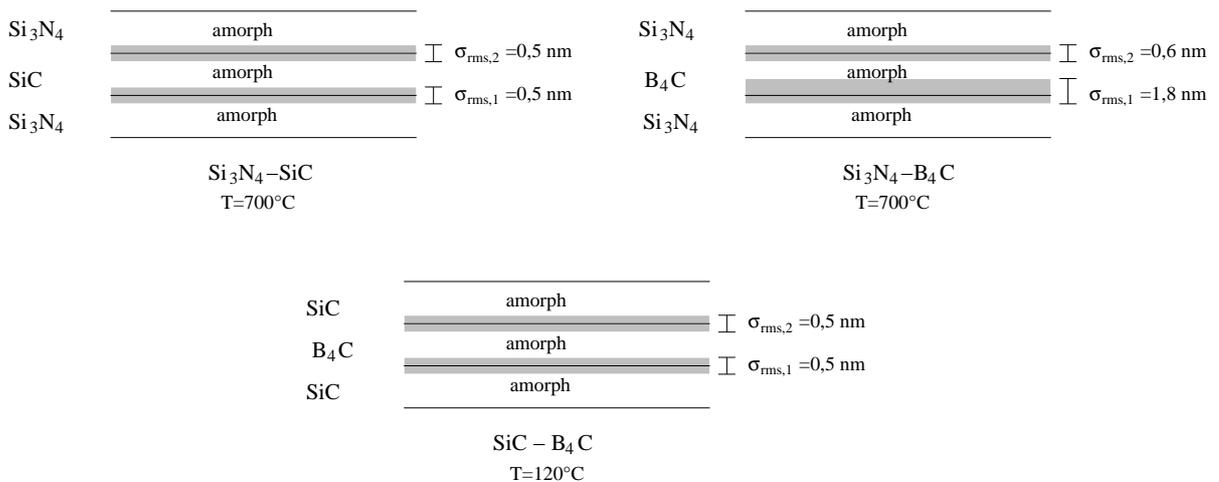
Eine geeignetere Möglichkeit zur Bestimmung der Durchmischungsbreite ist die Röntgenreflektivität. In den Kap. 4.2.1.1, 4.2.2.1 und 4.2.3.1 wurden durch Simulation unter



**Abbildung 5.13:** Tiefenverteilung der Ionen und Schichtatome bei Beschuss mit  $Ar^+$  der Energie  $E_i=2$  keV bzw. 250 eV zum Abtrag der Schicht zur Erstellung der Konzentrationstiefenprofile.

Verwendung der Software WinGixa aus den XRR-Spektren die Breite der Übergangszonen bestimmt. Diese Werte waren genauer und deutlich geringer als die aus den AES-Konzentrationstiefenprofilen ermittelten. Abbildung 5.14 stellt die aus den XRR-Spektren ermittelten Durchmischungszonen veranschaulichend dar. Bei der Darstellung der Übergangszone in der  $Si_3N_4/B_4C$ -Viellagenschicht wurde berücksichtigt, dass das atomare Konzentrationstiefenprofil eine in die  $B_4C$ -Einzellage verlaufende atomare Stickstoffkonzentration gemessen wurde.

Es konnte mit diesem Verfahren gezeigt werden, dass in den Viellagenschichten zum Teil nicht-vernachlässigbare Durchmischungszonen entstehen. Im System  $Si_3N_4/B_4C$  diffundierte der Stickstoff in die  $B_4C$ -Lagen. Gleichzeitig fand eine Phasenreaktion von  $Si_3N_4$



**Abbildung 5.14:** Schematische Darstellung der durch Simulation der XRR-Spektren ermittelten Durchmischungszonen der Viellagenschichten.

Schichtsystem	Übergang von nach	Element	korr. Durchmischungsbreite
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC	SiC auf	C	2 nm
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	N	2 nm
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> auf	N	2 nm
	SiC	C	2 nm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C	B <sub>4</sub> C auf	B	2 nm
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C	2 nm
		N	3 nm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> auf	N	3 nm
	B <sub>4</sub> C	B	3 nm
		C	3 nm
SiC/B <sub>4</sub> C	B <sub>4</sub> C auf	B	1 nm
	SiC	C	1 nm
		Si	2 nm
SiC/B <sub>4</sub> C	B <sub>4</sub> C auf	B	1 nm
		C	2 nm

**Tabelle 5.2:** Aus den Tiefenprofilen abgelesene Breite der Durchmischungszonen in den Viellagensystemen,  $l_{Si_3N_4}=l_{SiC}=3,5$  nm,  $l_{Si_3N_4}/l_{B_4C}=5,3$  nm/2,7 nm,  $l_{SiC}=l_{B_4C}=3,5$  nm.

und B<sub>4</sub>C hin zu SiC und BN statt. In den Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC- und SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten wurden geringere Durchmischungsbereiche ( $\sigma_{rms}=0,5-0,6$  nm) gemessen. Die Durchmischungsbereiche wurden im ersten System durch Volumendiffusion aufgrund der Substrattemperatur und im zweiten System durch eine nicht ausreichende Beweglichkeit der schichtbildenden Teilchen aufgrund der höheren Aufwachsrate (SiC: 28 nm/min, B<sub>4</sub>C: 11 nm/min) und einer zu geringen Oberflächendiffusion aufgrund der geringen Substrattemperatur verursacht (vgl. Abb. 5.12). Desweiteren befinden sich Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und SiC, sowie SiC und B<sub>4</sub>C im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Durchmischungszonen machen die Interpretation der Messwerte der Härte und der Eigenspannung schwierig, da die Eigenschaften der sich in den Durchmischungszonen bildenden Phasen nicht bekannt sind. Im folgenden Kap. 5.2.2 soll auf diese Problematik näher eingegangen werden.

## 5.2.2 Eigenschaften der Viellagenschichten

### 5.2.2.1 Eigenspannungen - Viellagenschichten

Ändert sich die Eigenspannung von Viellagenschichten mit der Anzahl der Lagen, so begründet sich die Änderung unter anderem durch auftretende Eigenspannungen an den Übergängen von einer Lage zur anderen. Wären die Grenzflächen der einzige Einfluss auf die Eigenspannung, so müsste ein linearer Zusammenhang zwischen den Eigenspannungen und der Modulationslänge existieren. Die Eigenspannung könnte dann mit der folgenden Gleichung (5.5) bestimmt werden.

$$\sigma_{viellagen} = \frac{(d - N \cdot d_{int})}{2 \cdot d} \cdot (\sigma_1 + \sigma_2) + \frac{N \cdot d_{int}}{d} \cdot \sigma_{int} \quad (5.5)$$

- mit  $\sigma_{viellagen}$  = Eigenspannung der Viellagenschicht in GPa  
 $d$  = Gesamtschichtdicke in nm  
 $d_{int}$  = Breite der Übergangszone der Eigenspannung in nm  
 $\sigma_{int}$  = Eigenspannung an den Grenzflächen in GPa  
 $\sigma_1, \sigma_2$  = Eigenspannung der Einzellagen in GPa

Der zweite Term der Gleichung (5.5) berücksichtigt sowohl einen Volumenanteil durch die Breite der Übergangszone  $d_{int}$  und die Anzahl (N-1) der Übergänge als auch die in den Übergangsbereichen entstehende Eigenspannung.

In den meisten Fällen wurde eine Abhängigkeit von der Modulationslänge beobachtet, die aber sehr unterschiedlich ausfiel und nicht linear war. Im weiteren soll auf die Vorgänge an den Grenzflächen eingegangen werden, um das Modell zu verfeinern. Gleichzeitig sollen Probleme, die die Berechnung der Eigenspannung der Viellagenschichten erschweren, aufgezeigt werden.

Im idealen Fall würden sich abrupte Übergänge der Eigenspannungen an den Grenzen zwischen den Einzellagen ergeben. Ein realistisches Modell dagegen ist die in einem Übergangsbereich stattfindende allmähliche Anpassung der Eigenspannungen der beiden Lagen (vgl. Abb. 5.15). Der Einfluss des Substrat-Schicht-Übergangs kann vernachlässigt werden, da er nur einmal auftritt. Bei auftretenden Durchmischungen an den Grenzflächen und kleiner werdender Modulationslänge ist die Berechnung der Eigenspannung schwierig. Bilden sich durch Diffusion oder raue Oberflächen Durchmischungszonen, kann zwar die Breite dieser bestimmt werden, die Eigenschaften aber sind unbekannt. In Abb. 5.15 sind einige Möglichkeiten des Verhaltens der Eigenspannungen aufgezeigt. Hinzukommt, dass für Einzellagendicken von unter 500 nm die Eigenspannung nicht mehr der einer mehrere Mikrometer dicken Schicht entspricht und dass die Änderung in keinem linearen Zusammenhang mit der Schichtdicke steht. Abbildung 5.16 zeigt den Verlauf der Eigenspannung in Abhängigkeit der Schichtdicke für zwei unterschiedliche Gasdrücke bzw.

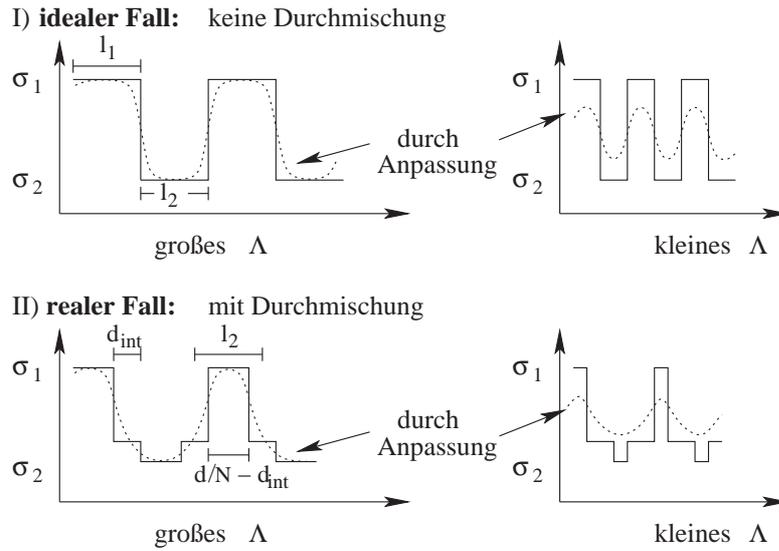


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung der Eigenspannung in Viellagen ohne Durchmischungsbereiche.

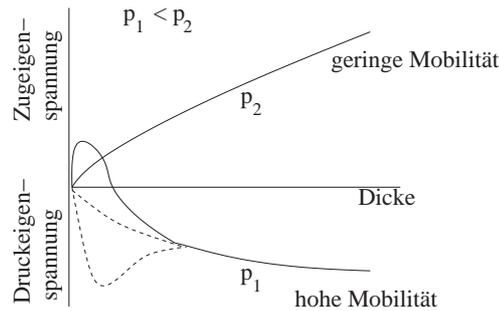


Abbildung 5.16: Schematischer Verlauf der Eigenspannung als Funktion der Schichtdicke für hohe und geringe Mobilität der schichtbildenden Teilchen,  $p$ : Druck.

kinetische Energien der schichtbildenden Teilchen.

Desweiteren ist die Ausbildung der Eigenspannung abhängig von den Eigenschaften des darunterliegenden Materials. beispielsweise ist bei Substrattemperaturen von 700°C ist die thermische Ausdehnung, die für beide Schichtmaterialien unterschiedlich sein kann, eine nicht vernachlässigbare Größe (vgl. Gleichung (5.4) in Kap. 5.1.2.1 und Tab. 5.3). Die so entstehende thermische Eigenspannung muss ebenfalls in das Eigenspannungsmodell einbezogen werden (vgl. Gleichung (5.6)).

$$\sigma_{ges} = f(d) \cdot \sigma_{int,sub} + \frac{N(\sigma_{i,1} \cdot (d_1 - d_{12}) + \sigma_{i,2} \cdot (d_2 - d_{21}))}{2 \cdot d} + \frac{N(\sigma_{12} \cdot d_{12} + \sigma_{21} \cdot d_{21} + \sigma_{th,12} \cdot (d_1 - d_{12}) + \sigma_{th,21} \cdot (d_2 - d_{21}))}{2 \cdot d} \quad (5.6)$$

mit $f(d)$	=	Funktion abhängig von der Schichtdicke ( $0 \leq f(d) \leq 1$ )
$\sigma_{\text{int,sub}}$	=	Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Schicht in GPa
$\sigma_{i,1}, \sigma_{i,2}$	=	intrinsische Eigenspannung der Komponente 1, 2
$\sigma_{12}, \sigma_{21}$	=	Grenzflächenspannung zwischen Schicht 1 und 2 bzw. 2 und 1
$\sigma_{\text{th},12}, \sigma_{\text{th},21}$	=	thermische Spannung zwischen Schicht 1 und 2 bzw. 2 und 1
$j$ bzw. $N$	=	Laufzahl bzw. Anzahl der Doppellagen im Viellagenverbund
$d_{12}, d_{21}$	=	Dicke der Übergangsbereiche in nm

Bei sehr dünnen Schichten wird die Grenzflächenspannung am Substrat aufgrund der Schichtdickenabhängigkeit immer größer gegenüber den anderen Termen. Damit das Modell physikalisch sinnvoll und damit die Bedingung

$$\lim_{d \rightarrow \infty} f(d) \cdot \sigma_{\text{int,sub}} = 0 \quad (5.7)$$

erfüllt ist, wird die Grenzflächenspannung mit der Funktion  $f(d)$  multipliziert, für die folgende Bedingung gilt:

$$\lim_{d \rightarrow \infty} f(d) = 0 \quad (5.8)$$

Hier zeigt sich die Schwierigkeit bei der Berechnung der Eigenspannung, da die meisten Größen unbekannt oder nur schwer bestimmbar sind. In Abb. 5.17 ist die Lage der einzelnen Spannungskomponenten in Viellagenschichten schematisch dargestellt.

Da die Grenzflächenspannung  $\sigma_{\text{int,sub}}$  nur einmal auftritt, wird dieser Anteil bei Schicht-

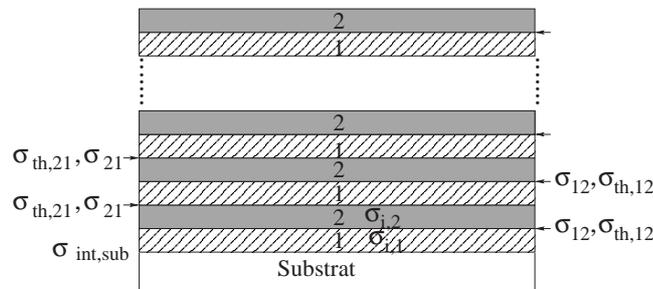


Abbildung 5.17: Modell zur Berechnung der Eigenspannungen im Viellagensystem.

dicken von mehreren Mikrometern irrelevant und die Eigenspannung wird im wesentlichen nur durch den Volumenanteil der Eigenspannung ( $\sigma_{i,1}, \sigma_{i,2}, \sigma_{12}, \sigma_{12}, \sigma_{\text{th},12}, \sigma_{\text{th},21}$ ) bestimmt. In Tab. 5.3 sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten für Silizium und die Schichtmaterialien bis 1000°C und die daraus resultierenden thermischen Eigenspannungen zusammengestellt. Der thermische Anteil der Eigenspannung kann aus der folgenden Gleichung berechnet werden [121]:

$$\sigma_{th} = \frac{E_F}{1 - \nu_F} (\alpha_F - \alpha_S) \cdot (T_S - T_{meas}) \quad (5.9)$$

- mit  $\sigma_{th}$  = thermische Eigenspannung in GPa  
 $E_F$  = Elastizitätsmodul der Schicht in GPa  
 $\nu_F$  = Poisson-Zahl der Schicht  
 $\alpha_F, \alpha_S$  = thermischer Ausdehnungskoeffizient der Schicht bzw.  
des Substrates in  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$   
 $T_S, T_{\text{meas}}$  = Beschichtungs- bzw. Messtemperatur in K

Es muss beachtet werden, dass die Ausprägung der thermischen Eigenspannung von der

	Si	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC	B <sub>4</sub> C
therm. Ausdehnungskoeffizient in $10^{-6} \text{ K}^{-1}$	4,7–7,6	2,5	5,3	4,5–5,6
$\sigma_{th}$ in GPa (auf Si, $\Delta T=120\text{--}700^\circ\text{C}$ )	-	-0,1– -1,7	-0,1– -0,8	-0,6– -0,8
$\sigma_{th}$ in GPa (auf Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , $\Delta T=700^\circ\text{C}$ )	-	-	-0,9	-0,4
$\sigma_{th}$ in GPa (auf SiC, $\Delta T=120^\circ\text{C}$ )	-	-	-	-0,8– 1

**Tabelle 5.3:** *Thermische Ausdehnungskoeffizienten des Siliziumsubstrates und der betrachteten Schichtmaterialien und die daraus resultierenden thermischen Eigenspannungen [60].*

Legendicke abhängig ist. Damit sind alle Größen, die die Eigenspannung des Viellagensystems mitbestimmen, mit Ausnahme der Substrat-Schicht-Eigenspannungskomponente  $\sigma_{\text{int,sub}}$ , eine Funktion der Modulationslänge  $\Lambda$ .

Keramische Schichten zeigen aufgrund ihrer geringen thermischen Ausdehnung meist thermische Druckeigenspannungen. Druckeigenspannungen entstehen, wenn die thermische Ausdehnung der darunterliegenden Schicht oder des Substrates größer als die der darüberliegenden ist. Beim Schichtwachstum können demnach sowohl Zug- als auch Druckeigenspannungen entstehen je nach Eigenschaften der Schicht und des Substrates. Bei hoher Substrattemperatur entsteht eine Druckeigenspannung, da das Silizium einen größeren bzw. ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt verglichen mit den Schichtmaterialien (siehe Abb. 5.16). Bei weiterem Schichtwachstum ist für die Art der sich ausbildenden Eigenspannung die Mobilität der schichtbildenden Teilchen entscheidend. Sie wird bestimmt durch die kinetische Energie der schichtbildenden Teilchen und der Ionen, den Arbeitsgasdruck und der Depositionstemperatur [8, 7, 39]. Aufgrund des geringen Arbeitsgasdruckes und der meist hohen Substrattemperatur treten durchgehend Druckeigenspannungen auf.

In Tabelle 5.4 ist die gemessene Eigenspannung und der arithmetische bzw. gewichtete Mittelwert der Eigenspannungen zusammengestellt und es zeigt sich, dass kein einheitliches Verhalten der Eigenspannung beobachtet werden konnte. Zum besseren Verständnis ist ein schematischer Verlauf der Eigenspannung der Viellagen in Abb. 5.18 dargestellt.

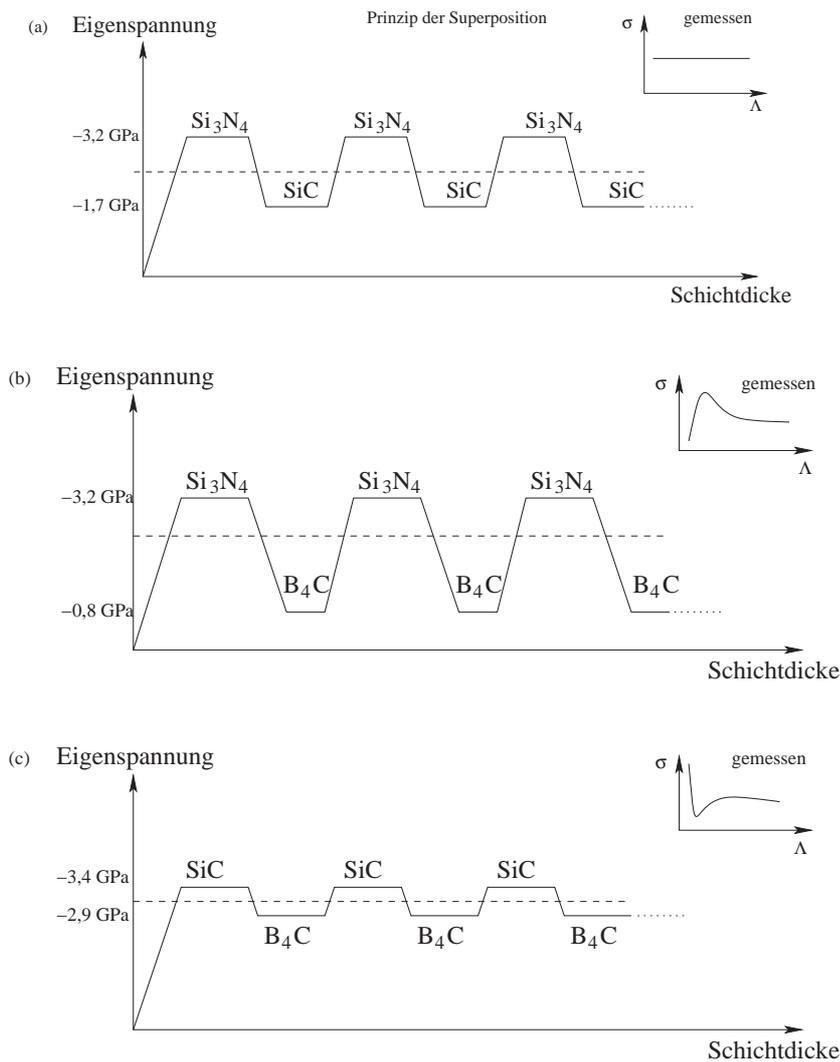
System	gewichteter Mittelwert	gemessene Eigenspannung
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ( $T_S=700^\circ\text{C}$ )	-2,45 GPa	-2,2– -2,5 GPa
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ ( $T_S=700^\circ\text{C}$ )	-2,4 GPa	-1– -1,5 GPa
$\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ ( $T_S=120^\circ\text{C}$ )	-3,2 GPa	-2,5– -3,3 GPa

**Tabelle 5.4:** Vergleich der gemessenen Eigenspannungen mit dem arithmetischen bzw. gewichteten Mittelwert der Einlagenschichten.

Die schräg verlaufenden Übergänge sollen die Durchmischungszonen zwischen den einzelnen Lagen veranschaulichen. Die Eigenspannung der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten zeigte keine Abhängigkeit von der Modulationslänge  $\Lambda$ , was auf einen spannungsfreien Übergang hinweist. Die Eigenspannungen der Einzellagen glichen sich durch einen Übergangsbereich an, so dass sich eine Eigenspannung einstellt, die geringfügig unter dem Mittelwert der Einzellagen lag.

In Abb. 5.18 sind schematisch die Eigenspannungswerte der Einzellagen in den Viellagensystemen sowie in der jeweiligen oberen Ecke der Verlauf der Eigenspannungen der Viellagenschichten in Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  dargestellt. Eine Reduktion der Eigenspannung um etwa 50% gegenüber dem gewichteten Mittelwert ergab sich im System  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$  (Abb. 5.18b). Hier wurde bei kleinen Modulationslängen  $\Lambda$  eine Zunahme der Eigenspannungen beobachtet, die aber dennoch niedriger liegen als der gewichtete Mittelwert aus den Einzellagen. Der Unterschied zwischen den Eigenspannungen der Einzellagen war hier besonders ausgeprägt, was bei geringen Modulationslängen  $\Lambda$  aufgrund starker Verspannungen zu einem Maximum der Eigenspannung in den Viellagenschichten führte. Das Schichtdickenverhältnis  $l_{\text{Si}_3\text{N}_4}/\Lambda=2/3$  war verantwortlich für den Anstieg bei sinkender Modulationslänge  $\Lambda$ , da hier die Eigenspannung der dickeren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Einzellagen überwog. In diesem Viellagensystem wurde eine breite, asymmetrische Verbreiterung der Übergangszone beobachtet, bei der der Stickstoff aus der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Einzellage in die darüberliegende  $\text{B}_4\text{C}$ -Einzellage diffundierte. Die Diffusion könnte ebenfalls eine Änderung der Eigenspannung in den  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten verursachen. Zusätzlich konnte hier eine Phasenumwandlung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{B}_4\text{C}$  in  $\text{SiC}$  und  $\text{BN}$  an den Grenzflächen stattfinden, was die Eigenschaften sicherlich verändert.

Im System  $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$  wurde das gegenteilige Verhalten beobachtet. Der Verlauf der Eigenspannung bildete bei kleinen Modulationslängen  $\Lambda$  ein Minimum von -2,4 GPa. Ein exakter Vergleich mit den Einzellagen konnte nicht durchgeführt werden, da die Eigenspannung der  $\text{B}_4\text{C}$ -Schichten bei Raumtemperatur nur ungenügend aufgrund der teilweisen Delamination der Schichten von den Siliziumbiegebalken bestimmt werden konnte. Durch Berücksichtigung des bereits delaminierten Substratbereiches, wurde die Eigenspannung abgeschätzt. Die Eigenspannungen der  $\text{SiC}$ - und  $\text{B}_4\text{C}$ -Einzellagen unterschieden sich nur geringfügig. Das Minimum der Eigenspannung der Viellagenschichten bei geringer Modu-



**Abbildung 5.18:** Schematische Darstellung der Eigenspannung in Viellagenschichten, (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  ( $T_S=700^\circ\text{C}$ ), (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$  ( $T_S=700^\circ\text{C}$ ), (c)  $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$  ( $T_S=120^\circ\text{C}$ ).

lationslänge  $\Lambda$  bildete sich aufgrund der geringen, intrinsischen Spannungen innerhalb der wenigen Nanometer dünnen Einzellen und der schwachen Verspannung zwischen den Einzellen.

Die Eigenspannung ist eine wichtige mechanische Eigenschaft, da sie die Härte der Schichten merklich beeinflusst.

### 5.2.2.2 Mikrohärte - Viellagenschichten

Sowie die Härte von Einlagerschichten eine Überlagerung der Härte des Substrates und der Schicht (vgl. Gleichung (5.10)) ist, setzt sich die Härte von Viellagenschichten aus der Härte der Einlagerschichten zusammen. Ausgehend von der Härte von dünnen Einlagen-

schichten, die grundsätzlich über Gleichung (5.10) beschrieben werden kann, wurde diese Formel für Viellagenschichten erweitert.

$$H_C = H_S + \Phi_H \cdot (H_F - H_S) \quad (5.10)$$

- mit  $H_C$  = gemessene Härte in Pa (engl.: „*superficial composite hardness*“)  
 $H_S$  = Substrathärte in Pa  
 $H_F$  = Schichthärte in Pa  
 $\Phi_H$  = Faktor zur Gewichtung, empirisch oder physikalisch

$\Phi_H$  ist eine empirische Gewichtungsfunktion der relativen Eindringtiefe. Jönsson und Hogmark et al. [74] gaben die Gewichtungsfunktion durch die relative, projizierte Fläche unter dem Eindruck in der Schicht und dem Substrat gemäß folgender Beziehung an:

$$\Phi_H = \frac{A_F}{A_V} = 2C \frac{d}{d_H} - \left( C \frac{d}{d_H} \right)^2 \quad (5.11)$$

- mit  $A_F$  = Fläche des Vickerspyramideneindrucks in der Schicht in m<sup>2</sup>  
 $A_V$  = gesamte Fläche des Vickerspyramideneindrucks in m<sup>2</sup>  
 $C$  = Konstante  
 $d$  = Schichtdicke in m  
 $d_H$  = arithmetischer Mittelwert der Härteeindruckdiagonalen in m

Für die Konstante  $C$  gibt es zwei Werte:  $C=0,5$  für spröde und  $C=1$  für duktile Materialien. In anderen Modellen wurde versucht, das plastisch deformierte Volumen der Probe mit zu berücksichtigen [143]. Später folgten weitere Ansätze von Bull, Burnett, Page und Rickerby [78-81]. Diese Ansätze sind konsistenter mit dem realen Deformationsverhalten eines Materials. Die Härte des Schicht-Substrat-Verbundes ist in diesem Modell gegeben durch:

$$H_C = H_S + \frac{3}{2} \cdot \frac{d}{d_H} \tan^{1/3} \zeta \left[ \left( \frac{H_F}{E_F} \right)^{1/2} + \left( \frac{H_S}{E_{Sub}} \right)^{1/2} \right] - 2 \cdot \left( \frac{d}{d_H} \right)^3 \tan \zeta \left[ \left( \frac{H_F}{E_F} \right)^{3/2} + \left( \frac{H_S}{E_{Sub}} \right)^{3/2} \right] (H_F - H_S) \quad (5.12)$$

- mit  $H_C, H_S, H_F$  = Vickers-Härte des Schicht-Substrat-Verbundes, des Substrates und der Schicht in GPa  
 $E_{Sub}, E_F$  = E-Modul des Substrates, der Schicht in GPa  
 $d$  = Schichtdicke in m  
 $d_H$  = arithmetischer Mittelwert der Härteeindruckdiagonalen in m  
 $\zeta$  = halber Winkel der Indenterspitze (Vickerspyramide  $\zeta=68^\circ$ )

Das Deformationsvolumen wurde hierbei als eine Halbkugel vorausgesetzt. Dieses Modell wurde von Engel et al. [44] für die Berechnung der Härte von Mehrlagenschichten modifiziert. Dabei wird die Fläche  $A_F = \sum_i A_i$  aus der Summe über die Fläche  $A_i$  jeder einzelnen Lage bestimmt, die durch folgende Gleichung berechnet wird:

$$A_i = \left( \frac{d_H}{\sqrt{2}} \right)^2 - \left( \frac{d_H}{\sqrt{2}} - 2 \tan \beta \cos 2\beta \cdot d_i \right)^2 \quad (5.13)$$

- mit  $A_i$  = Fläche des Indentereindrucks in der  $i$ -ten Lage in  $m^2$   
 $d_i$  = Schichtdicke der  $i$ -ten Lage in m  
 $d_H$  = arithmetischer Mittelwert der Härteeindruckdiagonalen in m  
 $\beta$  = Vickerspyramide  $\beta=11^\circ$

Damit ergibt sich für die Härte der Viellagenschichten mit Gleichung 5.10 folgendes:

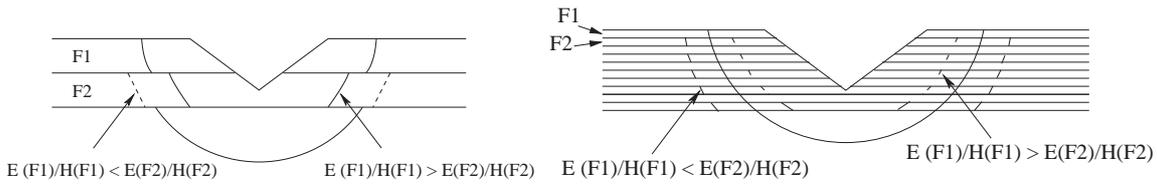
$$H_c = H_S + \sum_{i=1}^N \hat{a}_i(e_i)(H_i - H_S) \quad (5.14)$$

mit

$$\hat{a}_i(d_i) = \frac{1}{N+1} \left[ 3 \cdot \frac{1}{d} \tan^{1/3} \left( \sum_j^N \left( \frac{H_j}{E_j} \right)^{1/2} + \left( \frac{H_S}{E_{Sub}} \right)^{1/2} \right) \right] \cdot d_i \quad (5.15)$$

- mit  $\hat{a}_i$  = Koeffizient  
 $d$  = Schichtdicke in  $\mu m$   
 $N$  = Anzahl der Lagen  
 $d_i$  = Schichtdicke der  $i$ -ten Lage in  $10^3$  nm  
 $H_i, E_i$  = Härte in  $10^9$  Pa, E-Modul in GPa der  $i$ -ten Lage  
 $H_S, E_{Sub}$  = Härte in  $10^9$  Pa, E-Modul in GPa des Substrates

Abbildung 5.19 zeigt schematisch das durch den Indentereindruck beeinflusste Volumen für zwei verschiedene Modulationslängen. Für Viellagenschichten ist dieses System anwendbar, wenn die Terme entsprechend auf die Viellagensysteme angepasst werden. Problematisch ist, dass in der Regel nur der reduzierte Elastizitätsmodul  $E^* = E/(1-\nu^2)$  bekannt ist, die Poisson-Zahl für die Schicht in der Regel aber nicht. Die gemessenen



**Abbildung 5.19:** Schematische Darstellung des vom Indenter beeinflussten Volumens ( $E(F_i)$ ,  $H(F_i)$ : E-Modul, Härte der  $i$ -ten Komponente).

Härtewerte ließen sich nicht mit diesem Modell bestätigen. Der Grund ist, dass dieses Modell zwar ermöglicht, die unterschiedlichen Anteile der Einzellagen an der Härte anzugeben, unberücksichtigt bleibt aber weiterhin die Vielzahl an Grenzflächeneffekten (siehe Kap. 2.1.4). Diese Grenzflächeneffekte, die abhängig sind von dem jeweiligen Viellagensystem, den Beschichtungsparametern und der Modulationslänge  $\Lambda$ , können nicht durch ein mathematisches Modell dargestellt werden und erschweren dadurch die Erstellung allgemeingültiger Modelle. Daher erweist sich die Berechnung bzw. Vorhersage der Härte bei Viellagenschichten als schwierig.

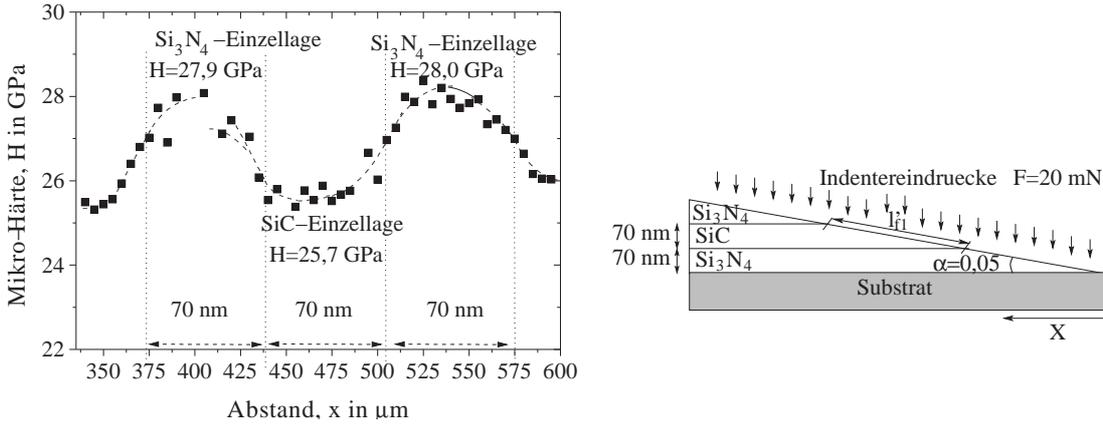
Eine Vielzahl weiterer Modelle zur Berechnung der Härte aufgebracht Schichten wurde in den letzten Jahren erstellt. All diese Modelle erwiesen sich ebenfalls als nicht geeignet zur Berechnung der Härte von Viellagenschichten, unter anderem weil sie die Änderungen der Eigenschaften der Einzellagen bzw. der Übergangszonen bei Verringerung der Modulationslänge nicht berücksichtigen können (vgl. auch Kap 5.2.2.1). Die Verbreiterung der Grenzflächen ist vor allem in amorphen Viellagensystemen nicht zu vernachlässigen, da sie sich hier über einige Nanometer erstrecken kann (vgl. Tabelle 5.14). Das Volumen, das die Verbreiterungsbereiche der Grenzflächen innerhalb der Schicht einnehmen, ist zum Beispiel (Verbreiterung als 2 nm angenommen) für 200-lagige Viellagenschichten 19% bzw. 25% und für 600-lagige Viellagenschichten 57% bzw. 75% für eine Gesamtschichtdicke von 2,1  $\mu\text{m}$  bzw. 1,6  $\mu\text{m}$  im  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ - bzw.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagensystem.

Um die Härte der Übergangsbereiche messen zu können, wurde eine der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschichten ( $\Lambda=140$  nm, 30 Einzellagen) schräg unter einem Winkel von  $\alpha=0,05^\circ$  angeschliffen (Abb. 5.20). Durch den Schrägschliff unter einem geringen Winkel werden die Einzellagen stark verbreitert, so dass mehrere Messungen innerhalb einer Einzellege möglich waren.

$$l'_{f1} = \frac{\Lambda}{2 \cdot \sin(\alpha = 0,05^\circ)} \approx 40 \mu\text{m} \quad (5.16)$$

Die Mikroindenterindrücke wurden im Abstand von etwa 5  $\mu\text{m}$  gesetzt und die Kraft betrug 20 mN. Mittels der Flächenfunktion für den Berkovich-Indenter [163] wurde der Einfluss der darunterliegenden Schicht auf die gemessene Härte herausgerechnet. Der Vergleich dieses Härtetiefenprofils zeigte weniger scharfe Übergänge von einer Einzellege zur anderen als Härtetiefenprofile kristalliner Viellagenschichten (z.B.  $\text{TiN}/\text{CrN}$  [163]).

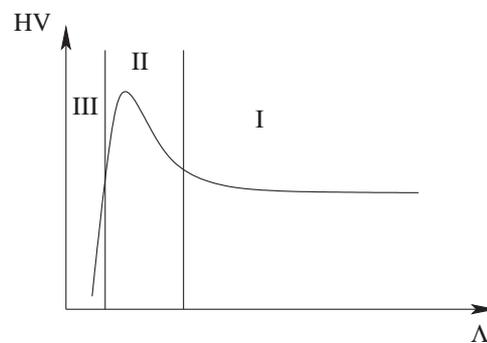
Der beobachtete Verlauf der Vickers-Härte von Viellagenschichten in Abhängigkeit der



**Abbildung 5.20:** Gemessene Härte über den Schrägschliff der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagenschicht mit  $\Lambda=140$  nm. Schematischer Aufbau des Schrägschliffs, an dem die Härte gemessen wird.

Modulationslänge  $\Lambda$  in Abb. 5.21 lässt sich im allgemeinen in drei Bereiche unterteilen, wobei diese Bereiche nicht unbedingt immer ausgeprägt vorhanden sind. Im Bereich I nimmt für gewöhnlich die Härte mit abnehmender Modulationslänge zu. Es gibt aber auch Viellagensysteme, in denen im Bereich I eine Abnahme der Härte beobachtet wurde. Bereich II ist der Bereich des Härtemaximums. Und im nachfolgenden Bereich III nimmt die Härte schließlich mit abnehmender Modulationslänge ab. Das gilt für alle untersuchten Systeme, in denen eine Härteerhöhung beobachtet wurde.

Es ist bekannt, dass die Mechanismen in Kapitel 2.1.4 zur Erklärung der Härteerhöhung unter der Annahme einer kristallinen Struktur der Komponenten im Viellagensystem vorgeschlagen wurden. Eine Voraussetzung ist neben der Kristallinität ein scharfer Übergang von einer Einzellege zur anderen. In der Tat beschreibt jede dieser Theorien die beobachteten Phänomene des jeweiligen Systems, letztendlich ist aber keine auf alle Systeme passend. Diese Bedingungen sind hier nur zum Teil erfüllt, da es sich bei den in die-



**Abbildung 5.21:** Schematisches Diagramm der Änderung der Mikrohärtigkeit mit der Modulationslänge.

System	gewichteter Mittelwert der Härte	gemessene Härte
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC	2820 HV0,01	3000–3700 HV0,01
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C	2820 HV0,01	2560–2900 HV0,01
SiC/B <sub>4</sub> C ( $T_S=120^\circ\text{C}$ )	3550 HV0,01	3090–3660 HV0,01

**Tabelle 5.5:** Vergleich der gemessenen Härte mit dem arithmetischen Mittelwert der Einlagenschichten.

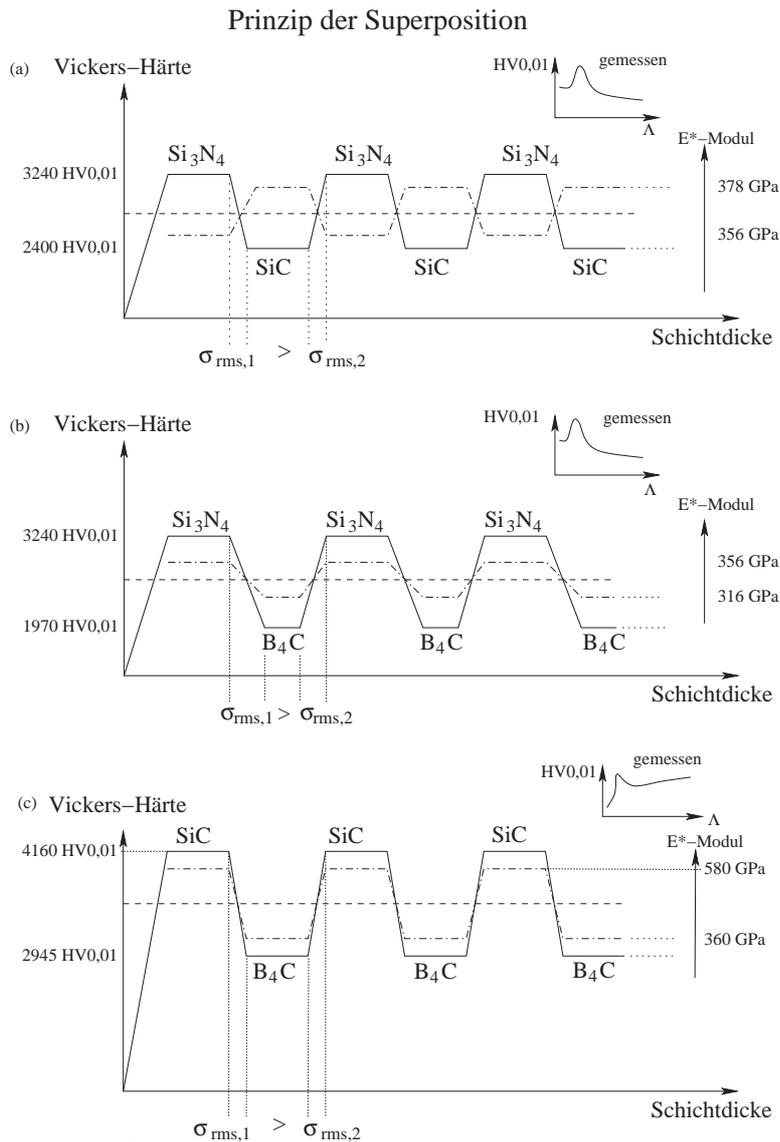
System	gewichteter Mittelwert des E*-Modul	gemessener E*-Modul
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC	367 GPa	380–410 GPa
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /B <sub>4</sub> C	343 GPa	350–380 GPa
SiC/B <sub>4</sub> C ( $T_S=120^\circ\text{C}$ )	420 GPa	387–434 GPa

**Tabelle 5.6:** Vergleich des gemessenen E\*-Moduls mit dem arithmetischen Mittelwert der Einlagenschichten.

ser Arbeit untersuchten Viellagensystemen ausschließlich um amorphe Systeme handelte. Somit können die Modelle zur Erklärungen der Härteerhöhung bei kristallinen Viellagenschichten (siehe Kap. 2.1.4) ausgeschlossen werden. Eine Rissausbreitung entlang von Grenzflächen (hier in den Übergangsbereiche von einer Einzellage zur anderen) war innerhalb des Viellagenverbunds möglich, aber deutlich schwächer ausgeprägt als in kristallinen Viellagenschichten. Die Auswirkung auf die Eigenschaften und das Verhalten war daher in den amorphen Systemen geringer.

In Tab. 5.6 sind die gewichteten Mittelwerte der Vickers-Härte und des E\*-Moduls, sowie die gemessenen Vickers-Härte- und E\*-Modulwerte der untersuchten Viellagensysteme zusammengefasst. Zum besseren Überblick sind die Modelle der Superposition der Härte und des E\*-Moduls und der gemessene Verlauf der Härte in Abb. 5.22 aufgezeigt. Nur im System Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC konnte eine Härteerhöhung gemessen werden, die zwar im Vergleich zu einigen kristallinen Viellagenschichten geringer ausfiel [54, 155].

In wie weit hier die Grenzflächenbereiche zwischen den Einzellagen, die in den untersuchten Viellagensystemen bis zu 2 nm betragen, die elastischen und mechanischen Eigenschaften des Viellagensystems beeinflussten, lässt sich nur schwer beantworten. Nach dem „Elastizitätsmodul-Differenz-Modell“ könnte die Anomalie der Härte aus den unterschiedlichen reduzierten Elastizitätsmodulwerten der Einzellagen resultieren [30, 85, 92]. Da sich aber die Elastizitätsmoduln von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (355 GPa) und SiC (380 GPa) um weniger als 10% unterschieden, ist der Einfluss dieser Differenz nicht die alleinige Ursache. Zumal eine deutlich größere Differenz der reduzierten Elastizitätsmoduln im System Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C und vor allem im System SiC/B<sub>4</sub>C gemessen wurde. Als Ursache für die Härteerhöhung im Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-Viellagensystem werden die Eigenspannungen der Einzellagen in den Viel-



**Abbildung 5.22:** Schematische Darstellung der Vickers-Härte in Viellagenschichten, (a)  $Si_3N_4/SiC$  ( $T_S=700^\circ C$ ), (b)  $Si_3N_4/B_4C$  ( $T_S=700^\circ C$ ), (c)  $SiC/B_4C$  ( $T_S=120^\circ C$ ).

lagerschichten und ein durch die Substrattemperatur induziertes, alternierendes Spannungsfeld angenommen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des  $Si_3N_4$  ist um etwa einen Faktor 2 geringer als der des  $SiC$  (vgl. Tab. 5.3). Beim Abkühlen der Schichten nach der Beschichtung auf Raumtemperatur werden Zug- und Druckeigenstressungen in den Einzellschichten aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten erzeugt. Die Größe der so erzeugten Verspannung in der Schicht hängt von der Größe der Abweichung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der Beschichtungstemperatur und der relativen Dicke der Einzellschichten ab. Der dahinter sich verbergende Mechanismus ist vergleichbar mit dem Mechanismus der Härteerhöhung aufgrund der Gitterfehlpassung in kristallinen, epitaktisch aufwachsenden Viellagerschichten. Die Beobachtung, dass nur

im  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Viellagensystem die Härte- und  $E^*$ -Modul-Maxima abwechselnd auftraten, könnte ebenfalls zu der Härteerhöhung beitragen.

Obwohl im System  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$  ein größerer Unterschied zwischen den Eigenspannungen der Einzellagen und ein ähnlich großer Unterschied zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestand, konnte hier lediglich eine geringe Härteerhöhung bei einer Modulationslänge  $\Lambda=10,66$  nm gegenüber den umgebenden Härtewerten ermittelt werden. Im Vergleich zu dem gewichteten Mittelwert betrug diese aber lediglich 5%. Aufgrund der Verbreiterung der Grenzfläche und der hier schon geringen Einzellagendicke  $l_{\text{B}_4\text{C}}$  war die  $\text{B}_4\text{C}$ -Lage nur noch in Form einer Durchmischungszone vorhanden. Aufgrund der Diffusionsvorgänge bei hoher Temperatur und der thermodynamische Kinetik konnte eine Phasenreaktion des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{B}_4\text{C}$  in SiC und BN stattfinden, so dass im Viellagensystem  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$  eine geringere Härte gemessen wurde. Weitere mögliche Gründe für das Fehlen einer Härteerhöhung könnten fehlende Messpunkte im optimalen Bereich der Modulationslänge oder die geringe Dicke der  $\text{B}_4\text{C}$ -Einzellagen gegenüber der des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sein. Xu et al. [179] fanden heraus, dass eine größere Einzellagendicke derjenigen Komponente mit dem geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten sich günstig auf die Vickers-Härte auswirkte.

Im Fall der  $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten wurde ebenfalls lediglich bei einer Viellagenschicht bei  $\Lambda=12,33$  nm ein höherer Vickers-Härtewert als die umgebenden gefunden. Der Vickers-Härtewert entspricht aber in etwa dem Wert des arithmetischen Mittelwertes. Hier wurde über den gesamten Bereich der Modulationslänge gemäß dem steigenden Deformationsvolumen der Komponente (SiC) mit der geringeren Vickers-Härte mit abnehmender Modulationslänge eine Härteabnahme beobachtet. Dass die gemessenen Härtewerte der  $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten bei kleiner werdender Modulationslänge unter den Mittelwert fallen, lässt vermuten, dass die Vickers-Härte bei sehr geringen Lagendicken nicht mehr vergleichbar ist mit der für die  $2,1 \mu\text{m}$  dicke Einlagenschicht. Eine andere Ursache könnte auch eine weniger harte Durchmischungszone sein. Unter Annahme der Korrektheit des thermisch-induzierten, alternierenden Spannungsfeldes, der sich abwechselnden Härte- und  $E^*$ -Modul-Maxima, sowie der Differenz zwischen den Eigenspannungen als Ursache für die Härteerhöhung wäre das Fehlen der Härteerhöhung konsistent mit diesem Modell, da sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Eigenspannungen der beiden verwendeten Materialien nur geringfügig unterschieden.

Bei einer konstanten Modulationslänge von  $\Lambda=11,66$  nm wurde schließlich noch das Verhältnis  $l_{\text{SiC}}/\Lambda$  von 0,25 bis 0,75 variiert. Dabei zeigte sich, dass mit einem höheren Anteil an SiC die  $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ -Schichten eine geringere Vickers-Härte zeigten. Nach dem Modell des Deformationsvolumens bei der Härtemessung ist das auch verständlich, da der Anteil des SiC am deformierten Volumen mit größer werdendem Verhältnis  $l_{\text{SiC}}/\Lambda$  zunahm.

Li et al. [96] untersuchten das Verhalten der Härte von Ti-TiN-Viellagenschichten in

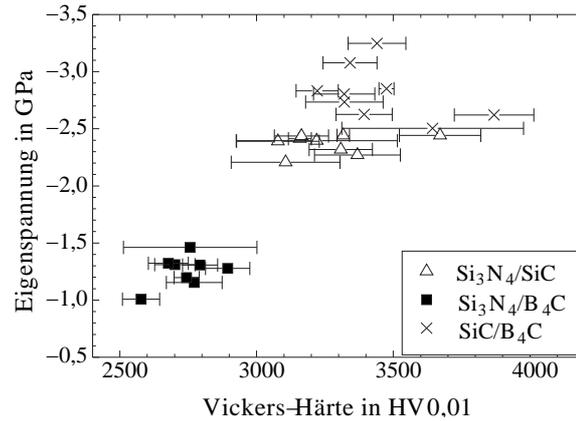


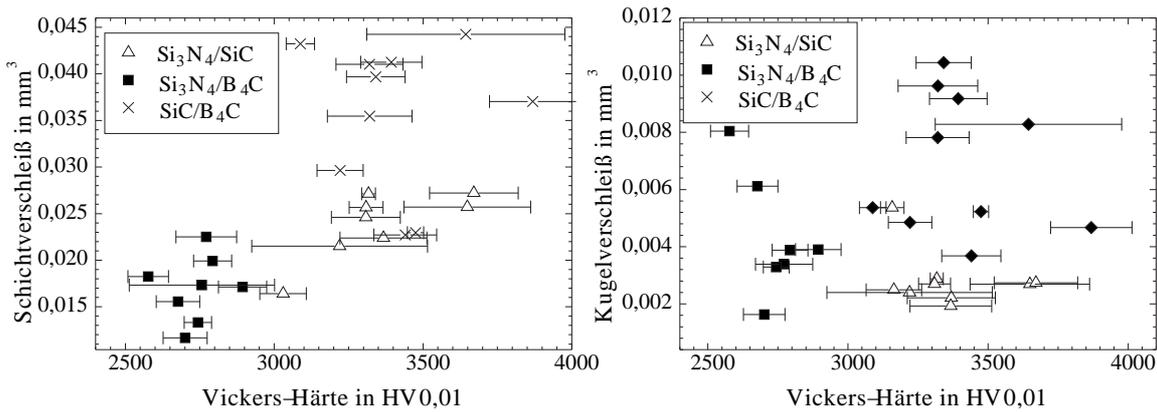
Abbildung 5.23: Einfluss der Eigenspannung auf die Härte der Viellagenschichten.

Abhängigkeit der Modulationslänge  $\Lambda$  mit einem Lagendickenverhältnis  $l_{\text{Ti}}/\Lambda=0,5$  und mit  $l_{\text{Ti}}/\Lambda=0,25$  und fanden im erst genannten Fall eine Härteerhöhung bei  $\Lambda \approx 50$  nm. Im zweiten Fall jedoch wurde keine Härteerhöhung beobachtet, die Härte schwankte um den Wert der nach der Mischungsregel engl.: „rule of mixture“ ermittelten Härte. Das Ergebnis zeigt, dass es ein optimales Lagendickenverhältnis  $l_{f1}/\Lambda$  geben sollte.

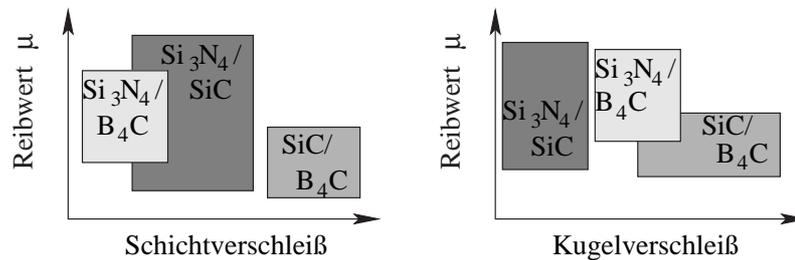
In Abb. 5.23 ist der Zusammenhang zwischen der Härte der drei untersuchten Viellagensysteme und der Eigenspannung dargestellt. Wie bei den Einlagenschichten wurde auch bei den Viellagensystemen eine Korrelation zwischen der Eigenspannung und der Vickers-Härte der Viellagenschichten gefunden, in der Art dass mit zunehmender Eigenspannung die Härte der Viellagenschichten anstieg.

### 5.2.3 Mechanisches Verhalten der Viellagenschichten

Bei den tribologischen Untersuchungen der Viellagenschichten ergab sich, dass die Härte mit dem Schichtverschleiß korrelierte, aber nicht mit dem Verschleiß der 100Cr6-Kugel als Gegenkörper (siehe Abb. 5.24). Anders als erwartet zeigte sich bei höherer Härte der Viellagenschichten ein höherer Schichtverschleiß. In Abb. 5.25 ist schematisch der Zusammenhang zwischen dem Reibwert und des Schichtverschleißes bzw. des Kugelverschleißes dargestellt. Das System SiC/B<sub>4</sub>C zeichnete sich durch einen im Vergleich zu den anderen beiden Systemen geringeren Reibwert und gleichzeitig durch den höchsten Schicht- und Kugelverschleiß aus. Im Gegensatz hierzu zeigte die tribologische Untersuchung im System Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC, dessen Härtewerte sich im selben Bereich bewegten, den geringsten Kugelverschleiß und einen mittleren Schichtverschleiß im Vergleich der drei untersuchten Systeme. Die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten, die die geringste Vickers-Härte besaßen, zeigten den geringsten Kugel- aber nur einen mittleren Schichtverschleiß. Es zeigte sich wie bei der tribologischen Untersuchung der Einzellagen, dass eine hohe Vickers-Härte nicht automatisch zu einem geringeren Schichtverschleiß einhergehend mit einem hohen



**Abbildung 5.24:** Einfluss der Härte auf den Schichtverschleiß und den Verschleiß der 100Cr6-Kugel als Gegenkörper.



**Abbildung 5.25:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Verschleißvolumen der Viellagenschicht und des Gegenkörpers und dem Reibwert der Viellagenschichten.

Verschleiß des Gegenkörpers führte.

Auffallend war die deutlich geringere, im Ritztest ermittelte kritische Last des Versagens der untersuchten Viellagensysteme im Vergleich zu der des SiCs auf den Hartmetallsubstraten, obwohl sich die Eigenspannung im Viellagensystem gegenüber der Einzellagen meist deutlich verringert hatte.

### Folgerung

Um die Mechanismen der Härteerhöhung besser verstehen zu können, sollten zusätzlich die folgenden Punkte untersucht werden. Es ist bisher nicht eindeutig geklärt, ob dieser Effekt nur bei Viellagensystemen der allgemeinen Komponenten A und B mit einem Verhältnis  $l_A/\Lambda=0,5$  auftritt, oder ob es für jedes Verhältnis eine optimale Modulatiionslänge  $\Lambda$  gibt. Es wäre auch denkbar, dass diese Fragestellung von dem jeweiligen System abhängig ist. Um das Verhalten der Eigenspannung im Viellagensystem und damit den Einfluss dieser auf die Eigenschaften konkret interpretieren zu können, wäre eine in-situ-Eigenspannungsmessung von Vorteil.

Desweiteren sollte an der kristallinen Abscheidung gearbeitet werden, um einerseits eine

mögliche Nanostabilisierung untersuchen zu können. Andererseits könnte so ein Vergleich der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse der amorphen mit denen der kristallinen Viellagenschichten erarbeitet werden.

Um die untersuchten Viellagenschichten auf ihr Anwendungspotential testen zu können, sollte die Haftfestigkeit über einen optimierten Schicht-Substratübergang möglicherweise mittels einer Haftvermittlerschicht erhöht werden. Zusätzlich könnten durch Stoppversuche die Ursache der zum Teil auftretenden Schwankungen in den Reibwertverläufen untersucht werden und damit genauere Aussagen über die Verschleißmechanismen getroffen werden. Um die Eignung dieser Schichten für spezielle Einsatzgebiete unter realen Anwendungsbedingungen ermitteln zu können, sollten weitere Materialien als Gegenkörper evtl. auch in unterschiedlichen Medien im Reibversuch getestet werden.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Abscheidung und Charakterisierung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -,  $\text{SiC}$ - und  $\text{B}_4\text{C}$ -Einlagenschichten so wie  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$ - und  $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ -Viellagenschichten im Hinblick auf eine Optimierung der Eigenschaften und des Verhaltens für den Einsatz als Verschleißschutzschichten.

Um den Einfluss der Phasengrenzen in Viellagenschichten verstehen zu können, waren zunächst detaillierte Kenntnisse über den Aufbau, die Eigenschaften und das Verhalten der einlagigen Schichten erforderlich. Hierfür wurden zunächst  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -,  $\text{SiC}$ - und  $\text{B}_4\text{C}$ -Einlagenschichten mittels HF-Magnetronzerstäubung bei den verschiedenen, relevanten Prozessparametern (Gaszusammensetzung, Substrattemperatur  $T_S$ , Targetleistung  $P$  und Substratvorspannung  $U_S$ ) hergestellt und hinsichtlich ihrer Konstitution, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens systematisch untersucht. Als Substrate wurden Hartmetallwendeschneidplatten der Firma Walter (88,5% WC, 11% Co, 0,5% Ta(Nb)C) und beidseitig polierte, p-dotierte (100)-Siliziumplättchen verwendet.

Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten wurden in unterschiedlich zusammengesetzten Gasphasen (Ar/ $\text{N}_2$ : 0–100 vol%  $\text{N}_2$ ) sowie bei verschiedenen Substrattemperaturen ( $T_S=120^\circ\text{C}$ – $700^\circ\text{C}$ ), Targetleistung ( $P=300$ – $900$  W) und Substratvorspannungen ( $U_S=0$ – $220$  V) abgeschieden und waren unabhängig von den Herstellungsbedingungen sowohl röntgen- als auch elektronenamorph. In einer Gasphase mit einem Anteil von 40 vol% Reaktivgas waren die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten stöchiometrisch. Dabei erreichten sie reaktiv ( $p_{60\text{vol}\% \text{Ar}, 40\text{vol}\% \text{N}_2}=0,14$  Pa) bei einer Substrattemperatur von  $T_S=700^\circ\text{C}$  abgeschiedene Härte- $\text{H}_V$ -Werte bis zu 3800  $\text{H}_V0,01$ . Das ist die für amorphe  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten höchste in der Literatur für PVD-Verfahren veröffentlichte Härte.

Die in einer Gasphase mit 40% Argon und 60%  $\text{N}_2$  abgeschiedene, siliziumreiche  $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$ -Schicht zeigte eine äußerst geringe Tiefe der Verschleißspur mit einer 100Cr6-Kugel als Gegenkörper und einen 5-fach höheren Verschleiß der 100Cr6-Kugel gegenüber den Reibversuchen mit anderen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten. Zusammen mit einer ausreichend hohen, im Ritztest ermittelten kritischen Last des Versagens auf Hartmetall von 40 N ist diese Schicht für

den Einsatz als Verschleißschicht zur Standzeiterhöhung auf Hartmetallwerkzeugen geeignet.

SiC und B<sub>4</sub>C konnten auch in einer reinen Argon-Gasphase stöchiometrisch abgeschieden werden, so dass auf den Zusatz von Reaktivgas verzichtet werden konnte. Die amorphen SiC-Schichten zeigten sehr hohe Vickers-Härtewerte von bis zu 5200 HV<sub>0,01</sub> (mit  $T_S=700^\circ\text{C}$ ,  $U_S=-40\text{ V}$ ) bei einer geringen Eigenspannung von etwa -2 GPa. Bei einer Substratvorspannung von  $U_S=-60\text{ V}$  wurde eine Umwandlung von einer amorphen Morphologie in eine nanokristalline Phase durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen nachgewiesen. Die Härte verringerte sich hierbei aufgrund des präferenziellen Zerstäubens von Silizium in der Schicht auf 4300 HV<sub>0,01</sub>, so dass sich ein Überschuss an amorphen, sp<sup>2</sup>-gebundenen Kohlenstoff geringer Härte in den SiC-Schichten ergab. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass neben den kristallinen Modifikationen des SiC auch das amorphe SiC zu den superharten Materialien gehört. Mithilfe von TEM und Raman-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass in den amorphen SiC-Schichten mit hohen Vickers-Härten von bis zu 5200 HV<sub>0,01</sub> eine Nahordnung der Silizium- und Kohlenstoffatome vorlag, in der die Atome nicht statistisch angeordnet waren sondern in den gleichen Tetraedern wie kristallines SiC.

Das bei Raumtemperatur amorph abgeschiedene B<sub>4</sub>C zeigte ebenfalls eine hohe Vickers-Härte von etwa 4200 HV<sub>0,01</sub> bei einer Eigenspannung von etwa -2,9 GPa.

Es konnten somit in dieser Arbeit durch HF-Magnetronzerstäubung amorphes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC und B<sub>4</sub>C mit hohen Vickers-Härtewerten abgeschieden werden. Grundlage für die hohe Härte der abgeschiedenen Schichten waren der niedrig gewählte Arbeitsgasdruck, die geringe Aufwachsrate, der Winkel zwischen Magnetron und Substratoberfläche und die hohe Ionenstromdichte im Vergleich zu der der schichtbildenden Teilchen, da diese den Aufbau des Gefüges günstig beeinflussten und zu einer hohen Dichte führten, die nahezu der theoretischen Dichte der kristallinen Modifikationen entsprach. Die Schichten waren auch bei Substrattemperaturen  $T_S$  von bis zu 700°C amorph. Damit kann Kristallisation der amorphen Schichten während des Einsatzes ausgeschlossen werden. Die Vickers-Härte der in dieser Arbeit hergestellten, amorphen Schichten liegt im Bereich der kristallinen Modifikationen, so dass die kristalline Abscheidung und die dafür notwendige hohe Abscheidetemperatur für Anwendungen im Bereich des Verschleißschutzes hochbeanspruchter Bauteile nicht notwendig ist.

Die in dieser Arbeit untersuchten Einlagenschichten wurden zu amorphen Viellagenschichten kombiniert. Die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC- und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten wurden bei einer Substrattemperatur von  $T_S=700^\circ\text{C}$  abgeschieden. Zur Herstellung der SiC/B<sub>4</sub>C-Viellagenschichten wurde keine externe Heizung verwendet. Die untersuchten Viellagenschichten zeigten bei Variation der Einzellagendicke unterschiedliche Änderungen der mechanischen Eigenschaften. Das in dieser Arbeit unter anderem untersuchte Viellagensystem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC

zeigte eine Vickers-Härteerhöhung bei einer Modulationslänge  $\Lambda=12,3-11,7$  nm. Die Werte lagen um 30% über dem aus den Härtewerten der Einzellagen berechneten Mittelwert und noch etwa 14% über der Härte des härteren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Gleichzeitig konnte die Eigenspannung gegenüber der Eigenspannung der härteren Komponente, die gleichzeitig auch eine höhere Eigenspannung aufwies, um ein Drittel verringert werden. Die beiden anderen in dieser Arbeit untersuchten Viellagensysteme  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$  und  $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$  zeigten keine ausgeprägte Härteerhöhung im Bereich kleiner Modulationslängen  $\Lambda$ . Dennoch konnte eine deutliche Reduktion der Eigenspannung im System  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C}$  bei dennoch hoher Härte nachgewiesen werden.

Eine Untersuchung der Nanostabilisierung konnte nicht durchgeführt werden, weil es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen war, eines der Materialien kristallin abzuscheiden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass der Effekt der Härteerhöhung auch bei amorphen, hauptsächlich kovalent gebundenen Viellagensystemen existiert, auch wenn der Effekt der Härteerhöhung weniger stark vorhanden ist als in einigen kristallinen Systemen. Bei kristallinen Viellagensystemen der Übergangsmetallnitride (z.B.  $\text{TiN}/\text{VN}$ ,  $\text{TiN}/\text{NbN}$  etc.) konnte zum Teil eine Härteerhöhung um mehr als das Doppelte gegenüber der Einzellagen beobachtet werden. Neben einer hohen Differenz der Eigenspannungen der Einzellagen wurde in dieser Arbeit die Entstehung thermisch-induzierter, alternierender Spannungsfelder an den Grenzflächen in den Viellagenschichten als vorherrschender Mechanismus für die Härteerhöhung identifiziert.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Schichtversagen entlang der Grenzflächen. Diese Rissablenkung führt zur Energiedissipation und somit zu einer erhöhten Zähigkeit, wobei die Breite der Übergangszone zwischen den Einzellagen das Maß der Rissablenkung bestimmte. Für eine geringe Breite der Übergangszonen in den Viellagenschichten war die Abscheidung der Einlagenschichten mit einem Gefüge hoher Dichte entscheidend. Zusätzlich sollten die sich an den Grenzflächen berührenden Materialien miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen.

Die Ergebnisse in dieser Arbeit zeigten, dass neben einer großen Differenz der Eigenspannung und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten abwechselnde Härte- und  $E^*$ -Modul-Maxima, scharfe Übergänge zwischen den Einzellagen und ein optimales Modulationsverhältnis  $l_{f_1}/l_{f_2}$  Bedingungen für die Härteerhöhung in amorphen Viellagensystemen bei geringen Modulationslängen sind.

In dieser Arbeit wurde das Konzept der Viellagenschichten erfolgreich auf amorphe, hauptsächlich kovalent gebundene Schichtmaterialien angewendet. Durch eine Erhöhung der Zähigkeit wurde eine mögliche Erweiterung des Anwendungspotentials dieser ansonst spröden Materialien als Schutzschichten neben ihrer Hauptanwendung in der Mikroelektronik und als optische Schichten aufgezeigt, da eine ausreichende Zähigkeit eine entscheidende Voraussetzung für die Verwendung als Schutzschicht ist.



# Literaturverzeichnis

- [1] *DIN50133: „Härteprüfung nach Vickers. Prüfkraftbereich: 1,96 bis 49 N (Kleinstbereich)“*. Berlin: Beuth Verlag, 1972
- [2] *DIN 4672: „Oberflächenrauheit, Begriffe, Oberflächen und ihre Kenngrößen“*. Berlin: Beuth Verlag, 1989
- [3] *DIN 4768: „Ermittlung der Rauheitskenngrößen  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{\max}$  mit elektrischen Tastschnittgeräten“*. Berlin: Beuth Verlag, 1990
- [4] *„VDI/VDE 2616: Härteprüfung an metallischen Werkstoffen“*. Berlin: Beuth Verlag, 1991
- [5] *JCPDS - International Centre of Diffraction Data*. ICDD, 1994
- [6] *Fischerscope H100, Benutzerhandbuch: Härtebestimmung unter Prüfkraft*. Sindelfingen, 1995
- [7] ABERMANN, R.: „Measurements of the intrinsic stress in thin metal films”. In: *Vacuum* 41 (1990), S. 1279–1282
- [8] ABERMANN, R.; KOCH, R.: „In situ determination of the structure of thin metal films by internal stress measurements: Structure dependence of silver and copper films on oxygen pressure during deposition”. In: *Thin Solid Films* 66 (1980), S. 217–232
- [9] AHMAD, A.A.; IANNO, N.J.; HWANG, S.-D. ; DOWBEN, P.A.: „Sputter deposition of high resistivity boron carbide”. In: *Thin Solid Films* 335 (1998), S. 174–177
- [10] ANDERSON, P.M.; LI, C.: „Hall-petch relations for multilayered materials”. In: *Nanostructured Materials* 5 (1995), S. 349–362
- [11] AWAN, S.A.; GOULD, R.D. ; GRAVANO, S.: „Electrical conduction processes in silicon nitride thin films prepared by r.f. magnetron sputtering using nitrogen gas”. In: *Thin Solid Films* 355–356 (1999), S. 456–460

- [12] BASA, D.K.; SMITH, F.W.: „Annealing and crystallization processes in a hydrogenated amorphous Si-C alloy film”. In: *Thin Solid Films* 192 (1990), S. 121–133
- [13] BASSOUS, E.; YU, H.N. ; V.MANISCALCO: „Topology of silicon structures with recessed SiO<sub>2</sub>”. In: *Journal of the Electrochemical Society* 123 (1976), S. 1729–1737
- [14] BENJAMIN, P.; WEAVER, C.: „Measurement of adhesion of thin films”. In: *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* 254 (1960), S. 163–176
- [15] BOLT, H.; DUWE, R. ; PHILIPPS, V.: „Behaviour of boron-carbide materials in TEXTOR and under electron beam irradiation”. In: *Journal of Nuclear Materials* 212–215 (1994), S. 1239–1244
- [16] BUHL, R.; PULKER, H.K. ; MOLL, E.: „TiN coatings on steel”. In: *Thin Solid Films* 80 (1981), S. 265–270
- [17] BULL, S.J.; JONES, A.M.: „Multilayer coatings for improved performance”. In: *Surface and Coatings Technology* 78 (1996), S. 173–184
- [18] BULL, S.J.; RICKERBY, D.S.: „New developments in the modelling of the hardness and scratch adhesion of thin films”. In: *Surface and Coatings Technology* 42 (1990), S. 149–164
- [19] BURNETT, P.J.; PAGE, T.F.: „Surface softening in silicon by ion implantation”. In: *Journal of Materials Science* 19 (1984), S. 845–860
- [20] BURNETT, P.J.; RICKERBY, D.S.: „The mechanical properties of wear-resistant coatings : I: Modelling of hardness behaviour”. In: *Thin Solid Films* 148 (1987), S. 41–50
- [21] BURNETT, P.J.; RICKERBY, D.S.: „The mechanical properties of wear-resistant coatings : II: Experimental studies and interpretation of hardness”. In: *Thin Solid Films* 148 (1987), S. 51–65
- [22] BUZHINSKIJ, O.I.; GUSEVA, M.I. ; GORDEEVA, G.V.: „Thick boron carbide coatings for protection of tokamak first wall and divertor”. In: *Journal of Nuclear Materials* 175 (1990), S. 262–265
- [23] BUZHINSKIJ, O.J.; SEMENETS, Y.M.: „Thick boron carbide coatings for protection of tokamak first wall and divertor”. In: *Fusion Engineering and Design* 45 (1999), S. 343–360
- [24] CAHN, W.: „Hardening by spinodal decomposition”. In: *Acta Metallica* 11 (1963), S. 1275–1282

- [25] CAMMARATA, R.C.; SCHLESINGER, T.E.; KIM, C.; QADRI, S.B. ; EDELSTEIN, A.S.: „Nanoindentation study of the mechanical properties of copper-nickel multilayered thin films”. In: *Applied Physics Letters* 56 (1990), S. 1862–1864
- [26] CHEN, H.-Y.; WANG, J.; LI, W.-Z. ; LI, H.-D.: „Synthesis of boron carbide films by ion beam sputtering”. In: *Surface and Coatings Technology* 128-129 (2000), S. 329–333
- [27] CHEN, Y.; MATSUMOTO, K.; NISHIO, Y.; SHIRAFUJI, T. ; NISHINO, S.: „Hetero-epitaxial growth of 3C-SiC using HMDS by atmospheric CVD”. In: *Materials Science and Engineering B* 61–62 (1999), S. 579–582
- [28] CHIANG, C.I.; HOLLECK, H. ; MEYER, O.: „Properties of RF sputtered B<sub>4</sub>C thin films”. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 91 (1994), S. 692–695
- [29] CHOLET, V.; HERBIN, R. ; VANDENBULKE, L.: „Chemical vapour deposition of boron carbide from BBr<sub>3</sub>—CH<sub>4</sub>—H<sub>2</sub> mixtures in a microwave plasma”. In: *Thin Solid Films* 188 (1990), S. 143–155
- [30] CHU, X.; BARNETT, S.A.: „Model of superlattice yield stress and hardness enhancements”. In: *Journal of Applied Physics* 77 (1995), S. 4403–4411
- [31] CHU, X.; WONG, M.S.; SPROUL, W.D. ; BARNETT, S.A.: „Superhard Nanocomposite of Nitride Superlattices Formed By Unbalanced Magnetron Sputtering”. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* 286 (1993), S. 379–384
- [32] CHU, X.; WONG, M.S.; SPROUL, W.D.; ROHDE, S.L. ; BARNETT, S.A.: „Deposition and properties of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 10 (1992), S. 1604–1609
- [33] COSTA, A.K.; CARMAGO JR., S.S.; ACHETE, C.A. ; CARIUS, R.: „Characterization of ultra-hard silicon carbide coatings deposited by RF magnetron sputtering”. In: *Thin Solid Films* 377–378 (2000), S. 243–248
- [34] DANIELS, B.J.; NIX, W.D. ; CLEMENS, B.M.: „Enhanced mechanical hardness in compositionally modulated Fe/Pt and Fe/Cr epitaxial thin films”. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* 343 (1994), S. 549–54
- [35] DAVIS, C.A.: „A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment”. In: *Thin Solid Films* 226 (1993), S. 30–34

- [36] DIEHL, P.E.; LUND, M.W.; MADSEN, D.W.; MCINTYRE, JR., L.C. ; SMITH, D.J.: „Characterization of  $WC_x/B_4C$  multilayers sputtered in reactive argon/methane atmospheres”. In: *Thin Solid Films* 239 (1994), S. 57–70
- [37] DIETRICH, D.; ROTHER, B.: „Härte neu bewerten”. In: *Materialprüfung* 39 (1995), S. 427–430
- [38] DOERNER, M.; NIX, W.: „A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments”. In: *Journal of Materials Research* 1 (1989), S. 601–616
- [39] DOERNER, M.F.; NIX, W.D.: „Stresses and Mechanical Properties of Thin Films on Substrates”. In: *CRC Critical Review in Solid State Materials Science* 14 (1988), S. 225–267
- [40] ECKARDT, T.; BEWILOGUA, K.; VAN DER KOLK, G.; TRINH, T. ; FLEISCHER, W.: „Improving tribological properties of sputtered boron carbide coatings by process modifications”. In: *Surface and Coatings Technology* 126 (2000), S. 69–75
- [41] EICHEN, E.; FLASCK, J.D.: „Disordered coating”. 1985
- [42] EICHEN, E.; FLASCK, J.D.: „Molding tool and method”. 1985
- [43] EMBURY, J.D.; HIRTH, J.P.: „On dislocation storage and the mechanical response of fine scale microstructures”. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (1994), S. 2051–2056
- [44] ENGEL, P.A.; CHITSAZ, A.R.: „Interpretation of superficial hardness for multilayer platings”. In: *Thin Solid Films* 207 (1992), S. 144–152
- [45] ENGSTRÖM, C.; BIRCH, J.; HULTMAN, L.; LAVOIE, C.; CABRAL, C.; JORDAN-SWEET, J.L. ; CARLSSON, J.R.A.: „Interdiffusion studies of single crystal TiN/NbN superlattice thin films”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 17 (1999), S. 2920–2927
- [46] ERHARDT, H.: „New developments in the field of superhard coatings”. In: *Surface and Coatings Technology* 74 (1995), S. 29–35
- [47] GOSH, S.K.; HATWAR, T.K.: „Preparation and characterization of reactively sputtered silicon nitride thin films”. In: *Thin Solid Films* 166 (1988), S. 359–366
- [48] GOTOH, Y.; YAMAKI, T.; ANDO, T.; JIMBOU, R.; OGIWARA, N.; SAIDOH, M. ; TERUYAMA, K.: „Sputtering characteristics of  $B_4C$ -overlaid graphite for keV energy deuterium ion irradiation”. In: *Journal of Nuclear Materials* 196–198 (1992), S. 708–712

- [49] GRASSERBAUER, M.; DUDEK, H.J. ; EBEL, M.: „*Angewandte Oberflächenanalyse*”. Berlin: Springer-Verlag, 1986
- [50] GUTHRY, R.K.: „*The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields*”. McGraw-Hill, 1949
- [51] HAEFER, R.: „*Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*”. Berlin: Springer-Verlag, 1987 (Teil 1)
- [52] HAN, Z.; LI, G.; TIAN, J. ; GU, M.: „Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films”. In: *Materials Letters* 57 (2002), S. 899–903
- [53] HE, J.L.; WANG, L.D.; LI, W.Z. ; LI, H.D.: „Experimental observations on the mechanical properties of nanoscale ceramic/Teflon multilayers”. In: *Materials Chemistry and Physics* 54 (1998), S. 334–337
- [54] HELMERSSON, U.; TODEROVA, S.; MARBERT, L.; BARNETT, S.A.; SUNDRGREEN, J.E. ; GEENE, J.E.: „Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness”. In: *Journal of Applied Physics* 62 (1987), S. 481–484
- [55] HERSHBERGER, J.; YING, T.; KUSTAS, F.; FEHRENBACHER, L.; YALISOVE, S.M. ; BILELLO, J.C.: „Residual stress, atomic structure, and growth morphology in B<sub>4</sub>C/SiC multilayer coatings”. In: *Surface and Coatings Technology* 86–87 (1996), S. 237–242
- [56] HILZ, G.; HOLLECK, H.: „Structure and Effects of interfaces in TiC-TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C-SiC Nanosize Multilayer Systems”. In: *International Journal of Refractory and Hard Materials* 14 (1996), S. 97–104
- [57] HOBERT, H.; DUNKEN, H.H.; URBAN, S.; FALK, F. ; STAFAST, H.: „Laser-induced changes of silicon carbon films studied by vibrational spectroscopy”. In: *Vibrational Spectroscopy* 887 (2002), S. 1–6
- [58] HOLLECK, H. *Patent DE 35 12 986 C2*: „*Viellagige, hochverschleißfeste Hartstoffschutzschicht für metallische, stark beanspruchte Oberflächen oder Substrate*”. 1985
- [59] HOLLECK, H.: „Material selection for hard coatings”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 4 (1986), S. 2661–2669
- [60] HOLLECK, H.: „Neue Entwicklungen bei PVD-Hartstoffbeschichtungen”. In: *Metall* 43 (1989), S. 614–624

- [61] HOLLECK, H.; LAHRES, M.; WOLL, P.: „Multilayer coatings – influence of fabrication parameters on constitution and properties”. In: *Surface and Coatings Technology* 41 (1990), S. 179–190
- [62] HOLLECK, H.; SCHIER, V.: „Multilayer PVD coatings for wear protection”. In: *Surface and Coatings Technology* 76–77 (1995), S. 328–336
- [63] HOLLECK, H.; SCHULZ, H.: „Preparation and behaviour of wear-resistant TiC/TiB<sub>2</sub>, TiN/TiB<sub>2</sub> and TiC/TiN coatings with high amounts of phase boundaries”. In: *Surface and Coatings Technology* 36 (1988), S. 707–714
- [64] HU, T.; STEIHL, L.; RAFANIELLO, W.; FAWCETT, T.; HAWN, D.D.; MASHALL, J.G.; ROZEVELD, S.J.; PUTZIG, C.L.; BLACKSON, J.H.; CERMIGNANI, W.; ROBINSON, M.G.: „Structures and properties of disordered boron carbide coatings generated by magnetron sputtering”. In: *Thin Solid Films* 332 (1998), S. 80–86
- [65] HUAN, L.; HIPPS, K.W.; DICKINSON, J.T.; MAZUR, U.; WANG, X.D.: „Structure and composition studies for silicon nitride thin films deposited by single ion beam sputter deposition”. In: *Thin Solid Films* 299 (1997), S. 104–109
- [66] HUGON, M.C.; DELMOTTE, F.; AGIUS, B.; IRENE, E.A.: „High density plasma deposition of device quality silicon nitride. II. Effects of thickness on the electrical properties”. In: *Journal of Vacuum and Science Technology B* 17 (1999), S. 1430–1434
- [67] INOUE, Y.; NAKASHIMA, S.; MITSUISHI, A.; TABATA, S.; TSUBOI, S.: „Raman spectra of amorphous SiC”. In: *Solid State Communication* 48 (1983), S. 1071–1075
- [68] JANKOWSKI, A.F.: „Measurement of lattice strain in Au-Ni multilayers and correlation with biaxial modulus effects”. In: *Journal of Applied Physics* 71 (1992), S. 1782–1789
- [69] JANKOWSKI, A.F.; PERRY, P.L.: „Characterization of Mo/B<sub>4</sub>C multilayers”. In: *Thin Solid Films* 206 (1991), S. 365–368
- [70] JANSSON, U.; CARLSSON, J.O.: „Chemical vapour deposition of boron carbides in the temperature range 1300–1500 K and at a reduced pressure”. In: *Thin Solid Films* 124 (1985), S. 101–107
- [71] J.B. KORTRIGHT, D.L.: „Amorphous silicon carbide coatings for EUV optics”. In: *Applied Optics* 27 (1988), S. 2841–2850

- [72] JEONG, J.J.; HWANG, S.K. ; LEE, C.: „Hardness and adhesion properties of HfN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and NbN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer coatings”. In: *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002), S. 27–33
- [73] JIMBOU, R.; SAIDOH, M.; OGIWARA, N. ; ANDO, T.: „Retention of deuterium implanted into B<sub>4</sub>C-overlaid isotropic graphite and hot-pressed B<sub>4</sub>C”. In: *Journal of Nuclear Materials* 196–198 (1992), S. 958–962
- [74] JÖNSSON, B.; HOGMARK, S.: „Hardness measurements of thin films”. In: *Thin Solid Films* 114 (1984), S. 257–269
- [75] K. WASA, S. .: „Structure and mechanical properties of r.f. sputtered SiC films”. In: *Thin Solid Films* 31 (1976), S. 235–241
- [76] KALOYEROS, A.E.; RIZK, R.B. ; WOODHOUSE, J.B.: „Extended x-ray-absorption and electron-energy-loss fine-structure studies of the local atomic structure of amorphous unhydrogenated and hydrogenated silicon carbide”. In: *Physical Review B* 38 (1988), S. 13099–13106
- [77] KERDILES, S.; BERTHELOT, A.; GOUBILLEAU, F. ; RIZK, R.: „Low temperature deposition of nanocrystalline silicon carbide thin films”. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), S. 2373–2375
- [78] KEVILL, D.N.; RISSMANN, T.N.; BREVE, D. ; WOOD, C.: „Growth of crystals of several boron-carbon compositions by chemical vapor deposition”. In: *Journal of Crystal Growth* 74 (1986), S. 210–216
- [79] KIENEL, G.; ÖCHSNER, H.: „*Vakuumbeschichtung 2, Verfahren und Anlagen*”. VDI-Verlag, 1995
- [80] KIM, C.; QADRI, S.B.; SCANLON, M.R. ; CAMMARATA, R.C.: „Low-dimension structural properties and microindentation studies of ion-beam-sputtered multilayers of Ag/Al films”. In: *Thin Solid Films* 240 (1994), S. 52–55
- [81] KIM, J.H.; CHUNG, K.W.: „Microstructure and properties of silicon nitride thin films deposited by reactive bias magnetron sputtering”. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), S. 5831–5839
- [82] KLEBER, W.; BAUTSCH, H.J. (Hrsg.); BOHM, J. (Hrsg.) ; KLEBER, I. (Hrsg.): „*Einführung in die Kristallographie*”. VEB Verlag Technik Berlin, 1983
- [83] KLEYKAMP, H.: „Gibbs energy of formation of SiC: a contribution to the thermodynamic stability of the modification”. In: *Bericht der Bunsen-Gesellschaft - Physical Chemistry Chemical Physics* 102 (1998), S. 1231–1234

- [84] KNOTEK, O.; LUGENSCHIEDER, E. ; SIRY, C.W.: „Tribological properties of B-C thin films deposited by magnetron-sputter-ion plating method”. In: *Surface and Coatings Technology* 91 (1997), S. 167–173
- [85] KOEHLER, J.S.: „Attempt to Design a Strong Solid”. In: *Physical Review B* 2 (1970), S. 547–551
- [86] KOKAI, F.; TANIWAKI, M.; ISHIHARA, M. ; KOGA, Y.: „Effect of laser fluence on the deposition and hardness of boron carbide thin films”. In: *Applied Physics A* 74 (2002), S. 533–536
- [87] KULISCH, W.: „*Deposition of diamond-like superhard materials, 1.4 Model of Kisly*”. Springer, 1999
- [88] KWATERA, A.; SAWKA, A. ; KWATERA, D.: „Amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers synthesized on cemented carbide tools using an atmospheric pressure CVD method”. In: *Surface and Science Technology* 88 (1996), S. 12
- [89] LAPEYRADE, M.; BESLAND, M.P.; MEVA, C.; SIBAI, A. ; HOLLINGER, G.: „Silicon nitride thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition”. In: *Journal of Vacuum and Science Technology A* 17 (1999), S. 433–444
- [90] LEE, J.-W.; CHENG, S.C.N.: „Development of SiN<sub>x</sub> and AlN<sub>x</sub> passivation layers”. In: *Thin Solid Films* 358 (2000), S. 215–222
- [91] LEE, S.; MAZUROWSKI, J.; RAMSEYER, G. ; DOWBEN, P.A.: „Characterization of boron carbide thin films fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition from boranes”. In: *Journal of Applied Physics* 72 (1992), S. 4925–4933
- [92] LEHOSZKI, S.L.: „Strength enhancement in thin-layered Al-Cu laminates”. In: *Journal of Applied Physics* 49 (1978), S. 5479–5485
- [93] LEISTE, H.; DAMBACHER, U.; ULRICH, S. ; HOLLECK, H.: „Microstructure and properties of multilayer coatings with covalent bonded hard materials”. In: *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999), S. 313–320
- [94] LI, B.; FUJIMOTO, T.; FUKUMOTO, N.; HONDA, K. ; KOJIMA, I.: „X-ray photoelectron spectroscopy and grazing incidence X-ray reflectivity study of silicon nitride thin films”. In: *Thin Solid Films* 334 (1998), S. 140–144
- [95] LI, D.; LIN, X.W.; CHU, X.; CHENG, S.C.; DRAVID, V.P.; WONG, Y.W. Chung M. ; SPROUL, W.D.: „Structure and hardness studies of CN<sub>x</sub>/TiN nanocomposite coatings”. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), S. 1211–1213

- [96] LI, T.S.; LI, H. ; PAN, F.: „Microstructure and nanoindentation hardness of Ti/TiN multilayered films”. In: *Surface and Coatings Technology* 137 (2001), S. 225–229
- [97] LI, W.-T.; MCKENZIE, D.R.; MCFAL, W.D. ; ZHANG, Q.-Ch.: „Effect of sputtering-gas pressure on properties of silicon nitride films produced by helicon plasma sputtering”. In: *Thin Solid Films* 384 (2001), S. 46–52
- [98] LIFSHITZ, Y.; KASI, S.R. ; RABALAIS, J.W.: „Subplantation model for film growth from hyperthermal species”. In: *Physical Review B* 41 (1990), S. 10468–10480
- [99] LIN, S.-H.; FELDMAN, B.J. ; LI, D.: „Microhardness study of amorphous hydrogenated boron carbide deposited on a cathode substrate by plasma deposition”. In: *Applied Physical Letters* 69 (1998), S. 2373–2375
- [100] LINKE, J.; BOLT, H. ; DOERNER, R.: „Performance of boron/carbon first wall materials under fusion relevant conditions”. In: *Journal of Nuclear Materials* 176–177 (1990), S. 864–867
- [101] LIU, A.Y.; COHEN, M.L.: „Prediction of new low-compressibility materials”. In: *Science* 245 (1989), S. 841–842
- [102] LÖBL, H.P.; HUPPERTZ, M.: „Thermal stability of nonstoichiometric silicon nitride films made by reactive dc magnetron sputter deposition”. In: *Thin Solid Films* 317 (1998), S. 153–156
- [103] LORENTZ, H.; EISELE, I.; RAMM, J.; ERDINGER, J. ; BÜHLER, M.: „Characterization of low temperature SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films deposited by plasma enhanced evaporation”. In: *Journal of Vacuum and Science Technology B* 9 (1991), S. 208–214
- [104] LOUSA, A.; MARTÍNEZ, E.; ESTEVE, J. ; PASCUAL, E.: „Effect of ion bombardment on the properties of B<sub>4</sub>C thin films deposited by RF sputtering”. In: *Thin Solid Films* 355–356 (1999), S. 210–213
- [105] MAHMOOD, A.; MUHL, S.; SANSORES, L.E. ; ANDRADE, E.: „Dependency of reactive magnetron-sputtered SiC film quality on the deposition parameters”. In: *Thin Solid Films* 373 (2000), S. 180–183
- [106] MANDRICCI, P.; CHIODONI, A.; CICERO, G.; FERRERO, S.; GIORGIS, F.; PIRRI, C.F.; BARUCCA, G.; MUSUMECI, P. ; REITANO, R.: „Heteroepitaxy of 3C-SiC by electron cyclotron resonance-CVD technique”. In: *Applied Surface Science* 184 (2001), S. 43–49

- [107] MARTIN, D.; ÖCHSNER, H.: „Time resolved analysis of ion motion in an oscillating plasma sheath”. In: *Vacuum* 47 (1996), S. 1017–1022
- [108] MATSUMOTO, T.; KIUCHI, M.; SUGIMOTO, S.; GOTO, S.: „Growth of 3C-SiC(100) thin films on Si(100) by the molecular ion beam deposition”. In: *Surface Science* 493 (2001), S. 426–429
- [109] MCCORMICK, C.S.; WEBER, C.E.; ABELSON, J.R.; DAVIS, G.A.; WEISS, R.E.; AEBI, V.: „Low temperature fabrication of amorphous silicon thin film transistors by dc reactive magnetron sputtering”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 15 (1997), S. 2770–2776
- [110] MCKERNAN, M.A.: „Magnetron sputter deposition of boron and boron carbide. In: *Surface and Coatings Technology* 49 (1991), S. 411–415
- [111] MCNAUGHT, A.D. (Hrsg.); ALAN, D. (Hrsg.): „*Compendium of chemical terminology*”. IUPAC, 1997
- [112] MESSIER, R.; GIRI, A.P.; ROY, R.A.: „Revised structure zone model for thin film physical structure”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 2 (1984), S. 500–503
- [113] MIENTUS, R.; ELLMER, K.: „Reactive DC magnetron sputtering of elemental targets in Ar/N<sub>2</sub> mixtures: relation between the discharge characteristics and the heat of formation of the corresponding nitrides”. In: *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999), S. 1093–1101
- [114] MIRKARIMI, P.B.; HULTMAN, L.; BURNETT, S.A.: „Enhanced hardness in lattice-matched single-crystal TiN/V<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>N superlattices”. In: *Applied Physics Letters* 57 (1990), S. 2654–2656
- [115] MIYASATO, T.; SUN, Y.; WIGMORE, J.K.: „Growth and characterization of nanoscale 3C-SiC islands on Si substrates”. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), S. 3565–3568
- [116] MORIMOTO, A.; KATAOKA, T.; KUMEDA, M.; SHIMIZU, T.: „Annealing and crystallization processes in tetrahedrally bonded binary amorphous semiconductors”. In: *Philosophical Magazine B* 50 (1984), S. 517–537
- [117] MOROSANU, C.E.: „The preparation, characterization and applications of silicon nitride thin films”. In: *Thin Solid Films* 65 (1980), S. 171–208

- [118] MOVCHAN, B.A.; DEMCHISHIN, A.V.: „Investigations of the structure and properties of thick Ni, Ti, W, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> vacuum condensates”. In: *Fizka Metalov i Metalovedenije* 28 (1969), S. 653–660
- [119] MUSIL, J.: „Hard and superhard nanocomposite coatings”. In: *Surface and Coatings Technology*
- [120] NAKAMURA, K.; AKIBA, M. ; SUZUKI, S.: „High heat flux experiments on B<sub>4</sub>C-overlaid C/C composites for plasma facing materials of JT-60U”. In: *Journal of Nuclear Materials* 196–198 (1992), S. 627–632
- [121] NORDIN, M.; LARSSON, M.; JOELSSON, T.; BIRCH, J. ; HULTMAN, L.: „Residual stress formation in multilayered TiN/TaN<sub>x</sub> coatings during reactive magnetron sputter deposition”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 18 (2000), S. 2884–2889
- [122] NORMIERUNG E.V., Deutsches I. (Hrsg.): *DIN EN ISO 3274: „Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Nenneigenschaften von Tastschnittgeräten”*. Beuth Verlag, 1998
- [123] NORMIERUNG E.V., Deutsches I. (Hrsg.): *DIN EN ISO 4287: „Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren-Benennungen, Definitionen und Kenngrößen”*. Beuth Verlag, 1998
- [124] OLIVEIRA, J.C.; OLIVEIRA, M.N. ; CONDE, O.: „Structural characterisation of B<sub>4</sub>C films deposited by laser-assisted CVD”. In: *Surface and Coatings Technology* 80 (1996), S. 100–104
- [125] OLIVEIRA, J.C.; PAIVA, P.; OLIVEIRA, M.N. ; CONDE, O.: „Laser-assisted CVD of boron carbide at atmospheric pressure”. In: *Applied Surface Science* 138-139 (1999), S. 159–164
- [126] ORDINE, A.; ACHETE, C.A.; MATTOS, O.R.; MARGARIT, I.C.P.; CAMARGO JR., S.S. ; HIRSCH, T.: „Magnetron sputtered SiC coatings as corrosion protection barriers for steels”. In: *Surface and Coatings Technology* 133–134 (2000), S. 583–588
- [127] PARRATT, L.G.: „Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays”. In: *Physical Review* 95 (1954), S. 359–369
- [128] PARSONS, G.N.; SOUK, J.H. ; BATEY, J.: „Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition”. In: *Journal of Applied Physics* 70 (1991), S. 1553–1560

- [129] PASCUAL, E.; MARTÍNEZ, E.; ESTEVE, J. ; LOUSA, A.: „Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate RF magnetron sputtering”. In: *Diamond and Related Materials* 8 (1999), S. 402–405
- [130] PATRA, S.K.; RAO, G.M.: „Studies on structural and electrical properties of silicon nitride films deposited by unbalanced magnetron sputter deposition”. In: *Materials Science and Engineering B* 90 (2002), S. 90–98
- [131] PENNING, F.M.: „Introduction of an axial magnetic field in the discharge between two coaxial cylinders”. In: *Physica* 3 (1936), S. 873–894
- [132] PHANI, A.R.; KRZANOWSKI, J.E. ; NAINAPARAMPIL, J.J.: „Structural and mechanical properties of TiC/Ti and TiC/B<sub>4</sub>C multilayers deposited by pulsed laser deposition”. In: *Journal of Materials Research* 17 (2002), S. 1390–1398
- [133] PLOOG, K.: „Composition and structure of boron carbides prepared by CVD”. In: *Journal of Crystal Growth* 24–25 (1974), S. 197–204
- [134] POSTEL, O.; HEBERLEIN, J.: „Deposition of boron carbide thin film by supersonic plasma jet CVD with secondary discharge”. In: *Surface and Coatings Technology* 108–109 (1998), S. 247–252
- [135] PRESSEL, K.; FISCHER, G.G.; ZAUMSEIL, P.; KIM, M. ; OSTEN, H.J.: „Infrared spectroscopy of strained Si<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub> alloys (0≤y≤0.015) grown on silicon”. In: *Thin Solid Films* 294 (1997), S. 133–136
- [136] PUGACHEVA, T.S.; JURABEKOVA, F.G.; MIYAGAWA, Y. ; VALIEV, S.Kh.: „Computer simulation of SiC and B<sub>4</sub>C sputtering by Ar<sup>+</sup> and He<sup>+</sup> ions bombardment”. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 127/128 (1997), S. 260–264
- [137] REIGADA, D.C.; PRIOLI, R.; JACOBSON, L.G. ; FREIRE JR., F.L.: „Boron carbide films deposited by magnetron sputter-ion plating process: film composition and tribological properties”. In: *Diamond and Related Materials* 9 (2000), S. 489–493
- [138] RIEDEL, R. (Hrsg.): „*Handbook of Ceramic Hard Materials*”. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000
- [139] ROBERTSON, J.: „Deposition mechanisms for promoting sp<sup>3</sup> bonding in diamond-like carbon”. In: *Diamond and Related Materials* 2 (1993), S. 984–989
- [140] RUSKE, M.; BRÄUER, G.; PISTNER, J. ; J. SZCZYRBOWSKI, M. .: „Properties of SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers deposited by MF twin magnetron sputtering using different target materials”. In: *Thin Solid Films* 351 (1999), S. 158–163

- [141] SAGER, O.: „*Forschungsbericht VBE 1*”. Balzers, 1972
- [142] SANTOS, M.J.; SILVESTRE, A.J. ; CONDE, O.: „Laser-assisted deposition of r-B<sub>4</sub>C coatings using ethylene as carbon precursor”. In: *Surface and Coatings Technology* 151–152 (2002), S. 160–164
- [143] SARGENT, P.M.: „*Factors affecting the microhardness of solids*”, University of Cambridge, Diss., 1979
- [144] SCHEER, C.; OLAF, J.: „*Experimentelle Mikroindruckuntersuchungen zur Analyse der mechanischen Eigenschaften von Schichtsystemen*”. Freiburg: IWM-Bericht, 1993
- [145] SCHINTLMEISTER, W.; WALLGRAM, W.; KANZ, J. ; GIGL, K.: „Cutting tool materials coated by chemical vapour deposition”. In: *Wear* 100 (1984), S. 153–169
- [146] SERIKAWA, T.; OKAMOTO, A.: „Properties of magnetron-sputtered silicon nitride films”. In: *Journal of the Electrochemical Society* 131 (1984), S. 2928–2934
- [147] SEZER, A.O.; BRAND, J.I.: „Chemical vapor deposition of boron carbide”. In: *Materials Science and Engineering B* 79 (2001), S. 191–202
- [148] SHINN, M.; HULTMAN, L. ; BURNETT, S.A.: „Growth, structure and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattice”. In: *Materials Science* 7 (1992), S. 901–911
- [149] SHINNO, H.; TANABE, T.; FUHITSUDA, M. ; SAKAI, Y.: „Characterization of carbon-boron coatings prepared on molybdenum by a vacuum arc deposition method”. In: *Thin Solid Films* 189 (1990), S. 149–159
- [150] SHIRAI, K.; EMURA, S.; GONDA, S. ; KUMASHIRO, Y.: „Infrared study of amorphous B<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> films”. In: *Journal of Applied Physics* 78 (1995), S. 3392–3400
- [151] STANBERY, B.J.; CHEN, W.S.; MICKELSON, R.A.; COLLINS, G.J. ; EMERY, K.A.: „Silicon nitride anti-reflection coatings for CdS/SuInSe<sub>2</sub> thin film solar cells by electron beam assisted chemical vapor deposition”. In: *Solar Cells* 14 (1985), S. 289–291
- [152] SUCHANECK, G.; NORKUS, V. ; GERLACH, G.: „Low-temperature PECVD-deposited silicon nitride thin films for sensor application”. In: *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001), S. 808–812
- [153] SUEMITSU, T.; MOTOJIMA, S.: „Formation of C/SiC multilayer coating on Si-Ti-C-O fiber”. In: *Materials Science and Engineering B* 78 (2000), S. 119–124

- [154] SUGIMOTO, I.; NAKANO, S. ; KUWANO, H.: „Tensilely-stressed SiN films reactively sputtered in Kr-N<sub>2</sub> plasmas for producing free-standing devices”. In: *Thin Solid Films* 268 (1995), S. 152–160
- [155] SUNDGREN, J.-E.; BIRCH, J.; HÅKANSSON, G.; HULTMAN, L. ; HELMERSSON, U.: „Growth, structural characterization and properties of hard and wear-protective layered materials”. In: *Thin Solid Films* 193/194 (1990), S. 818–831
- [156] THORNTON, J.A.: „High Rate Thick Film Growth”. In: *Annual Review of Materials Science* 7 (1977), S. 239–260
- [157] THORNTON, J.A.: „The microstructure of sputter-deposited coatings”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 4 (1986), S. 3059–3065
- [158] THORNTON, J.A.; HOFFMANN, D.W.: „Internal stresses in titanium, nickel, molybdenum, and tantalum films deposited by cylindrical magnetron sputtering”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 14 (1977), S. 164–168
- [159] TSANG, M.P.; ONG, C.W.; CHOY, C.L.; LIM, P.K. ; HUNG, W.W.: „Correlation between the composition, structure and properties of dual ion beam deposited SiNx films”. In: *Thin Solid Films* 424 (2003), S. 143–147
- [160] TSOU, H.T.; KOWBEL, W.: „A hybrid PACVD SiC/CVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC multilayer coating for oxidation protection of composites”. In: *Carbon* 33 (1995), S. 1279–1288
- [161] ULRICH, S.; ERHARDT, H.; SCHWAN, J.; SMALENSKI, R. ; BRENN, R.: „Subplantation effect in magnetron sputtered superhard boron carbide thin films”. In: *Diamond and Related Materials* 7 (1998), S. 835–838
- [162] ULRICH, S.; THEEL, T.; SCHWAN, J.; BATORI, V.; SCHEIB, M. ; EHRHARDT, H.: „Low-temperature formation of  $\beta$ -silicon carbide”. In: *Diamond and Related Materials* 6 (1997), S. 645–648
- [163] ULRICH, S.; ZIEBERT, C.; STÜBER, M.; HOLLECK, H.; GÖKEN, M.; SCHWEITZER, E. ; SCHLOSSMACHER, P.: „Nanoskalige Titanitrid-Zirkonitrid-Viellagenschichten: Rückschau und neue Konzepte”. – noch nicht veröffentlicht
- [164] VALENTINE, P.G.; TRESTER, P.W.; WINTER, J.; LINKE, J.; WALLURA, R. Duwe E. ; PHILIPPS, V.: „Boron carbide based coatings on graphite for plasma-facing components”. In: *Journal of Nuclear Materials* 212–215 (1994), S. 1146–1152
- [165] VETTER, M.: „Surface passivation of silicon by rf magnetron-sputtered silicon nitride films”. In: *Thin Solid Films* 337 (1999), S. 118–122

- [166] VILA, M.; PRIETO, C.; MIRANZO, P.; OSENDI, M.I. ; RAMIREZ, R.: „Characterization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films prepared by r.f. magnetron sputtering”. In: *Surface and Coatings Technology* 151–152 (2002), S. 67–71
- [167] WAHAB, Q.; GLASS, R.C.; IVANOV, I.P.; BIRCH, J.; SUNDGREN, J.-E. ; WILLANDER, M.: „Growth of epitaxial 3C-SiC films on (111) silicon substrates at 850°C by reactive magnetron sputtering”. In: *Journal of Applied Physics* 74 (1993), S. 1663–1669
- [168] WAHAB, Q.; HULTMAN, L.; IVANOV, I.P.; WILANDER, M. ; SUNDGREN, J.-E.: „Growth and characterization of 3C-SiC films on Si substrates by reactive magnetron sputtering; effects of CH<sub>4</sub> partial pressure on the crystalline quality, structure and stoichiometry”. In: *Thin Solid Films* 261 (1995), S. 317–321
- [169] WALLACE, R.M.; WEI, Y.: „Dry oxidation resistance of ultrathin nitride films: Ordered and amorphous silicon nitride on Si(111)”. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 17 (1999), S. 970–977
- [170] WANG, J.; LU, X.; WEN, S.; LI, H. ; WANG, L.: „Structure and microtribological behavior of Teflon and Teflon/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> microassembling film”. In: *Thin Solid Films* 342 (1999), S. 291–296
- [171] WANG, L.D.; HE, J.L.; HE, X.M.; WANG, J.; WANG, Y.H.; LI, W.Z. ; LI, H.D.: „Study on nanostructural morphology of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN multilayer synthesized by ion beam assisted deposition”. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 135 (1998), S. 397–400
- [172] WATANABE, M.; MINAGAWA, H.; MIYAZAKI, T. ; YAMASHINA, T.: „Interface enhanced Raman scattering of thin SiC layers at the graphite/silicon boundary”. In: *Surface Science* 208 (1989), S. 164–176
- [173] WEILER, W.; BEHNCKE, H.-H.: „Anforderungen an Eindringkörper für die Universalhärte”. In: *Materialprüfung* 32 (1990), S. 301–303
- [174] W.H. SOE, R. Yamamotoand: „Mechanical properties of ceramic multilayers: TiN/CrN, TiN/ZrN, and TiN/TaN”. In: *Materials Chemistry and Physics* 50 (1997), S. 176–181
- [175] WOOD, C.; EMIN, D.: „Conduction mechanism in boron carbide”. In: *Physical Review B* 29 (1984), S. 4582–4587
- [176] WU, M.L.; LIN, X.W.; DRAVID, V.P.; CHUNG, Y.W.; WONG, M.S. ; SPROUL, W.D.: „Preparation and characterization of superhard CN<sub>x</sub>/ZrN multilayers”. In: *Journal of Vacuum in Science and Technology A* 15 (1997), S. 946–950

- [177] WU, M.L.; QIAN, W.D.; CHUNG, Y.W.; WANG, Y.Y.; WONG, M.S. ; SPROUL, W.D.: „Superhard coatings of  $CN_x/ZrN$  multilayers prepared by DC magnetron sputtering”. In: *Thin Solid Films* 308–309 (1997), S. 113–117
- [178] XU, J.; KAMIKO, M.; ZHOU, Y.; YAMAMOTO, R.; LI, G. ; GU, M.: „Superhardness effects of heterstructure NbN/TaN nanostructured multilayers”. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), S. 3674–3678
- [179] XU, J.; YU, L.; AZUMA, Y.; FUJIMOTO, T.; UMEHARA, H. ; KOJIMA, I.: „Thermal stress hardening of  $a-Si_3N_4/nc-TiN$  nanostructured multilayers”. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), S. 4139–4141
- [180] XU, J.H.; YU, L.H.; AZUMA, Y.; HALTORI, K.; FUJIMOTO, T. ; KOJIMA, T.: „Hardening mechanisms of amorphous/polycrystalline nanostructured multilayer films:  $Si_3N_4/CrN$  and  $Si_3N_4/TiN$ ”. In: *Materials Research Society* 750 (2002), S. 193–198
- [181] XU, W.; FUJIMOTO, T. ; KOJIMA, I.: „Preparation and characterization of smooth and dense silicon nitride thin films”. In: *Thin Solid Films* 394 (2001), S. 109–114
- [182] YOSHII, K.; SUZAKI, Y.; TAKEUCHI, A.; YASUTAKE, K. ; KAWABE, H.: „Crystallization behaviour of amorphous  $Si_{1-x}C_x$  films prepared by r.f. sputtering”. In: *Thin Solid Films* 199 (1991), S. 85–94
- [183] YU, M.B.; RUSLI; YOON, S.F.; CHEN, Z.M.; AHN, J.; ZHANG, Q.; CHEW, K. ; CUI, J.: „Deposition of nanocrystalline cubic silicon carbide films using the hot-filament chemical-vapor-deposition method”. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), S. 8155–8158
- [184] YU, M.B.; RUSLI; YOON, S.F.; XU, S.J.; CHEW, K.; CUI, J. ; ZHANG, Q.: „Hydrogenated nanocrystalline silicon carbide films synthesized by ECR-CVD and its intense visible photoluminescence at room temperature”. In: *Thin Solid Films* 377–378 (2000), S. 177–181
- [185] ZOU, X.W.; WADLEY, H.N.G.: „Low energy ion assisted control of interfacial structure: Ion fluence effects”. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), S. 5737–5743
- [186] ZUM GAHR, K.H.: „Tribologie: Reibung – Verschleiß – Schmierung”. In: *Naturwissenschaften* 72 (1985), S. 260–267