



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7107

Neue Schichtkonzepte zur Abscheidung von kubischem Bornitrid

K. Sell

Institut für Materialforschung

Mai 2005

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7107

Neue Schichtkonzepte zur Abscheidung von
kubischem Bornitrid

Konrad Sell

Institut für Materialforschung

von der Fakultät für Maschinenbau der

Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2005

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:0005-071078

Neue Schichtkonzepte zur Abscheidung von kubischem Bornitrid

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe

genehmigte
Dissertation

von
Dipl.-Ing. Konrad Sell
aus Merseburg

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2004

Hauptreferent: Prof. Dr. H. Holleck

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

Kurzfassung

Kubischem Bornitrid (c-BN) gilt aufgrund seiner hervorragenden physikalischen sowie chemischen Eigenschaften und der sich daraus ergebenden Anwendungsmöglichkeiten ein großes Interesse. Bis zum jetzigen Zeitpunkt wird jedoch ein technologischer Einsatz von Schichten aus c-BN durch die hohen Druckeigenspannungen sowie die geringen Haftfestigkeiten verhindert, da die Schichten bereits bei Dicken von unter 300 nm durch ein Ablösen vom Substrat versagen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Entwicklung von Schichtkonzepten zur Senkung der Druckeigenspannungen sowie zur Verbesserung der Haftfestigkeit bei der Abscheidung von c-BN.

Als Abscheideverfahren wurde die Hochfrequenz-Magnetronzerstäubung angewendet, da dieses Verfahren industriell gebräuchlich ist und eine breite Variation von Parametern zulässt. Der für die Bildung von Schichten aus kubischem Bornitrid notwendige intensive Ionenbeschuss wurde durch das Anlegen einer Substratvorspannung (Hochfrequenz- oder Gleichspannungs-Modus) erzeugt. Die Abscheidung erfolgte nichtreaktiv im reinen Argon-Plasma sowie reaktiv in reiner Stickstoff- und gemischter Argon-Stickstoff-Atmosphäre bei Arbeitsgasdrücken zwischen 0,08 und 0,5 Pa. Als Substratmaterial wurde (100)-orientiertes einkristallines Silizium und Hartmetall (P35-Qualität nach ISO 513) eingesetzt.

Die Kinetik der Abscheidvorgänge wurde mittels der anlagenunabhängigen Parameter Ionenenergie, Fluss der schichtbildenden Teilchen, Fluss der Ionen und Substrattemperatur beschrieben. Dadurch wird eine direkte Übertragung der erarbeiteten Konzepte vom Labormaßstab auf größere Anlagen oder auf andere Abscheideverfahren ermöglicht.

In Abhängigkeit von der Substratvorspannung wurden die Phasenzusammensetzung mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, die Eigenspannungen über die Durchbiegung von beschichteten Silizium-Balken und die Dichte über Röntgenreflektivitätsmessungen bestimmt. Der Einfluss der Ionenenergie auf den c-BN-Gehalt, die Eigenspannungen und die Dichte kann mit Hilfe der im Subplantationsmodell beschriebenen Vorgänge unter der Berücksichtigung der Phasenumwandlung von sp^2 -gebundenem Bornitrid in die sp^3 -gebundene kubische Phase erklärt werden.

Unter optimierten Abscheidebedingungen konnten nahezu phasenreine Schichten aus kubischem Bornitrid hergestellt werden, deren über FTIR-Messungen bestimmter c-BN-Gehalt bei etwa 85 % liegt. Die wesentliche Ursache für die Signale sp^2 -konfigurierter Bindungen ist die Nukleationszone am Übergang zwischen Substrat und Schicht. Die Bornitrid-Schichten mit maximalem c-BN-Gehalt zeigen hohe Druckeigenspannungen bis zu

-29 GPa. Der Nachweis der kubischen Phase erfolgte neben den FTIR-Messungen durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), Röntgendiffraktometrie sowie durch TEM-Untersuchungen.

Zur Verringerung des über den Ionenbeschuss in die Schicht eingebrachten Energiebetrages wurde ein zweistufiger Beschichtungsprozess angewendet. Im ersten Schritt erfolgte dabei die Nukleation von c-BN bei der Ionenenergie, die bei einer einstufigen Prozessführung Schichten mit maximalem c-BN-Gehalt entstehen lässt. Die zweite Lage wurde bei einer verringerten Ionenenergie abgeschieden. Es zeigte sich, dass auch bei niedrigeren Ionenenergien, die bei einer einstufigen Abscheidung nur h-BN entstehen lassen, eine Fortsetzung des c-BN-Wachstums möglich ist. Dazu muss die Nukleation zuvor vollständig abgeschlossen sein. Durch die Anwendung der optimierten Nukleations- und Wachstumsbedingungen zur Abscheidung von c-BN konnte über die Senkung der Ionenenergie während der Wachstumsphase eine Verringerung der Eigenspannungen um 30 % bei gleichbleibend hohem c-BN-Gehalt erreicht werden.

Das Phänomen, dass kubisches Bornitrid nach der Nukleation auch unter reduziertem Ionenbeschuss weiter gebildet werden kann und dabei geringere Eigenspannungen entstehen, konnte erstmals über ein qualitatives Modell erklärt werden, das eine Erweiterung des herkömmlichen Subplantationsmodells darstellt. Die EELS-Untersuchungen zeigten, dass Schichten aus c-BN eine bis zu 3 Monolagen dicke Oberflächenlage mit einem sp^2 -koordinierten Bindungszustand aufweisen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Subplantationsmodell, das die Phasenbildung von c-BN durch eine Verdichtung unterhalb der Oberfläche beschreibt.

Durch die Anwendung einer verhältnismäßig hohen Ionenenergie nahe der Grenze zum vollständigen Rückzerstäuben konnten Bornitrid-Schichten hergestellt werden, die ein vorteilhaftes, d. h. großes Verhältnis von c-BN-Gehalt zu Eigenspannungen aufweisen und deren Eigenspannungen durch eine zusätzliche thermische Nachbehandlung sehr effektiv gesenkt werden können. So zeigen diese Schichten nach einer Temperaturnachbehandlung um den Faktor 10 geringere Eigenspannungen bei gleichzeitig lediglich 18 % weniger c-BN-Gehalt als die Schichten mit maximalem Gehalt an kubischer Phase.

Eine Erhöhung der Haftfestigkeit von Schichten aus kubischem Bornitrid wurde durch die Umsetzung des Schichtkonzeptes eines Gradienten in der chemischen Zusammensetzung von borreichem zu stöchiometrischem Bornitrid am Übergang zwischen Substrat und Schicht erreicht. Dabei überschritt die Haftfestigkeit den Wert der Scherfestigkeit des Silizium-Substrates. Die Verwendung einer hinsichtlich kritischer Last des Versagens optimierten

Titandiborid-Schicht führte ebenfalls zu einer Steigerung der Haftfestigkeit. Das für die Abscheidung von gut haftenden DLC-Schichten entwickelte Schichtkonzept einer stufenweisen Erhöhung der Ionenenergie während der Abscheidung konnte nicht erfolgreich für die Herstellung von c-BN-Schichten angewendet werden, da im Gegensatz zu amorphen Kohlenstoff-Schichten bei der Abscheidung von c-BN Bedingungen vorliegen müssen, die eine Keimbildung sowie ein darauffolgendes kontinuierliches Wachstum der kristallinen Phase ermöglichen.

Es wurde ein Schichtkonzept entwickelt, mit dem ein Durchbruch bei der Abscheidung von dicken haftfesten c-BN-Schichten gelang. Das Konzept basiert auf der Kombination von einer gezielten Zugabe von Sauerstoff zur Senkung der Eigenspannungen mit Maßnahmen zur Steigerung der Haftfestigkeit durch eine nanogradierte borreiche Haftvermittlerschicht und eine Nukleationsschicht, die einen Gradienten in ihrer chemischen Zusammensetzung enthält. Über dieses Schichtkonzept konnten Schichten aus kubischem Bornitrid mit Dicken von bis zu 2 μm hergestellt werden. Das entwickelte Schichtkonzept kann mit allen gängigen PVD- und plasmagestützten CVD-Verfahren realisiert werden und ist in seinem Potential zur Übertragung auf industrielle Beschichtungsprozesse einzigartig.

Unter dem Gesichtspunkt der Entwicklung industrie-tauglicher Beschichtungstechnologie konnten c-BN-Schichten erfolgreich mittels einer DC-Substratvorspannung bei einer Substrattemperatur von 350 °C hergestellt werden. Der Gleichspannungsmodus bietet im Gegensatz zum Hochfrequenzbetrieb die Vorteile der von der Bestückung unabhängigen Plasmabedingungen sowie einer kostengünstigeren Umsetzung. Die außergewöhnlich niedrige Substrattemperatur erweitert das Spektrum der verwendbaren Substratmaterialien und führt zu geringeren Prozesszeiten durch kürzere Aufheiz- und Abkühlphasen.

Auf der Grundlage von den Ergebnissen dieser Arbeit und Literaturdaten wurde das Prozessfenster für die Abscheidung von c-BN über Magnetronzerstäubung und die erste „Eigenspannungslandkarte“ für Bornitrid-Schichten in Abhängigkeit von Ionenenergie und Verhältnis aus Ionenfluss und Fluss der schichtbildenden Teilchen erarbeitet.

Novel coating concepts for the deposition of cubic boron nitride

Abstract

Boron nitride in the cubic zinc-blende structure (c-BN) has been well known since 1950s for its outstanding physical and chemical properties, such as the second highest hardness and thermal conductivity next to diamond, widest bandgap within III-V semiconductors, chemical inertness against ferrous alloys, and so forth. Such superior characteristics, in particular with respect to their potential applications in modern coating technologies, have invoked considerable interest in the growth of c-BN films by means of various physical vapor deposition (PVD) and plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) techniques. Despite intensive investigations carried out in the past two decades, however, practical industrial applications of c-BN films are nowadays still not successfully achieved. The primary difficulty stems from the high compressive stress and poor adhesion of deposited films, which usually lead the films with a moderate thickness of only 300 nm or even below to flake from their substrates. The present study is thus devoted to the development of novel processing concepts in an attempt to get through this technical problem, namely to produce low stress, adhesive and thick c-BN films.

Due to its widespread availability in industry as well as its flexible variation of parameters, radio-frequency (rf) magnetron sputtering was adopted in this work as the deposition method. An adequate ion bombardment of the growing film essential for the formation of the cubic boron nitride phase was established through a controlled rf- or dc-bias applied to the substrate electrode. The deposition was operated at various pressures between 0.08 and 0.5 Pa either in a non-reactive mode using pure argon as working gas, or alternatively in a reactive mode with an argon/nitrogen mixture. (100)-oriented single-crystalline silicon wafer and hard metal (Quality Grade P35 after ISO 513) were used as the substrates. To enable an easy upscaling and transfer of laboratory coating concepts for industries as well as for other coating techniques, the kinetic processes for the deposition were further described according to those equipment-independent parameters like ion energy, fluxes of film-forming species, ion fluxes as well as substrate temperature.

The phase structure of the deposited films was primarily characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and further confirmed by electron energy loss spectroscopy

(EELS), X-ray diffraction (XRD) and TEM investigations. The internal stress was estimated according to the curvature radii of the coated silicon beams. In addition, the mass density of the films was evaluated from X-ray reflectivity measurements. The influence of substrate bias and, hence, of ion energy was then discussed within the frame of the subplantation model with respect to the variation of c-BN fraction, internal stress, mass density as well as the phase transformation from the sp^2 -coordinated BN into the cubic phase. Under optimized growth parameters, FTIR measurements indicate an average c-BN fraction of 85% for the deposited films, whereas the residual sp^2 -bonding exists mainly within the initial nucleation region between the substrate and the top c-BN layer. However, such films usually exhibit an exceedingly high compressive stress up to -29 GPa resulted quite clearly from the intensive ion bombardment during deposition.

To reduce the compressive stress, one of the logical approaches is to minimize the energy deposited into the growing film from plasma ions so far as the c-BN growth can be maintained. For that purpose a two-step growth process was used in this work. In the first step, an ion energy promoting maximum c-BN fraction as indicated by conventional deposition process was employed for the nucleation of c-BN. The second step followed then at reduced ion energies. With this approach, it was found that the c-BN growth in the second step can be continued at much lower ion energies that would otherwise lead to h-BN growth for the conventional constant ion energy deposition. However, this requires the completion of the c-BN nucleation in the first step as a mandatory condition. When the ion energies for the nucleation and for the further growth of c-BN are separately optimized, a reduction of internal stress of about 30 % can be achieved for a given c-BN fraction as compared to the conventional constant ion energy deposition. These experimental results have been reasonably interpreted following a rational extension of the subplantation model. The EELS investigations proved the existence of an outmost sp^2 -bonded monolayer for c-BN films and hence give an elegant support for the subplantation model in that the cubic phase is formed in the subsurface region owing to densification.

Low-stressed films with an acceptable c-BN fraction are also anticipated, on the other hand, at relatively high ion energies in particular near the resputter boundary because of enhanced surface diffusion and relaxation processes. In such cases, the stress of the deposited c-BN films can be further reduced, very effectively, through additional thermal annealing. As a result, the processed films show a drastically reduced stress 10 times lower, whereas the c-BN fraction merely 18 % smaller, than the films with maximum c-BN fraction.

For adhesion improvement of c-BN films, a compositional gradient layer from boron-rich to stoichiometric BN was inserted between substrate and the main c-BN layer. This allows the films to adhere to their substrates until the burden of silicon substrates exceed their tensile strength. The utilization of an adhesive titanium diboride interlayer also gives improved adhesion. The coating concept, which uses stepwise increased ion energy during deposition and appears very successful for the growth of adhesive DLC coatings, can however not be directly applied to the deposition of c-BN films. That is probably due to the complexity of c-BN growth process where in contrast to amorphous carbon films the nucleation of c-BN has to be triggered at appropriate ion energies.

A new coating concept was developed, by which a breakthrough for the deposition of thick adhesive c-BN films can be achieved. The concept is based on (1) a small but controlled incorporation of oxygen in the working gas for reduction of stress, (2) a nano-gradient boron-rich binding layer for improvement of adhesion and (3) a chemically gradient nucleation layer. Through this coating concept c-BN films thicker than 2 μm have been successfully produced. The concept can be applied to all PVD as well as plasma-assisted CVD techniques according to its basic principles and, therefore, has unique advantage for the transfer to industrial coating processes.

For the purpose of developing coating technologies suitable for industries, c-BN has been successfully grown via a dc substrate bias at 350 °C. The operation at dc mode appears superior to the rf mode in that it does not disturb the plasma conditions and, additionally, is more economical. The low deposition temperature enables various materials as substrates and leads to quicker processes due to shorter heating and cooling times.

Based on the results in the present study as well as from the literature, the process window for magnetron sputter deposition of c-BN has been summarized. A stress map for boron nitride films in dependence of ion energy and flux ratio of ions to film-forming particles was proposed for the first time.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Literaturübersicht	3
2.1 Die Modifikationen von Bornitrid	3
2.2 Phasenstabilitäten im System BN	4
2.3 Eigenschaften und Anwendung von kubischem Bornitrid	6
2.4 Herstellung von Schichten aus kubischem Bornitrid	8
2.4.1 PVD-Methoden zur Abscheidung von c-BN	9
2.4.2 CVD-Methoden zur Abscheidung von c-BN	9
2.5 Plasmaphysikalische Grundlagen	10
2.6 Grundlagen der Festkörperzerstäubung	13
2.7 Prinzip der Magnetronzerstäubung	14
2.8 Modelle zur Beschreibung der Morphologie und Phasenausbildung	16
3. Experimentelles und Methoden	23
3.1 Schichtherstellung	23
3.1.1 Beschichtungsanlagen	23
3.1.2 Substratmaterialien und deren Vorbehandlung	25
3.1.3 Prozessparameter	26
3.2 Teilchenflussanalyse	27
3.3 Untersuchung von Schichtaufbau und –zusammensetzung	31
3.3.1 Elektronenstrahlmikrosondenuntersuchung	31
3.3.2 Auger-Elektronenspektroskopie	31
3.3.3 Röntgendiffraktometrie	34
3.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie	35
3.3.5 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie	36
3.3.6 Elektronenenergieverlustspektroskopie	38
3.3.7 Rasterelektronenmikroskopie	39
3.4 Untersuchung von Schichteigenschaften und –verhalten	40
3.4.1 Schichtdickenbestimmung	40
3.4.2 Eigenspannungsbestimmung	42
3.4.3 Messung von Härte und Elastizitätsmodul	44
3.4.4 Dichtebestimmung durch Röntgenreflektivitätsmessung	46
3.4.5 Charakterisierung der Oberflächentopografie	47

3.4.6 Bestimmung der kritischen Last des Versagens	48
4. Ergebnisse	49
4.1 Bornitrid-Abscheidung	49
4.1.1 Bornitrid-Abscheidung im Stickstoff-Plasma	49
4.1.1.1 Charakterisierung des Beschichtungsprozesses	49
4.1.1.2 Aufbau und Eigenschaften der Schichten	52
4.1.2 Bornitrid-Abscheidung im Argon-Plasma	55
4.1.2.1 Charakterisierung des Beschichtungsprozesses	55
4.1.2.2 Aufbau und Eigenschaften der Schichten	59
4.1.3 Bornitrid-Abscheidung im Argon-Stickstoff-Plasma	61
4.1.3.1 Charakterisierung des Beschichtungsprozesses	61
4.1.3.2 Aufbau und Eigenschaften der Schichten	63
4.2 Spezielle Schichtkonzepte zur Senkung der Eigenspannungen und Verbesserung der Haftfestigkeit	66
4.2.1 Reduzierter Ionenbeschuss nach der Keimbildung	66
4.2.1.1 Charakterisierung des Beschichtungsprozesses	67
4.2.1.2 Aufbau und Eigenschaften der Schichten	68
4.2.2 Abscheidung bei hoher Ionenenergie	76
4.2.3 Gradient in der chemischen Zusammensetzung am Übergang Substrat-Schicht	83
4.2.4 Abscheidung auf einer Titandiborid-Vermittlerschicht	90
4.2.4.1 Abscheidung von Titandiborid	90
4.2.4.2 Abscheidung von c-BN auf einer Titandiborid-Vermittlerschicht	100
4.2.5 Abscheidung mit steigender Ionenenergie	107
4.2.6 Abscheidung dicker Schichten aus c-BN	111
5. Zusammenfassende Diskussion	115
5.1 Abscheidung von Bornitrid	115
5.2 Senkung der Eigenspannungen	125
5.3 Steigerung der Haftfestigkeit	127
6. Literaturverzeichnis	133

1. Einleitung

Die Veredelung der Oberfläche von Werkzeugen und Bauteilen mit Hartstoffschichten zum Verschleißschutz hat aufgrund wirtschaftlicher und ökologischer Gesichtspunkte in den vergangenen Jahren stetig an Bedeutung gewonnen. Wegen der Funktionstrennung zwischen Grundwerkstoff und Oberfläche ermöglichen Beschichtungen eine anwendungsspezifische Eigenschaftsoptimierung durch die Kombination von Eigenschaften eines Substratmaterials mit denen der Beschichtung.

Zu den Anforderungen, die an eine Hartstoffschicht gestellt werden, zählen eine hohe Härte bei gleichzeitig ausreichender Zähigkeit, ein großer Verschleißwiderstand, thermische und chemische Beständigkeit sowie eine gute Haftung auf dem Substratwerkstoff [Hol89]. Besonders eignen sich für Hartstoffschichten die Verbindungen aus der Gruppe der superharten Materialien, zu denen neben Diamant und Borkarbid auch das kubische Bornitrid (c-BN) gehört [Hol86]. C-BN besitzt im Vergleich zum Diamant durch seine höhere Oxidationsbeständigkeit und thermische Stabilität sowie seine geringere Reaktionsneigung gegenüber eisenhaltigen Legierungen bedeutende Vorteile. Zusätzlich eröffnen Eigenschaften wie eine gute thermische Leitfähigkeit, ein hoher elektrischer Widerstand sowie die Transparenz im sichtbaren und infraroten Spektralbereich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten.

Neben den Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren kann c-BN in Form dünner Schichten über plasmagestützte Verfahren zur physikalischen und chemischen Abscheidung aus der Gasphase hergestellt werden. Alle bisher erfolgreich angewendeten Methoden zur Abscheidung von Schichten aus c-BN nutzen einen intensiven Ionenbeschuss, der in den Schichten außerordentlich hohe Druckeigenspannungen entstehen lässt. Hinzukommt, dass c-BN nicht direkt auf dem Substrat gebildet wird, sondern immer eine mechanisch schwache Übergangszone entsteht, die zusammen mit den durch den Ionenbeschuss induzierten hohen Eigenspannungen zu einem Versagen des Schicht-Substrat-Verbundes schon bei geringen Schichtdicken führt, was eine technische Anwendung bis zum jetzigen Zeitpunkt verhindert.

Das Interesse dieser Arbeit gilt daher der Entwicklung von Schichtkonzepten für die Abscheidung von c-BN, die zu einer Senkung der Eigenspannungen und einer Erhöhung der Haftfestigkeit führen, mit dem Ziel c-BN-Schichten mit technologisch interessanten Schichtdicken von über 1 μm herstellen zu können. Dabei darf nicht außer Acht gelassen werden, dass diese Konzepte über eine auch im industriellen Maßstab technische Realisierbarkeit verfügen sollten.

2. Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Die Modifikationen von Bornitrid

Es sind vier kristalline Bornitrid-Modifikationen bekannt, die in ihrer Struktur den Kohlenstoff-Allotropen gleichen. Dabei handelt es sich um das hexagonale und rhomboedrische Bornitrid mit einer sp^2 -gebundenen Struktur sowie um das kubische und wurzitzische Bornitrid mit einer dichten sp^3 -gebundenen Struktur. Im Gegensatz zu den Kohlenstoff-Modifikationen, die in der Natur vorkommen, existieren die Allotrope des Bornitrids nur als synthetisierte Materialien. Die Gleichgewichtsmodifikationen bei bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen sind das hexagonale und das kubische Bornitrid, deren Kristallstrukturen in Abbildung 2.1 dargestellt sind.

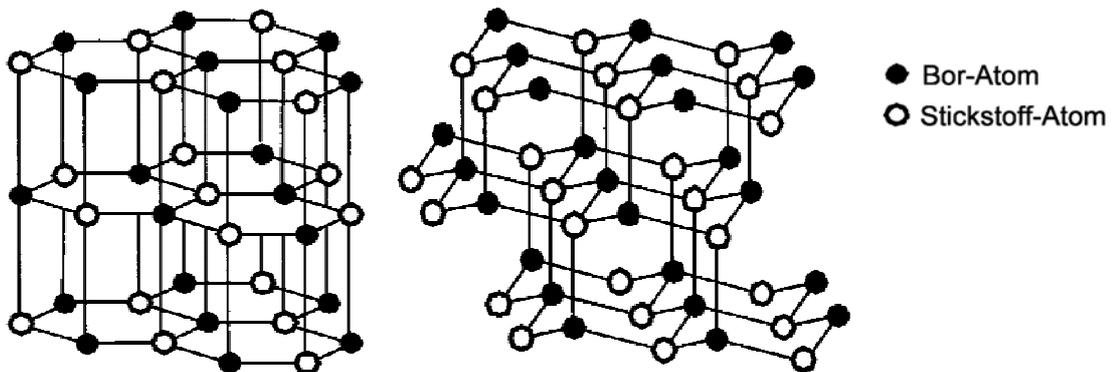


Abbildung 2.1: Kristallgitter von hexagonalem Bornitrid (links) und kubischem Bornitrid (rechts).

Das hexagonale Bornitrid besitzt eine dem Graphit sehr ähnliche Kristallstruktur. Sie besteht aus sp^2 -hybridisierten Atomen in B_3N_3 -Ringen, die übereinandergestapelte zweidimensionale Netzwerke bilden. Die über Van-der-Waals-Bindungen miteinander verknüpften Basalebenen sind derart zueinander angeordnet, dass Bor- und Stickstoff-Atome abwechselnd übereinanderliegen und sich eine Stapelfolge „ABAB...“ ergibt [Pea52].

Die Kristallstruktur des metastabilen rhomboedrischen Bornitrid unterscheidet sich von der des h-BN durch eine Versetzung der übereinandergestapelten Basalebenen, die zu einer „ABCABC...“-Stapelfolge führt [Her58].

Die kubische Modifikation des Bornitrids wurde erstmals von Wentorf 1957 mit Hilfe der Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese (HPHT – engl.: high pressure high temperature) dargestellt [Wen57]. Kubisches Bornitrid kristallisiert in der dem Diamant-Gitter verwandten Zinkblende-Struktur. Dabei ist jedes Bor- bzw. Stickstoff-Atom in einer tetraedrischen

Koordination von vier Stickstoff- bzw. Bor-Atomen umgeben, so dass ausschließlich sp^3 -hybridisierte Bindungszustände auftreten. Das Kristallgitter baut sich aus zwei sich durchdringenden kubisch flächenzentrierten Teilgittern auf, die jeweils nur mit Bor- oder Stickstoff-Atomen besetzt sind, wodurch die Gitternetzebenen mit (111)-Orientierung eine Stapelfolge „ABCABC...“ zeigen.

Das ebenfalls sp^3 -gebundene Bornitrid in Wurzit-Struktur wurde erstmals 1963 von Bundy und Wentorf beschrieben [Bun63]. Es handelt sich dabei um eine metastabile kristalline Hochdruckmodifikation, die sich vom kubischen Bornitrid durch seine hexagonale Struktur und die damit verbundene „ABAB...“-Stapelfolge unterscheidet.

Neben den benannten kristallinen Strukturen kommen als weitere metastabile Modifikationen das amorphe Bornitrid (a-BN) und das turbostratische Bornitrid (t-BN) vor. Wobei letzteres genauso wie h-BN und r-BN aus sp^2 -koordinierten B_3N_3 -Netzebenen aufgebaut ist, die jedoch regellos übereinander gestapelt sind [Lis74]. Amorphes Bornitrid besteht aus Atomen, die ein räumliches Netzwerk bilden, in dem lediglich eine durch den Bindungszustand vorgegebene Nahordnung existiert.

2.2 Phasenstabilitäten im System BN

Das erste Phasendiagramm für den Hochtemperaturbereich wurde von Bundy und Wentorf 1963 [Bun63] basierend auf Daten für die katalytische Umwandlung von h-BN in c-BN [Wen61] sowie für das Schmelzverhalten beider Phasen [Bun63, Wen59] aufgestellt. Im Jahr 1975 veröffentlichten Corrigan und Bundy [Cor75] ein Phasendiagramm, in dem sie in Anlehnung an die bekannten Daten aus dem Kohlenstoff-System für das Gleichgewicht zwischen Graphit und Diamant die Gleichgewichtsgrenze zwischen c-BN und h-BN in Bereiche niedrigerer Temperaturen extrapolierten. Dabei wurde h-BN als die stabile Phase bei Normaldruck im gesamten Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt beschrieben. Hingegen liefern neuere experimentelle wie auch theoretische Untersuchungen den Befund, dass die kubische Modifikation bis etwa 1600 K thermodynamisch stabil ist [Alb97, Ker99, Leo87, Sol88, Sol93, Sol94, Sol99]. Andere neuere Ergebnisse sprechen wiederum für eine Metastabilität von c-BN bei Normalbedingungen [Fuk00, Goe98, Wil00].

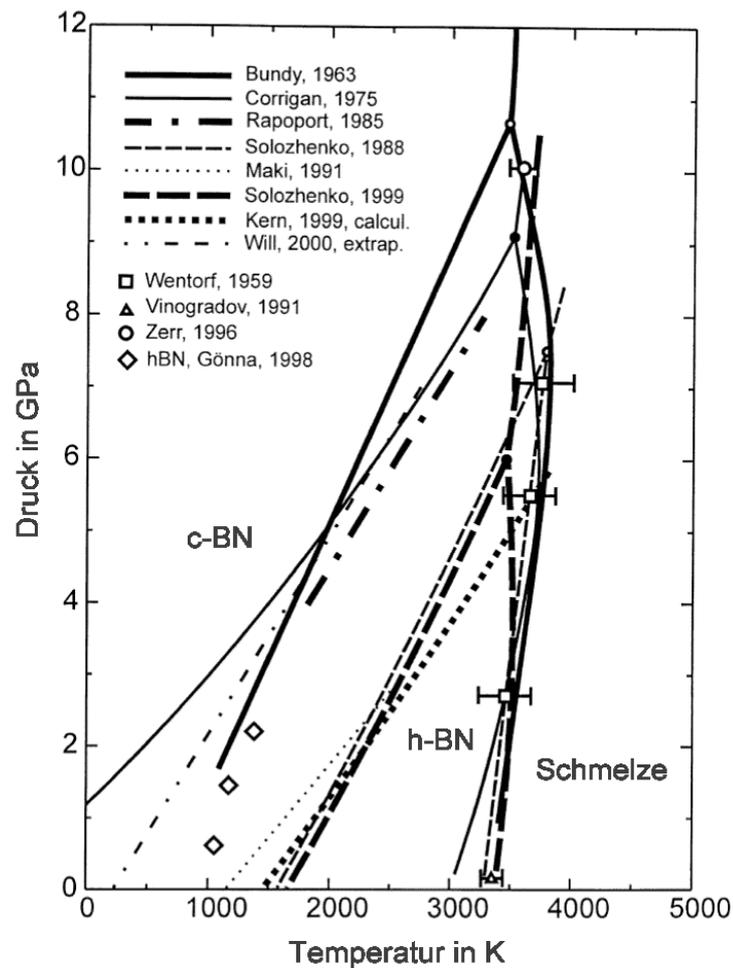


Abbildung 2.2: Zusammenfassende Darstellung der veröffentlichten Daten zu den Stabilitätsbereichen für c-BN, h-BN und BN-Schmelze in einem Druck-Temperatur-Diagramm für Bornitrid nach Rogl [Rog01].

Die Abbildung 2.2 zeigt experimentelle Daten, Extrapolationen sowie Ergebnisse von thermodynamischen Berechnungen und Ab-initio-Untersuchungen zu den Phasenstabilitäten im System BN. Die vorhandenen Daten beinhalten eine Vielzahl von Widersprüchen, was die beträchtlichen Unterschiede in den veröffentlichten Phasendiagrammen erklärt. Die geringe Differenz zwischen den Standardbildungsenthalpien von h-BN und c-BN von wenigen kJ mol^{-1} erschwert die Bestimmung der unter Normalbedingungen stabilen Modifikation, so dass diese Frage bisher nicht endgültig geklärt werden konnte. Unabhängig davon besteht zwischen hexagonalem und kubischem Bornitrid eine kinetische Behinderung, die keine Umwandlung zwischen beiden Phasen unter Normalbedingungen zulässt.

2.3 Eigenschaften und Anwendung von kubischem Bornitrid

Die Modifikationen von Bornitrid sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften Werkstoffe mit großem technologischen Anwendungspotential. In Tabelle 2.1 sind ausgesuchte Eigenschaften von h-BN und c-BN denen von Graphit und Diamant gegenübergestellt. Die stark anisotrope Kristallstruktur von hexagonalem Bornitrid und Graphit spiegelt sich in deren von der kristallografischen Orientierung abhängigen Eigenschaften wieder. Trotz ähnlicher Kristallstrukturen zeigen h-BN und Graphit große Unterschiede in ihren Eigenschaften, da im Vergleich zur C-C-Bindung die B-N-Bindung infolge der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Bor und Stickstoff einen partiell ionischen Bindungscharakter besitzt. Der ionische Bindungsanteil der B-N-Bindung kann nach Pauling [Pau60] entsprechend Gleichung 2.1 auf 22 % abgeschätzt werden.

$$a_i(\text{BN}) = 1 - e^{-0,25 \cdot (X_N - X_B)^2} = 0,22 \quad \text{Gleichung 2.1}$$

$a_i(\text{BN})$ – ionischer Bindungsanteil der B-N-Bindung

X_N – Elektronegativität von Stickstoff ($X_N=3$)

X_B – Elektronegativität von Bor ($X_B=2$)

Im Gegensatz zum Graphit mit delokalisierten π -Elektronen, führt die partiell ionische Bindung im h-BN zu einem bevorzugten Aufenthalt der π -Elektronen am Stickstoff und zu einer Bandlücke von 4,5 eV. Damit ist Bornitrid ein elektrischer Isolator und transparent im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichtes, während Graphit metallähnliche Eigenschaften zeigt.

Wegen seiner herausragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften gilt dem kubischen Bornitrid besonderes Interesse in wissenschaftlicher wie auch in technologischer Hinsicht. Die dichte Kristallstruktur mit kurzem Bindungsabstand und der damit verbundenen hohen Bindungsenergie sind der Grund für die extreme Härte [Kul99]. Kubisches Bornitrid ist das zweithärteste bekannte Material nach dem Diamant [Hol86, Vel91]. Gegenüber Diamant bietet c-BN eine höhere Beständigkeit gegen Oxidation durch Passivierung der Oberflächen infolge der Bildung einer B_2O_3 -Schicht [Yar91]. Kubisches Bornitrid zeigt ein chemisch inertes Verhalten insbesondere gegenüber Eisen-Basislegierungen bis zu Temperaturen von 1200 °C [Vel91], während Diamant bei hohen Temperaturen reagiert und graphitisiert. Aufgrund der hohen Härte sowie der ausgezeichneten chemischen und thermischen Stabilität

eignen sich Dünnschichten aus c-BN hervorragend zum Verschleißschutz von Bauteilen und Werkzeugen [Hol86], auch in Anwendungsfällen, die den Einsatz von Diamant nicht zulassen [Vel91]. Die Abscheidung von c-BN-Schichten kann bei niedrigeren Temperaturen als bei der Synthese von Diamantschichten realisiert werden, wodurch eine größere Auswahl an Substratwerkstoffen zugänglich ist. Das über HPHT-Verfahren hergestellte kompakte c-BN wird seit langem in Pulverform für Schleifmittel oder in gesinterter Form für Mahlkörper oder Einsätze in Schneidwerkzeugen verwendet [Hau02b].

	h-BN	c-BN	Graphit	Diamant
Kristallografischer Aufbau:				
Gitterstruktur	hexagonal	kubisch (Zinkblende- Struktur)	hexagonal	kubisch (Diamant- Struktur)
Gitterkonstanten in nm	a=0,250 c=0,666	a=0,3611	a=0,246 c=0,671	a=0,3567
Bindungslängen in nm	0,145 (σ) 0,333 (π)	0,157	0,142 (σ) 0,335 (π)	0,1544
Mechanische Eigenschaften:				
Härte in HV	1300-1500	7000	1000	10000
E-Modul in GPa	87 ($\perp c$) 34 ($\parallel c$)	712	19 ($\perp c$) 5 ($\parallel c$)	1050
Dichte in g cm ⁻³	2,27	3,48	2,27	3,52
Thermische Eigenschaften:				
Wärmeleitfähigkeit in W m ⁻¹ K ⁻¹	62,7 ($\perp c$) 1,5 ($\parallel c$)	1300	10 ($\perp c$)	2000
Linearer Ausdehnungskoeffizient in K ⁻¹	3,2·10 ⁻⁶ ($\perp c$) 8,1·10 ⁻⁵ ($\parallel c$)	4,8·10 ⁻⁶	-	3,5·10 ⁻⁶
Thermische Stabilität im Vakuum in °C	2100	1550	3800	1500
Thermische Stabilität an Luft in °C	1150-1500	1200-1500	900	600
Elektrische und optische Eigenschaften:				
Bandlücke in eV	4,5 (direkt)	6,1 - 6,6 (indirekt)	-0,04 (metallisch)	5,5 (indirekt)
Spezifischer elektr. Widerstand in Ω cm	10 ¹⁰ ($\perp c$) 10 ¹² ($\parallel c$)	10 ¹⁰	10 ⁻³ ($\perp c$) 10 ⁰ ($\parallel c$)	10 ¹⁶
Brechungsindex	2,1 ($\perp c$) 1,75 ($\parallel c$)	2,12	-	2,42

Tabelle 2.1: Aufbau und Eigenschaften von hexagonalem und kubischem Bornitrid im Vergleich zu Graphit und Diamant nach [Dem93, Dem95, Gri94, Hau02b, Lan82, Lis74, Sol95].

Die große Bandlücke von c-BN mit über 6 eV [Vel91] äußert sich neben den guten Isolations-eigenschaften in der optischen Transparenz im sichtbaren und infraroten Spektralbereich, die einen Einsatz als optische Beschichtung oder als Schutzschicht für optische Bauelemente erlaubt [Mir97]. Des Weiteren besteht die Möglichkeit kubisches Bornitrid mit halbleitenden Eigenschaften durch p- wie auch n-Dotierung zu erzeugen [Lit98, Wen62, Zha97]. Hingegen kann Diamant bisher nur p-dotiert werden. Eine außerordentlich hohe Wärmeleitfähigkeit [Vel91], die auf Phononen basiert, die große thermische Stabilität, der hohe Isolationswiderstand, die optische Transparenz sowie die Dotierungsmöglichkeiten eröffnen für c-BN Halbleiteranwendungen in elektronischen Bauelementen für den Hochtemperatur- und Hochfrequenzbereich [Edg92, Mai70] sowie in optoelektronischen Bauelementen [Mich95, Mis88, Pow95].

2.4 Herstellung von Schichten aus kubischem Bornitrid

In kompakter Form kann kubisches Bornitrid über HPHT-Prozesse durch direkte [Bun63] oder katalytische Umwandlung [Vel91] ausgehend von h-BN hergestellt werden. Nur die sogenannte katalytische Umwandlung wird heute großtechnisch zur c-BN-Synthese angewendet. Dabei können Substanzen, wie Alkali- und Erdalkalimetalle sowie deren Nitride, die Aktivierungsenergie für den Umwandlungsvorgang verringern, indem sie mit h-BN eutektische Schmelzen bilden. Unter Bedingungen im Stabilitätsbereich der kubischen Phase kommt es durch unterschiedliche Löslichkeiten von h-BN und c-BN in der Schmelze zu einer bevorzugten Ausscheidung von c-BN.

Die technisch aufwendigen Bedingungen bei der HPHT-Synthese eignen sich nicht zur direkten Beschichtung von Substraten. Kubisches Bornitrid kann hingegen über Niederdruck-synthesen als Dünnschicht aus der Gasphase abgeschieden werden, wodurch neue potentielle Anwendungen zugänglich werden.

Eine grundlegende Gemeinsamkeit aller bekannten Verfahren zur Abscheidung von c-BN ist der intensive Ionenbeschuss, der angewendet werden muss, um die kubische Phase zu bilden [Yos96]. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Verfahren zur Abscheidung von c-BN durch die unterschiedlichen Bor- und Stickstoff-Quellen sowie durch die verschiedenen Methoden zur Erzeugung der Ionen und deren Transport zum Substrat. Bei den Verfahren wird üblicherweise die physikalische und chemische Abscheidung aus der Gasphase (PVD, CVD) unterschieden, wie es in den folgenden Abschnitten vorgenommen wurde.

2.4.1 PVD-Methoden zur Abscheidung von c-BN

Wichtige PVD-Verfahren zur Herstellung von Schichten aus kubischem Bornitrid sind das Ionenplattieren [Bar96, Bar97, Dwo95, Ike90, Ina87, Mur90, Rot86], das HF-Diodenzerstäuben [Bew93, Jen95, Lüt95, Mie90], das Magnetronzerstäuben [Gim96, Hah96, Jen95, Kid94, Ulr96a], die Ionenstrahlgestützte Abscheidung [Ben99, Hof95, Hof95, Hof97, Ike92, Kes92, Kes94, Wad92] und die Laserablation [Acq00, Ang98, Che96, Fri92, Med94, Min90, Mir94, Rei99, Wei98]. Als Materialquellen werden dabei hexagonales Bornitrid, Bor oder Borcarbid verwendet. Die genannten Verfahren ermöglichen die Herstellung von nahezu phasenreinem c-BN. Bei Methoden, wie der Laserablation und der Ionenstrahlgestützten Abscheidung können durch die getrennten Quellen für Ionen und schichtbildende Teilchen die Flüsse der einzelnen Spezies und die Ionenenergie präzise und unabhängig voneinander gesteuert werden. Die Problematik dieser Verfahren liegt in der für großtechnische Prozesse unzureichend geringen Abscheiderate, die durch die Ionenstrahlintensität verfügbarer Quellen begrenzt wird. Hinzukommt, dass eine Abscheidung bei niedrigen Ionenenergien durch stark abfallende Ionenströme schwer zu realisieren ist. Dagegen eignen sich Zerstäubungsverfahren hervorragend zur Schichtherstellung im industriellen Maßstab. Hier können jedoch die Flüsse der Ionen und der schichtbildenden Teilchen nicht unabhängig voneinander eingestellt werden.

2.4.2 CVD-Methoden zur Abscheidung von c-BN

Zur Herstellung von Schichten aus kubischem Bornitrid werden plasmagestützte CVD-Verfahren in Kombination mit einer zusätzlichen Substratvorspannung genutzt, die sich hauptsächlich durch die Methoden zur Erzeugung des Plasmas unterscheiden. Es werden ECR-CVD (ECR – englisch: Electron Cyclotron Resonance) [Cao01, Edd95, Web93, Ye00a, Yok91], ICP-CVD (ICP – englisch: Inductively Coupled Plasma) [Ama97, Cha99, Ich94, Ich94, Kuh95] und biasgestützte CVD [Ber96, Cha88, Dwo94, Dwo95, Ich90, Mat00, Oka90, Sai89, Yok91] eingesetzt. Als Quellen für die schichtbildenden Spezies dienen Mischungen aus Gasen wie Diboran (B_2H_6), Borazin ($B_3N_3H_6$), N-Trimethylborazin ($B_3N_3H_3(CH_3)_3$), Fluorin (BF_3), Ammoniak (NH_3), Stickstoff und Wasserstoff. Die Prozessgase werden sowohl thermisch als auch durch das Plasma aktiviert. Nur deshalb genügen niedrigere Substrattemperaturen als bei gewöhnlichen CVD-Verfahren, um die angestrebten chemischen

Reaktionen in der Gasphase und auf dem Substrat auszulösen. Der in den Gasmischungen enthaltene Wasserstoff und die damit verbundene Bildung von N-H- und B-H-Bindungen in den Schichten werden als Grund für die geringeren maximal erreichbaren c-BN-Gehalte als bei wasserstofffreien PVD-Schichten angesehen [Dwo95]. Ein weiterer Nachteil liegt in den borhaltigen Gasen mit ihrer Toxizität und Explosionsgefahr. Als Vorteile der CVD-Verfahren gelten die Möglichkeiten zur Aufskalierung für industrielle Prozesse sowie die verfahrensbedingte Rundumbeschichtung.

2.5 Plasmaphysikalische Grundlagen

Als Plasma wird ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas bezeichnet, das aus Elektronen, Ionen und neutralen Teilchen besteht. Diese Ansammlung von frei beweglichen Ladungsträgern verhält sich in einem hinreichend großen Volumen nach außen hin elektrisch neutral. Infolge dieser sogenannten Quasineutralität sind die Teilchenzahldichte der Elektronen und der Ionen gleich groß und werden als Plasmadichte bezeichnet.

Den verschiedenen Spezies eines Plasmas können Temperaturen zugeordnet werden. In einem Niederdruckplasma mit einem Druck zwischen 0,1 bis 1 Pa liegt kein thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen, Ionen und Neutralteilchen vor. Die Elektronentemperatur eines Niederdruckplasmas ist mit etwa 10^4 bis 10^5 K wesentlich größer als die Temperatur der Ionen und Neutralteilchen, die zwischen 10^2 und 10^3 K liegt. Ein Plasma ist neben seiner Elektronentemperatur durch den Ionisierungsgrad gekennzeichnet, der als Quotient aus der Plasmadichte und der Summe aus Plasma- und Neutralteilchendichte definiert ist (Gleichung 2.2). Ein Niederdruckplasma besitzt typischerweise eine Plasmadichte von 10^9 bis 10^{11} cm^{-3} und einen Ionisierungsgrad im Bereich zwischen 10^{-4} und 10^{-3} .

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_0}$$

Gleichung 2.2

α – Ionisierungsgrad

n_e – Plasmadichte

n_0 – Neutralteilchendichte

Durch die Beweglichkeit der Ladungsträger eines Plasmas fließt fortwährend ein elektrischer Strom zwischen Plasma und der das Plasma begrenzenden Wand. Die Elektronensättigungs-

stromdichte kann unter Annahme einer Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung mittels Gleichung 2.3 berechnet werden.

In einem endlich ausgedehnten Plasma nimmt die Plasmadichte vor der begrenzenden Wand ab. Der damit verbundene Potentialabfall bewirkt eine Driftbewegung der Ionen in Richtung der das Plasma begrenzenden Wand, welche die Ionensättigungsstromdichte bestimmt. Unter der Voraussetzung einer mittleren freien Weglänge der Ionen, die größer als die Ausdehnung der Plasmagrenzschicht ist, ergibt sich die Ionensättigungsstromdichte eines räumlich begrenzten Plasmas aus Gleichung 2.4 [Kie95]. Der Bohm-Faktor α_B berücksichtigt, dass nicht alle Ionen den gesamten Potentialabfall durchlaufen.

$$j_{eS} = e_0 \cdot n_e \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \quad \text{Gleichung 2.3}$$

$$j_{Ion} = \alpha_B \cdot e_0 \cdot n_e \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{m_{Ion}}} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

- j_{eS} – Elektronensättigungsstromdichte
- e_0 – Elementarladung
- n_e – Plasmadichte
- k – Boltzmann-Konstante
- T_e – Elektronentemperatur
- m_e – Elektronenmasse
- j_{Ion} – Ionensättigungsstromdichte
- α_B – Bohm-Faktor
- m_{Ion} – Ionenmasse

Durch die Unterschiede der Teilchenmassen und -temperaturen ist die Elektronensättigungsstromdichte bedeutend größer als die Ionensättigungsstromdichte. Zur Erhaltung der Quasineutralität des Plasmas nimmt das Plasma gegenüber der begrenzenden Wand ein positives Potential an, das als Plasmapotential bezeichnet wird. Die Elektronen werden abgebremst und es fließt nur noch ein Elektronenanlaufstrom auf die begrenzende Wand, dessen Stromdichte genauso groß wie die Ionensättigungsstromdichte ist (Gleichung 2.5) [Kie95]. Daraus kann mit Hilfe der Gleichungen Gleichung 2.3 und Gleichung 2.4 die Potentialdifferenz zwischen Plasma und begrenzender Wand entsprechend Gleichung 2.6 berechnet werden.

$$j_{eA} = j_{Ion} = j_{eS} \cdot \exp\left(-\frac{e_0 U_{Plasma}}{kT_e}\right)$$

Gleichung 2.5

$$U_{Plasma} = \frac{kT_e}{2e_0} \cdot \ln\left(\frac{m_{Ion}}{2\pi m_e \alpha_B}\right)$$

Gleichung 2.6

- j_{eA} – Elektronenanlaufstromdichte
- j_{Ion} – Ionensättigungsstromdichte
- j_{eS} – Elektronensättigungsstromdichte
- e_0 – Elementarladung
- U_{Plasma} – Plasmapotential
- k – Boltzmann-Konstante
- T_e – Elektronentemperatur
- m_{Ion} – Ionenmasse
- m_e – Elektronenmasse
- α_B – Bohm-Faktor

Diese Potentialdifferenz geht mit der Ausbildung einer elektrisch positiv geladenen Grenzschicht einher, in der die Ionendichte sehr viel größer als die Elektronendichte ist. Die Dicke dieser Plasmarandschicht ergibt sich für ebene Grenzschichten aus der Schottky-Langmuir-Gleichung [Lan26]:

$$d_{RS} = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_0}{j_{Ion}}} \cdot \sqrt{\frac{2e_0 U_{Plasma}^3}{m_{Ion}}}$$

Gleichung 2.7

- d_{RS} – Dicke der Plasmarandschicht
- ϵ_0 – Dielektrizitätskonstante
- j_{Ion} – Ionensättigungsstromdichte
- e_0 – Elementarladung
- U_{Plasma} – Plasmapotential
- m_{Ion} – Ionenmasse

Legt man an eine das Plasma begrenzende Wand eine hochfrequente Spannung, so muss der Gesamtstrom zwischen Plasma und Hochfrequenzelektrode während einer Periode null sein, um die Quasineutralität des Plasmas zu bewahren. Dazu bildet sich an der Hochfrequenzelektrode eine gegenüber dem Plasmapotential negative Gleichspannung U_{SB} , die auch als „Self-Bias“ bezeichnet wird und sich aus dem Plasmapotential U_{Plasma} und der Amplitude der Hochfrequenzspannung U_{HF} zusammensetzt:

$$U_{SB} = U_{Plasma} + U_{HF} = \frac{kT_e}{2e_0} \cdot \ln\left(\frac{m_{Ion}}{2\pi m_e \alpha_B}\right) + U_{HF} \quad \text{Gleichung 2.8}$$

So treffen nur noch schnelle Elektronen während eines kurzen Abschnittes einer Periode, wenn die Potentialdifferenz zwischen Plasma und HF-Elektrode minimal ist, auf die HF-Elektrode. Gleichzeitig gelangen über die gesamte Periodendauer Ionen, die aufgrund ihrer Trägheit den hochfrequenten Spannungsschwankungen nicht folgen, auf die HF-Elektrode und führen zu einem kontinuierlichen Ionenstrom. Dieser Effekt wird beim HF-Magnetronzerstäuben wie auch bei der Schichtherstellung unter Ionenbeschuss durch eine am Substratteller angelegte HF-Substratvorspannung ausgenutzt.

2.6 Grundlagen der Festkörperzerstäubung

Treffen Ionen mit Energien größer als 100 eV auf einen Festkörper (Target) können während einer Stoßkaskade durch eine partielle Impulsumkehr aus diesem Teilchen herausgeschlagen werden. Bei den von einem Target abgestäubten Teilchen handelt es sich überwiegend um neutrale Atome, die eine Thomson'sche Energieverteilung zeigen [Stu69, Tho68]. Zur Beschreibung von Zerstäubungsvorgängen wird die totale Zerstäubungsausbeute verwendet, die als Anzahl der zerstäubten Targetatome pro auftreffendem Ion definiert ist. Sie hängt vom Targetmaterial, der Ionenenergie, der Ionenmasse und dem Auftreffwinkel ab und kann für einen senkrechten Ionenbeschuss über den empirischen Zusammenhang entsprechend Gleichung 2.9 abgeschätzt werden [Kie95]. Um Zerstäubungsprozesse herbeizuführen, muss die Energie der Ionen eine Schwellenenergie übersteigen, die nach [Kie95] mittels Gleichung 2.11 berechnet werden kann.

$$Y_{\text{tot}} = \frac{3}{4\pi^2} \cdot \frac{E_{\text{Ion}}}{E_{\text{OB}}} \cdot \frac{4 \cdot m_{\text{Ion}} \cdot m_{\text{T}}}{(m_{\text{Ion}} \cdot m_{\text{T}})^2} \cdot \alpha \left(\frac{m_{\text{Ion}}}{m_{\text{T}}} \right) \quad \text{Gleichung 2.9}$$

wobei

$$\alpha \left(\frac{m_{\text{Ion}}}{m_{\text{T}}} \right) = 0,08 + 0,164 \cdot \left(\frac{m_{\text{Ion}}}{m_{\text{T}}} \right)^{0,4} + 0,0145 \cdot \left(\frac{m_{\text{Ion}}}{m_{\text{T}}} \right)^{1,29} \quad \text{Gleichung 2.10}$$

$$E_{\text{S}} = E_{\text{OB}} \cdot \left(1,9 + 3,8 \cdot \frac{m_{\text{Ion}}}{m_{\text{T}}} + 1,34 \cdot \left(\frac{m_{\text{T}}}{m_{\text{Ion}}} \right)^{1,24} \right) \quad \text{Gleichung 2.11}$$

Y_{tot} – totale Zerstäubungsausbeute

E_{Ion} – Ionenenergie

E_{S} – Schwellenenergie

E_{OB} – Oberflächenbindungsenergie

m_{Ion} – Ionenmasse

m_{T} – Masse eines Targetatoms

2.7 Prinzip der Magnetronzerstäubung

Die Magnetronzerstäubung ist ein Beschichtungsverfahren, das zur Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD – engl.: physical vapor deposition) gehört. Die Beschichtung wird in einem zuvor evakuierten Rezipienten bei einem typischen Arbeitsgasdruck von 0,01 bis 10 Pa durchgeführt. Als Beschichtungsmaterial dienen Feststoffe (Targets), die als Kathode geschaltet werden. Durch Anlegen einer ausreichend hohen Gleich- oder Hochfrequenzspannung zwischen Rezipient und Target werden die vorhandenen Elektronen im elektrischen Feld in Richtung der Anode beschleunigt. Durch Stoßprozesse mit Atomen oder Molekülen des Arbeitsgases kommt es zur Ionisierung und zur Zündung einer Gasentladung. Aufgrund der sich ausbildenden Potentialdifferenz zwischen Plasma und Target (siehe Kapitel 2.6) werden die positiv geladenen Ionen aus dem Plasma in Richtung der Kathode beschleunigt. Es kommt zur Festkörperzerstäubung am Target, wobei sich die zerstäubten Atome auf dem Substrat und auf der Wand des Rezipienten abscheiden.

Die Besonderheit der Magnetronzerstäubung liegt in der Anordnung von Permanentmagneten hinter dem Target (Abbildung 2.3). Dieses Prinzip der magnetfeldunterstützten Zerstäubung

wurde erstmals 1936 von Penning beschrieben [Pen36]. Das inhomogene Magnetfeld der Permanentmagneten überlagert das elektrische Feld und führt zur Ausbildung eines Plasmatorus vor dem Target, in dem eine erhöhte Plasmadichte und Elektronentemperatur herrschen. Die damit verbundene lokale Steigerung der Ionensättigungsstromdichte bewirkt eine Zunahme der Zerstäubungsvorgänge am Target und erhöht die Abscheiderate deutlich. Der Plasmatorus verursacht eine ungleichmäßige Abtragung des Targets, so dass sich ein typischer Erosionsgraben bildet.

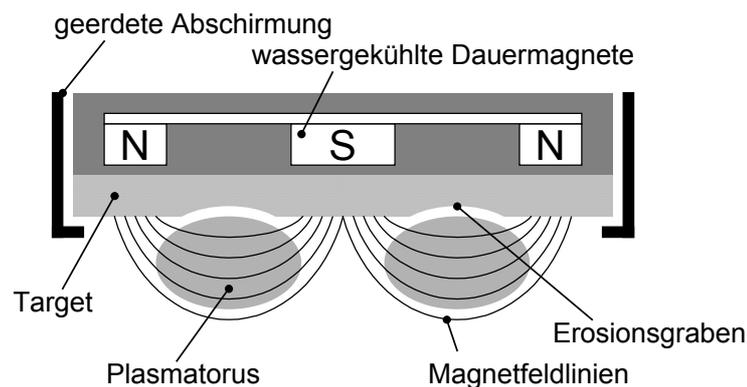


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Magnetronzerstäubungskathode, des beim Magnetronzerstäuben sich bildenden Plasmatorus sowie des im Target entstehenden Erosionsgrabens.

Die Entstehung des Plasmatorus ist auf verschiedene Auswirkungen der überlagerten elektrischen und magnetischen Felder vor dem Target auf die Bewegungen der Ladungsträger zurückzuführen. Eine Rolle spielt die Rotation der Ladungsträger, insbesondere der Elektronen, um die Magnetfeldlinien durch die Lorenzkraft. Diese vergrößert sich mit der Zunahme der magnetischen Feldstärke in Richtung der Targetoberfläche und zwingt die Elektronen auf Bahnen mit kleineren Radien. Die Elektronen legen größere Wegstrecken zurück, wodurch die Ionisationswahrscheinlichkeit steigt. Ein weiterer Effekt zeigt sich in der Nähe der magnetischen Pole, wo der Gradient der magnetischen Feldstärke in Richtung der magnetischen Feldlinien maximal ist. Zur Erhaltung des magnetischen Momentes kehren hier die Elektronen ihre Bewegungsrichtung um, wodurch die Elektronen zwischen beiden Magnetfeldpolen sich innerhalb einer magnetischen Falle aufhalten. Außerdem ist zwischen den magnetischen Polen nahe der Targetoberfläche am äußeren Plasmarand das Vektorprodukt aus magnetischer und elektrischer Feldstärke maximal. Die resultierende Lorenzkraft

bewirkt dort eine Driftbewegung der Ladungsträger parallel zur Targetoberfläche, die einen Ringstrom fließen lässt.

2.8 Modelle zur Beschreibung der Morphologie und Phasenausbildung

Aufgrund der Besonderheiten beim Schichtwachstum kann sich der Aufbau dünner Schichten stark von denen kompakter Werkstoffe unterscheiden. Die Kenntnis über die Auswirkungen der Abscheideparameter auf das Gefüge von dünnen Schichten und das Auftreten bestimmter Phasen ist in Hinsicht auf das gezielte Einstellen der Schichteigenschaften von besonderem Interesse. In den folgenden Kapiteln soll deshalb näher auf Modelle eingegangen werden, die den Einfluss verschiedener Parameter, wie z. B. Temperatur, Druck, Ionenenergie oder Teilchenfluss auf den Schichtwachstumsprozess und Mechanismen zur Entstehung von kubischem Bornitrid in Schichten behandeln.

Strukturzonenmodelle zur Beschreibung der Schichtmorphologie

Im ersten Strukturzonenmodell, das Movchan und Dechishin [Mov69] für Schichten aus aufgedampften Metallen und Metalloxiden aufstellten, wird die Schichtmorphologie in Abhängigkeit vom Verhältnis aus Substrattemperatur T_S und Schmelztemperatur des Schichtmaterials T_M betrachtet. Dieses Temperaturverhältnis eignet sich als Maß für Diffusionsprozesse, da die Aktivierungsenergie für Oberflächen- oder Volumendiffusion für viele Metalle proportional zu ihrer Schmelztemperatur ist [Hae87, Tho77]. Im Modell werden in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Abscheidung drei Zonen unterschiedlicher Morphologie aufgeführt (Abbildung 2.4). Bei tiefen Substrattemperaturen (Zone 1) besitzen die schichtbildenden Teilchen eine geringe Mobilität. Oberflächen- und Volumendiffusion finden kaum statt und Abschattungseffekte beim Schichtwachstum lassen ein poröses dendritisches Gefüge entstehen, das aus nadelförmigen Kristalliten mit verdickten Enden besteht. Mit steigender Abscheidetemperatur erhöht sich die Beweglichkeit der schichtbildenden Teilchen und es tritt vermehrt Oberflächendiffusion auf (Zone 2). Abschattungen werden ausgeglichen und ein kolumnares Gefüge mit hoher Packungsdichte und geringer Oberflächenrauigkeit entsteht. Mit steigender Temperatur vergrößern sich die

Durchmesser der säulenförmigen Kristallite, und die Porosität nimmt ab. In Zone 3 überwiegen Volumendiffusionsprozesse, die zu Kristallwachstum und Rekristallisation führen. Das Gefüge ist durch eine dicht gepackte globulare Morphologie mit glatter Oberfläche charakterisiert.

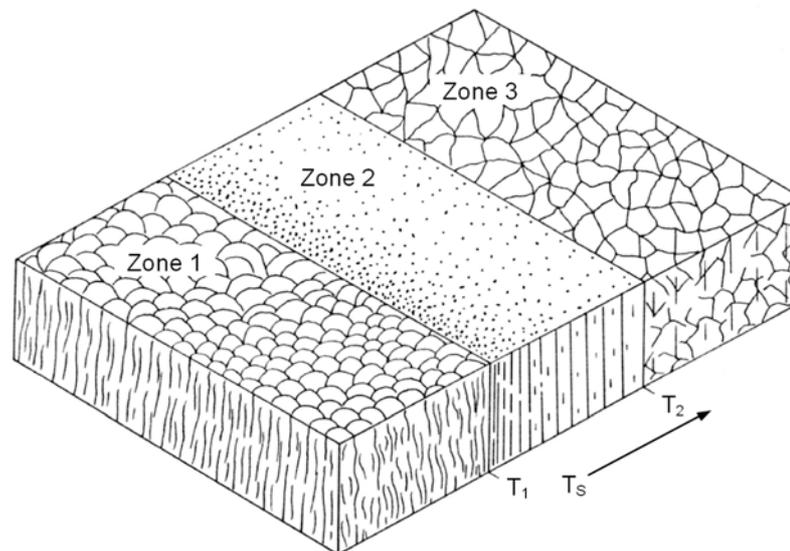


Abbildung 2.4: Strukturzonenmodell nach Movchan und Demchishin [Mov69], wobei T_s für die Substrattemperatur steht.

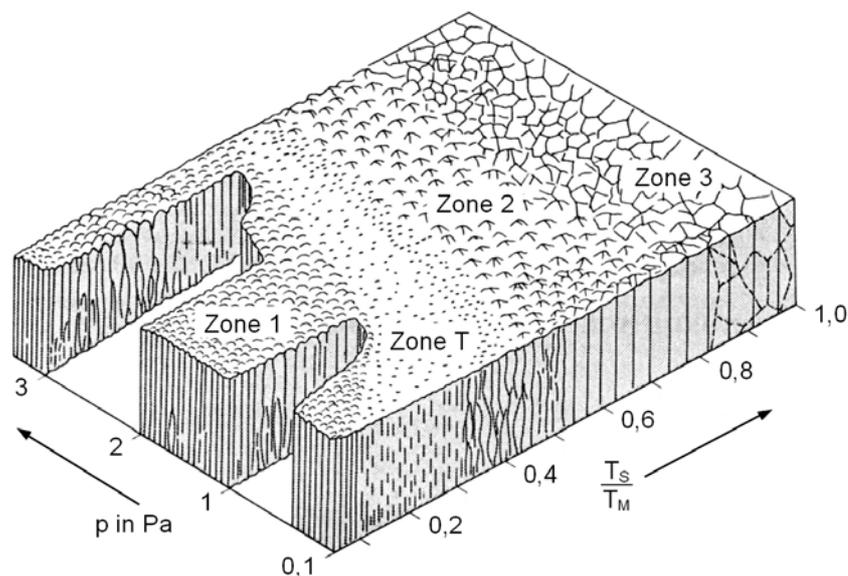


Abbildung 2.5: Strukturzonenmodell nach Thornton [Tho74], wobei T_s die Substrattemperatur, T_M die Schmelztemperatur des abgeschiedenen Materiales und p den Druck bei der Schichtherstellung symbolisieren.

Thornton [Tho74] untersuchte Kupfer-Schichten, die durch Zerstäuben hergestellt wurden und beschrieb die Schichtmorphologie in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und dem Arbeitsgasdruck (Abbildung 2.5). Im Strukturzonenmodell von Thornton ist den zuvor

beschriebenen drei Zonen eine zwischen Zone 1 und 2 liegende Übergangszone (Zone T) hinzugefügt. Die Oberflächendiffusion der schichtbildenden Teilchen ist hier bereits ausreichend, um Abschattungseffekte teilweise auszugleichen. Dadurch bildet sich ein Gefüge, das durch dicht gepackte faserförmige Kristallite und eine glatte Oberfläche gekennzeichnet ist. Eine Erhöhung des Arbeitsgasdruckes führt zu vermehrten Kollisionen in der Gasphase, einer Abnahme der kinetischen Energie der schichtbildenden Teilchen und weniger Diffusionsprozessen, so dass die Übergänge zwischen den Zonen zu größeren Abscheidetemperaturen verschoben und gleichzeitig die Ausdehnung der Übergangszone verringert werden.

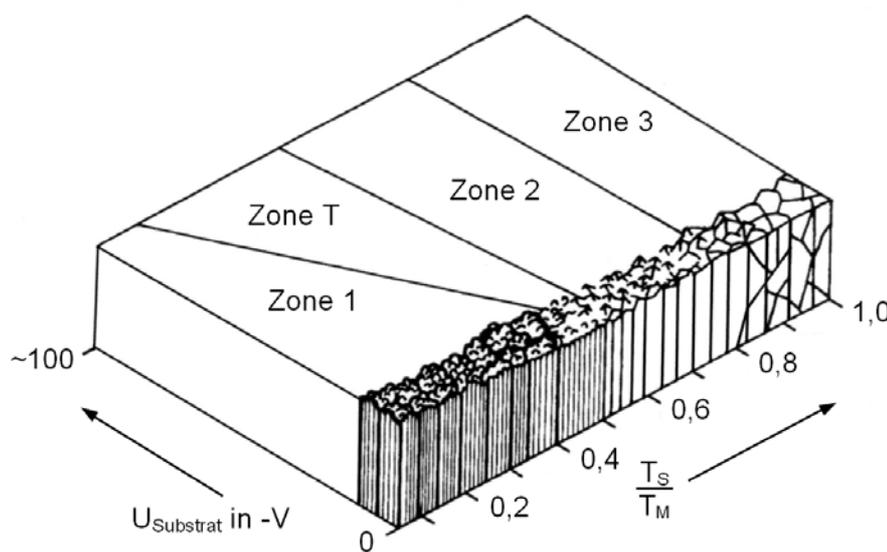


Abbildung 2.6: Strukturzonenmodell nach Messier [Mes84], wobei T_S die Substrattemperatur, T_M die Schmelztemperatur des abgeschiedenen Materiales und U_{Substrat} die Substratvorspannung bezeichnen.

Der Einfluss einer Substratvorspannung, d. h. der kinetischen Energie der beim Schichtwachstum auftreffenden Ionen, auf das Schichtgefüge wird im Strukturzonenmodell von Messier [Mes84] behandelt, das in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt ist. Eine Zunahme der Ionenenergie erhöht die Wahrscheinlichkeit von Oberflächendiffusionsprozessen und verursacht eine Verschiebung der Grenze zwischen Zone 1 und der Übergangszone zu geringeren Temperaturen. Ein Ionenbeschuss beim Schichtwachstum führt zu einer Verdichtung des Gefüges und zu einer Kornverfeinerung, da ständig Punkdefekte erzeugt werden, die neue Keimbildung bewirken [Hae87].

Im Strukturzonenmodell nach Moll [Mol89] wird die Abhängigkeit des Schichtgefüges von mehreren Abscheideparametern zusammengefasst, indem die mittlere Energie je

schichtbildendem Teilchen als Maß für die Oberflächendiffusion eingeführt wird. So beeinflussen Arbeitsgasdruck, Ionenenergie oder Teilchenflussverhältnis der Ionen zu den schichtbildenden Teilchen die mittlere Energie der schichtbildenden Teilchen. Das Modell vernachlässigt, dass die Energie der schichtbildenden Teilchen nicht ausschließlich für Oberflächendifusionsvorgänge, sondern teilweise auch für Volumendifusions-, Verdichtungs-, Relaxations- und Zerstäubungsprozesse aufgewendet wird.

Subplantationsmodell zur Beschreibung der Ausbildung von Eigenspannungen und kubischem Bornitrid

Der Begriff der Subplantation wurde von Lifshitz et al. [Lif89, Lif90] eingeführt und bezeichnet die oberflächennahe Implantation von niederenergetischen Teilchen mit Energien von einigen eV bis 1000 eV. Die auf einen Festkörper treffenden Teilchen dringen in die oberflächennahen Atomlagen ein und werden durch Wechselwirkungen, wie Versetzung von Atomen, Elektronen- und Phononenanregung abgebremst. Bevorzugt werden dabei die Atome bewegt, die in Relation zu ihrer Umgebung eine niedrigere Versetzungsenergie besitzen. Es kommt unterhalb der Oberfläche zu einer Dichte- und Eigenspannungserhöhung, die eine Änderung der Bindungsverhältnisse in einen energetisch günstigeren Zustand und damit auch eine Phasenumwandlung bewirken kann. Ein kontinuierlicher Zustrom von schichtbildenden Teilchen führt zu einem Schichtwachstum. Durch die Neubedeckung der Oberfläche verschiebt sich das bereits modifizierte Volumen aus der Reichweite der plattierenden Teilchen. Gleichzeitig können durch den Teilchenbeschuss Relaxationsvorgänge angeregt und bei einer Impulsumkehr Atome aus dem Festkörper entfernt werden. Für ein Schichtwachstum muss die Anzahl der kondensierten schichtbildenden Teilchen die Anzahl der Zerstäubungsvorgänge überwiegen.

Das Modell nach Lifshitz behandelt quantitativ die durch einen Teilchenbeschuss induzierten Prozesse beim Schichtwachstum. Eine quantitative Beschreibung der Vorgänge bei der Subplantation wird von Davis [Dav93] geliefert. Das Modell von Davis geht von zwei gegenläufigen Prozessen aus, die durch den Teilchenbeschuss ausgelöst werden. Einerseits verursachen die plattierenden Teilchen eine Bewegung von Oberflächenatomen in den Festkörper, verbunden mit einer Dichte- und Eigenspannungserhöhung. Dieser Vorgang wird als indirekte Subplantation bezeichnet. Andererseits kann der Teilchenbeschuss eine Bewegung von Atomen in Richtung der Oberfläche infolge von Relaxationsvorgängen

bewirken. Die von Davis [Dav93] aufgestellte Abhängigkeit der Eigenspannung von der Ionenenergie ist durch Gleichung 2.12 wiedergegeben. Diese Funktion zeigt ein Maximum, d. h. bis zu einer bestimmten Ionenenergie überwiegen jene Prozesse, die zu einer Verdichtung und Eigenspannungserhöhung führen. Wird diese optimale Ionenenergie überschritten, dominieren durch den Ionenbeschuss induzierte Relaxationsprozesse und es kommt zu einer Verringerung der Dichte und der Druckeigenspannungen. Aus Gleichung 2.12 wird die optimale Ionenenergie sowie die dabei erzeugten maximalen Druckeigenspannungen abgeleitet (Gleichung 2.13 und Gleichung 2.14). Danach bewirkt eine Steigerung des Teilchenflussverhältnisses der Ionen zu den schichtbildenden Teilchen eine Verschiebung der optimalen Energie zu kleineren Werten sowie höhere maximal erreichbare Eigenspannungen. Die optimale Energie steigt mit der Aktivierungsenergie für Relaxationsprozesse linear und wird durch diese somit stärker beeinflusst als durch das Teilchenflussverhältnis. Je größer die Aktivierungsenergie für Relaxationsprozesse, desto höher sind die maximal erreichbaren Eigenspannungen.

$$\sigma \propto \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{\sqrt{E_{\text{Ion}}}}{\frac{\Phi_0}{\Phi_{\text{Ion}}} + K \left(\frac{E_{\text{Ion}}}{E_A} \right)^{\frac{5}{3}}} \quad \text{Gleichung 2.12}$$

$$E_{\text{opt}} = E_A \left(\frac{3}{7} \cdot \frac{\Phi_0}{K \cdot \Phi_{\text{Ion}}} \right)^{\frac{3}{5}} \quad \text{Gleichung 2.13}$$

$$\sigma_{\text{max}} \propto \sqrt{E_A} \left(\frac{\Phi_{\text{Ion}}}{\Phi_0} \right)^{\frac{7}{10}} \quad \text{Gleichung 2.14}$$

σ – Eigenspannung

E – Elastizitätsmodul

ν – Querkontraktionszahl

Φ_{Ion} – Ionenfluss

Φ_0 – Fluss der schichtbildenden Teilchen

E_A – Aktivierungsenergie für Relaxationsvorgänge

E_{Ion} – Ionenenergie

E_{opt} – Ionenenergie für maximale Druckeigenspannung

σ_{max} – maximale Eigenspannung

K – materialspezifische Konstante

Die quantitative Beschreibung von Robertson [Rob93] berücksichtigt neben der Verdichtung durch indirekte Subplantation auch den Einbau von plattierenden Teilchen in den Festkörper. Trägt ein Teilchenbeschuss derartig zu der Schichtbildung bei, spricht man von direkter Subplantation.

Einfluss der Eigenspannungen auf die Ausbildung der kubischen Phase

Das von McKenzie [McK93] aufgestellte Eigenspannungsmodell führt die Bildung von kubischem Bornitrid beim Schichtwachstum auf die durch den intensiven Ionenbeschuss erzeugten Gitterfehler und die damit verbundenen Druckeigenspannungen zurück. Der zweiachsige Eigenspannungszustand in c-BN-Schichten wird als Summe aus einer Scherspannung und einem hydrostatischen Druck angesehen. Dieser hydrostatische Druck liegt mit $\frac{2}{3}$ der Schichteigenspannung im typischen Bereich des bei HPHT-Synthesen angewendeten Druckes. Auch unter der Annahme, dass die kubische Phase bei Normalbedingungen die stabile Phase ist, wird von McKenzie [McK96] im Rahmen seines Modells eine Erklärung zur c-BN-Bildung geliefert: c-BN besitzt gegenüber den sp^2 -gebundenen BN-Phasen die höhere Dichte, so dass bei einem hohen Druck bzw. hohen Druckeigenspannungen die kubische Phase bevorzugt gebildet werden kann.

Das Modell von McKenzie wird auch als statisches Eigenspannungsmodell bezeichnet, da hier mit den nach der Wechselwirkung zwischen Ion und Schicht eingefrorenen Eigenspannungen argumentiert wird. Im Gegensatz dazu formulierten Mirkarimi et al. [Mir94] das dynamische Eigenspannungsmodell, bei dem die Bildung der kubischen Phase auf die während einer Stoßkaskade herrschenden Eigenspannungen zurückgeführt werden. Diese dynamischen Eigenspannungen sind größer als die eingefrorenen, da nach einer Stoßkaskade die Defektdichte durch Diffusion und Rekombination verringert wird.

Anreicherung von sp^3 -hybridisierten Bindungen durch bevorzugtes Zerstäuben

Das von Reinke et al. [Rei94, Rei95a, Rei95b] vorgeschlagene Sputtermodell basiert auf einem selektiven Ätzprozess aufgrund unterschiedlicher Zerstäubungsraten zweier Phasen. Hexagonales Bornitrid zeigt eine höhere Zerstäubungsrate als c-BN und wird dadurch bei der Abscheidung unter geeignetem Ionenbeschuss bevorzugt abgetragen. Dieses präferentielle Zerstäuben kann die Bildung von h-BN unterdrücken, womit gleichzeitig das Wachstum von c-BN begünstigt werden sollte. Voraussetzung für diese Vorgänge ist eine bevorzugte Ausbildung von Bindungen beim Schichtwachstum, was bedeutet, dass schichtbildende Teilchen, die auf bereits vorhandene c-BN-Kristallite treffen, sp^3 -konfigurierte Strukturen aufbauen, während auf h-BN weiter sp^2 -konfigurierte Bindungen entstehen. Eine Erklärung der Nukleation von c-BN wird durch das Sputtermodell nicht geliefert. Es behandelt lediglich einen denkbaren Wachstumsmechanismus.

3. Experimentelles und Methoden

3.1 Schichtherstellung

3.1.1 Beschichtungsanlagen

PVD-Laborbeschichtungsanlage

Für die Herstellung von Bornitrid- und Titandiborid-Schichten wurde eine modifizierte PVD-Laborbeschichtungsanlage vom Typ Leybold Z550 eingesetzt, deren Aufbau in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist.

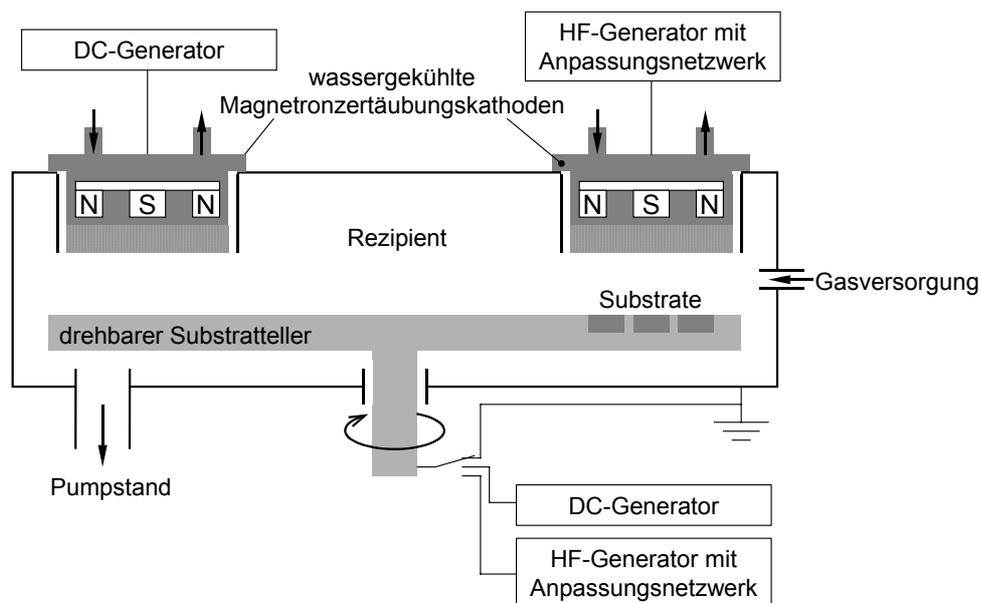


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der modifizierten PVD-Beschichtungsanlage.

Die Evakuierung des Rezipienten erfolgte mittels einer Drehschiebervorpumpe und einer nachgeschalteten Turbomolekularpumpe. Der Arbeitsgasdruck und die Zusammensetzung der Arbeitsgasatmosphäre wurde über Gasflussregler für Argon sowie Stickstoff eingestellt. Der Druck wurde mittels Geräten der Firma Leybold vom Typ Penningvac PM 310, Thermovac TM 210 sowie einem Ionisationsmesssystems vom Typ Ionivac IM 110 D bestimmt. Als Abscheidequellen wurden wassergekühlte Magnetronzerstäubungskathoden verwendet, die in Abhängigkeit vom Targetmaterial im Hochfrequenzmodus (HF) bei einer Frequenz von

13,56 MHz oder im Gleichspannungsmodus (DC) betrieben wurden. An den balkenförmigen Substratdrehteller wurde zur Realisierung eines Ionenbeschusses für die Substratvorbehandlung durch Plasmaätzen und während des Abscheidvorganges eine negative Substratvorspannung mittels DC-Generator oder HF-Generator (13,56 MHz) mit Anpassungsnetzwerk angelegt.

PVD-CVD-Hybridbeschichtungsanlage

Die zur Abscheidung von Bornitrid-Schichten verwendete Hybridbeschichtungsanlage ist eine im Institut für Materialforschung I des Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte Versuchsanlage, in der PVD- und CVD-Beschichtungsprozesse kombiniert werden können.

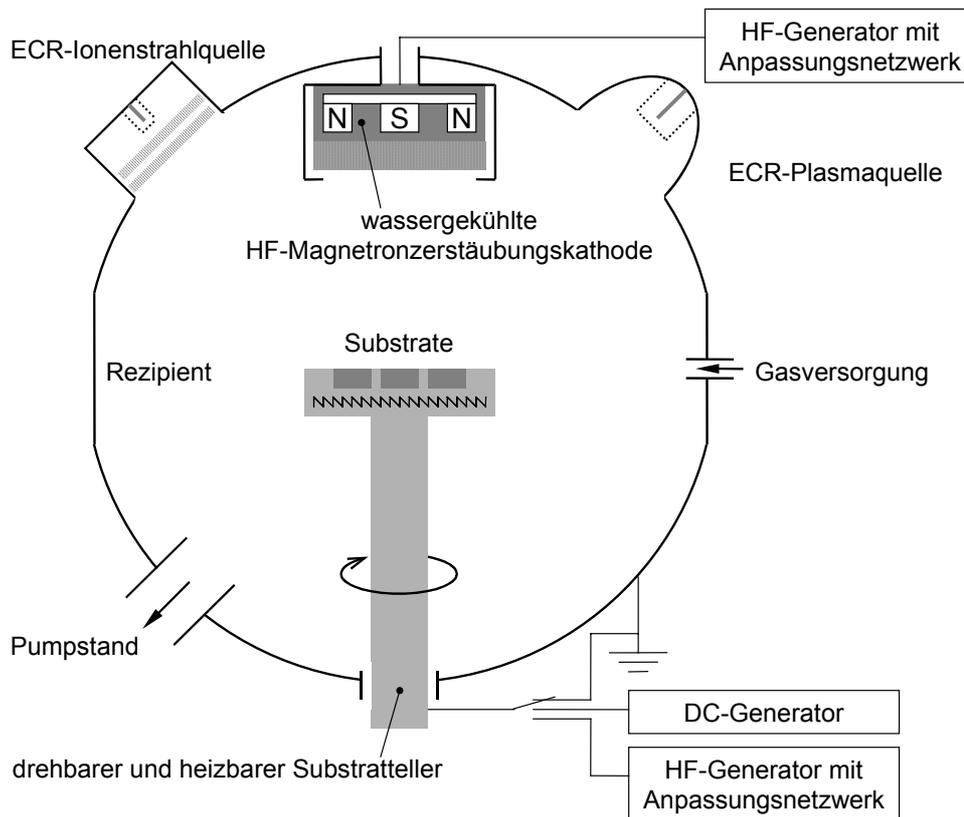


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der PVD-CVD-Hybridbeschichtungsanlage.

Der Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 3.2 schematisch wiedergegeben. Als Beschichtungsquellen stehen Magnetronzerstäubungskathoden, eine ECR-Ionenstrahlquelle (ECR - englisch: electron cyclotron resonance) sowie eine ECR-Plasmaquelle zur Verfügung.

Die Beschichtungsprozesse werden über einen Rechner gesteuert, der gleichzeitig die Messgrößen protokolliert. Der Pumpstand enthält eine Drehschieberpumpe für das Vorvakuum sowie eine Turbomolekularpumpe, die das Hochvakuum erzeugt. Die Druckmessung erfolgte mit Hilfe eines Gerätes vom Typ Leybold Combivac CM 31 und eines Ionisationsmesssystems vom Typ Leybold Ionivac IM 110 D. Zur Steuerung von Arbeitsgasdruck und -zusammensetzung wurden Gasflussregler verwendet. An den Substratdrehsteller kann wahlweise eine negative Substratvorspannung über einen DC-Generator oder einen HF-Generator mit Anpassungsnetzwerk (13,56 MHz) angelegt werden. Der Substratdrehsteller verfügt über ein Heizelement, durch das Substrattemperaturen bis zu 700 °C erreicht wurden. Die Temperatursteuerung erfolgte über einen Regler vom Typ Eurotherm 902 und ein am Substratteller montiertes NiCr/Ni-Thermoelement.

3.1.2 Substratmaterialien und deren Vorbehandlung

Als Substratmaterial wurden hauptsächlich Silizium-Wafer verwendet, die sich durch ihre hohe Oberflächengüte und Reinheit auszeichnet zur Charakterisierung der darauf abgeschiedenen Schichten eignen. Aufgrund der Bedeutung von Silizium als Werkstoff der Halbleiter- und Mikrosystemtechnik ist eine gute Verfügbarkeit und außerordentliche Reproduzierbarkeit gewährleistet. Zusätzlich wurden Hartmetall-Wendeschneidplatten als Substratmaterial eingesetzt, um Schichten bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften und ihres Verhaltens charakterisieren zu können. Die Hartmetall-Substrate wurden vor ihrer Reinigung mit Diamantpaste (Körnung 3 µm) auf einem harten Tuch poliert. Die Eigenschaften der verwendeten Silizium-Substrate und Hartmetall-Wendeschneidplatten sind in den Tabellen 3.1 und 3.2 zusammengestellt. Die balkenförmigen Silizium-Substrate dienten zur Bestimmung der Eigenspannungen. Die Substrate wurden im Ultraschallbad mit Isopropanol und Aceton für jeweils etwa 15 Minuten gereinigt, getrocknet und anschließend in der Beschichtungsanlage platziert.

Silizium-Substrate:	
Abmessungen (Breite · Länge · Höhe) in mm	12 · 12 · 0,375 bzw. 12 · 3 · 0,375
Gefügestand	einkristallin, (100)-orientiert
Elektrische Leitfähigkeit in Ωcm	1 – 30 (p-dotiert durch Bor)
Oberflächenrauheit R_a in nm	< 0,4 (beidseitig poliert)
Elastizitätsmodul in GPa	192
Querkontraktionszahl	0,45
Bezugsquelle	Fa. Sico GmbH

Tabelle 3.1: Eigenschaften der verwendeten Silizium-Substrate.

Hartmetall-Wendeschneidplatten:	
Hersteller	Fa. Walter GmbH
Typ	SNUN 120408/601
Qualität nach ISO 513	P35
Abmessungen (Breite · Länge · Höhe) in mm	12,5 · 12,5 · 4,5
Chemische Zusammensetzung in Massen-%	WC: 88,5; Co: 11,0; Ta(Nb)C: 0,5

Tabelle 3.2: Eigenschaften der verwendeten Hartmetall-Wendeschneidplatten.

3.1.3 Prozessparameter

Als Targetmaterialien wurden Scheiben aus heißgepresstem Bornitrid und Titandiborid mit einem Durchmesser von 76 mm und einer Dicke von 6 mm verwendet. Für den Einsatz in der PVD-Beschichtungsanlage wurden diese Targets mittels Silberleitkleber auf anlagenspezifischen Kupfer-Kathoden befestigt. In der Hybridbeschichtungsanlage wurden die Targets mittels eines Überwurfgewinderings auf der Magnetronelektrode fixiert.

Nach Erreichen eines ausreichend geringen Restgasdruckes wurden die Substrate unmittelbar vor Beginn des Beschichtungsvorgangs im Plasma unter der gezündeten Magnetronelektrode bei angelegter Substratvorspannung geätzt, so dass die Substrate wie auch das Target von Adsorbaten und Oxidschichten befreit wurden. Die angewendeten Beschichtungsparameter sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 zusammengefasst.

	BN-Abscheidung	TiB₂-Abscheidung
Restgasdruck in Pa	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Arbeitsgase	Ar (6.0) , N ₂ (5.5)	Ar (6.0)
Arbeitsgasdruck in Pa	0,08 – 0,5	0,08
Target-Substrat-Abstand in cm	5	5
Targetleistung in W	300 (HF)	100 – 250 (DC)
Substratvorspannung in -V	0 – 700 (HF)	0 – 700 (DC)

Tabelle 3.3: Übersicht zu den Parametern für Beschichtungen in der PVD-Beschichtungsanlage.

	BN-Abscheidung
Restgasdruck in Pa	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Arbeitsgase	Ar (6.0) , N ₂ (5.5)
Arbeitsgasdruck in Pa	0,2 – 0,7
Target-Substrat-Abstand in cm	12 – 17
Targetleistung in W	300 – 600 (HF)
Substratvorspannung in -V	0 – 800 (HF, DC)
Substrattemperatur in °C	RT – 700

Tabelle 3.4: Übersicht zu den Parametern für Beschichtungen in der PVD-CVD-Hybridbeschichtungsanlage.

3.2 Teilchenflussanalyse

Der Aufbau und die Eigenschaften der aufwachsenden Schichten werden einerseits durch das verwendete Substratmaterial, dessen chemische Zusammensetzung, Gefüge und Rauheit sowie die Substrattemperatur, und andererseits hauptsächlich durch die Teilchenenergien und Teilchenflüsse auf das Substrat bestimmt. Die Teilchenflüsse steuern Verdichtungs- und Relaxationsprozesse sowie die Beweglichkeit der schichtbildenden Teilchen in den oberflächennahen Lagen der aufwachsenden Schicht. So können in verschiedenen Beschichtungsanlagen oder mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren Schichten mit gleichem Aufbau und gleichen Eigenschaften nur hergestellt werden, wenn die Teilchenflüsse übereinstimmen. Damit ist die Kenntnis über die Teilchenflüsse und die Energie der einzelnen

Spezies eine wichtige Voraussetzung für die Übertragung von Beschichtungsprozessen vom Labormaßstab auf industriell genutzte Anlagen. Für Abscheidungsverfahren, bei denen ein Ionenbeschuss der aufwachsenden Schicht stattfindet, müssen neben dem Fluss der schichtbildenden Teilchen der Fluss der Ionen sowie deren Energie betrachtet werden. Eine Erhöhung des Ionenflusses oder der Ionenenergie steigert die Beweglichkeit der schichtbildenden Teilchen. Dagegen bewirkt eine Erhöhung der Abscheiderate eine schnellere Neubedeckung der Oberfläche mit Spezies und führt so zu einer Verringerung der Mobilität. Als allgemeingültiger Parameter zur Charakterisierung der am Abscheidungsprozess beteiligten Teilchenflüsse wird in Anlehnung an Reinke [Rei96] das Verhältnis aus der Ionenflussdichte und der Flussdichte der schichtbildenden Teilchen verwendet (Gleichung 3.1), das im folgenden als Teilchenflussverhältnis bezeichnet wird. Die Ionenflussdichte wird entsprechend Gleichung 3.2 ermittelt. Die Flussdichte der schichtbildenden Spezies kann über die Abscheiderate und die Dichte der Schicht nach Gleichung 3.3 berechnet werden. Die dabei verwendete Abscheiderate bezieht sich auf ein Schichtwachstum ohne Rückzerstäubungsvorgänge.

$$F = \frac{\Phi_{\text{Ion}}}{\Phi_0} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

$$\Phi_{\text{Ion}} = \frac{I_{\text{Substrat}}}{A_{\text{Substrat}} \cdot e_0} = \frac{j_{\text{Ion}}}{e_0} \quad \text{Gleichung 3.2}$$

$$\Phi_0 = \frac{R_0 \cdot \rho \cdot N_A}{M} \quad \text{Gleichung 3.3}$$

- F – Teilchenflussverhältnis
- Φ_{Ion} – Ionenfluss
- Φ_0 – Fluss der schichtbildenden Teilchen
- I_{Substrat} – Ionenstrom auf die Substratelektrode
- A_{Substrat} – Fläche der Substratelektrode
- e_0 – Elementarladung
- j_{Ion} – Ionensättigungsstromdichte
- R_0 – Abscheiderate
- ρ – Dichte der Schicht

N_A – Avogadrokonstante

M – mittlere Molmasse eines schichtbildenden Teilchens

Neben der Flussdichte der auf das Substrat auftreffenden Ionen muss ein Ionenbeschuss zusätzlich durch die Ionenenergie beschrieben werden, die sich aus der Potentialdifferenz zwischen Plasma und Substratelektrode ergibt:

$$E_{\text{Ion}} = e_0 (U_{\text{Plasma}} - U_{\text{Substrat}}) \quad \text{Gleichung 3.4}$$

E_{Ion} – Ionenenergie

e_0 – Elementarladung

U_{Plasma} – Plasmapotential

U_{Substrat} – Substratvorspannung

Zur Charakterisierung der Abscheidebedingungen beim Magnetronzerstäuben wurden Untersuchungen über den Einfluss der Abscheideparameter auf Ionensättigungsstromdichte und Ionenenergie mittels eines elektrischen Gegenfeldanalysators (Faraday-Becher) durchgeführt. Ein Faraday-Becher besteht grundsätzlich aus einer Abschirmung mit einer Eintrittsblende, einer Suppressorblende und einem Becher, wie in Abbildung 3.3 veranschaulicht wird. Der Faraday-Becher wurde bei den Messungen so im Rezipienten montiert, dass die Eintrittsblende in der Ebene der Substrate liegt. An die Suppressorblende wurde eine Spannung von -100 V angelegt. Die Eintrittsblendenöffnung besitzt einen Durchmessers von 0,8 mm.

Die Ionen aus dem Plasma gelangen durch die Eintrittsblendenöffnung, treffen auf den Becher und erzeugen einen messbaren Becherstrom. Die Elektronen aus dem Plasma werden von der auf ein negatives Potential gelegten Suppressorblende abgelenkt, damit sie den Becher nicht erreichen und am Becher ein reiner Ionenstrom registriert wird. Es wird eine Variation der Spannung am Becher durchgeführt und eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen. Wenn der Becher auf ein negatives Potential gelegt ist, wird dieser von allen Ionen unabhängig von ihrer Energie erreicht. Aus dem dabei gemessene Ionenstrom kann unter Berücksichtigung der Fläche der Eintrittsblendenöffnung die Ionensättigungsstromdichte bestimmt werden. Bei einer positiven Becherspannung U_{Becher} kann die vorhandene Potentialbarriere nur von Ionen mit Energien, die größer als $e_0 \cdot U_{\text{Becher}}$ sind, überwunden werden. Der bei einer Becherspannung U_{Becher} gemessene Ionenstrom entspricht also der

Anzahl von Ionen mit einer Energie größer als $e_0 \cdot U_{\text{Becher}}$. Wenn die Ionenenergien entsprechend einer Funktion $N(E)$ verteilt sind, dann gilt:

$$I_{\text{Becher}}(U_{\text{Becher}}) = e_0 A_{\text{Eintritt}} \int_{e_0 U_{\text{Becher}}}^{\infty} N(E_{\text{Ion}}) dE_{\text{Ion}}$$

Gleichung 3.5

- I_{Becher} – Becherstrom
- U_{Becher} – Becherspannung
- e_0 – Elementarladung
- A_{Eintritt} – Fläche der Eintrittsblendenöffnung
- $N(E_{\text{Ion}})$ – Verteilungsfunktion der Ionenenergie
- E_{Ion} – Ionenenergie

Durch einfache Differentiation lässt sich aus der Strom-Spannungs-Funktion die Verteilungsfunktion der Ionenenergie und daraus die mittlere Ionenenergie ableiten.

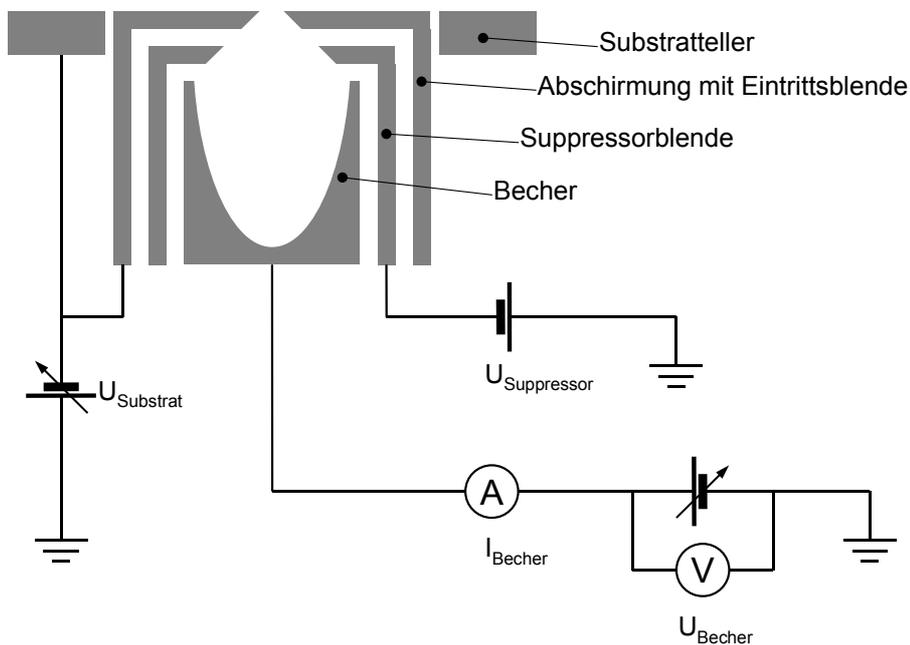


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines Faraday-Bechers und Messanordnung zur Bestimmung von Plasmapotential und Ionenstromdichte.

3.3 Untersuchung von Schichtaufbau und -zusammensetzung

3.3.1 Elektronenstrahlmikrosondenuntersuchung

Die Elektronenmikrosondenanalyse (EMPA) dient zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung. Bei diesem Analyseverfahren werden die Proben mit einem Elektronenstrahl beschossen. Dabei emittiert jedes in der Probe vorliegende chemische Element eine charakteristische Röntgenstrahlung, die über ein Spektrometer detektiert und analysiert wird. Eine quantitative Auswertung erfolgt durch Vergleich der gemessenen Röntgenintensität eines Elementes mit der Intensität der Röntgenstrahlung einer Standardprobe sowie unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren. Die laterale Auflösung dieses Analyseverfahrens beträgt etwa 1 bis 2 μm . Die Informationstiefe hängt vom Probenmaterial und von der Beschleunigungsspannung ab und liegt im allgemeinen bei wenigen μm .

Die Bestimmung der chemische Zusammensetzung von Schichten wurde an einem Gerät der Firma Cameca vom Typ Camebax bei einer Primärelektronenenergie von 10 keV durchgeführt.

3.3.2 Auger-Elektronenspektroskopie

Die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) basiert auf dem von P. Auger entdeckten und nach ihm benannten Effekt [Aug25], der in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt wird. Dabei wird zunächst ein Atom der Probe ionisiert, indem unter Einwirkung eines Primärteilchens (z. B. Elektrons, Photons oder Ions) ein Elektron von einem tieferliegenden Energieniveau E_X aus dem Atom entfernt wird. Die beim anschließenden Elektronenübergang von Energieniveau E_Y nach Niveau E_X frei werdende Energie, kann entweder in Form eines Lichtquants emittiert oder an ein Elektron auf dem Energieniveau E_Z übertragen werden, das unter Leistung einer Austrittsarbeit Φ_P den Festkörper verlässt. Die kinetische Energie eines emittierten Auger-Elektrons ist unabhängig von der Energie des Primärteilchens und ergibt sich entsprechend Abbildung 3.4 aus der Gleichung 3.6.

$$E_{XYZ} = -(E_X - E_Y - E_Z) - E_{\text{vak,P}} + (E_{\text{vak,P}} - E_{\text{vak,A}}) = -(E_X - E_Y - E_Z) + \Phi_A \quad \text{Gleichung 3.6}$$

- E_{XYZ} – kinetische Energie des durch einen XYZ-Auger-Prozess emittierten Elektrons
- E_i – Bindungsenergie eines Elektrons auf dem Energieniveau i ($i= X, Y, Z$)
- $E_{\text{Vak,P}}$ – Energieniveau im Vakuum über der Probe
- $E_{\text{Vak,A}}$ – Energieniveau im Vakuum des Analysators
- Φ_A – Austrittsarbeit für den Analysator

Die Wahrscheinlichkeit für einen Auger-Prozess ist für leichte Elemente annähernd gleich 1. Es entstehen nahezu keine Röntgenquanten. Mit zunehmender Ordnungszahl kehren sich die Wahrscheinlichkeiten der beiden Effekte um [Bri90, Gra85].

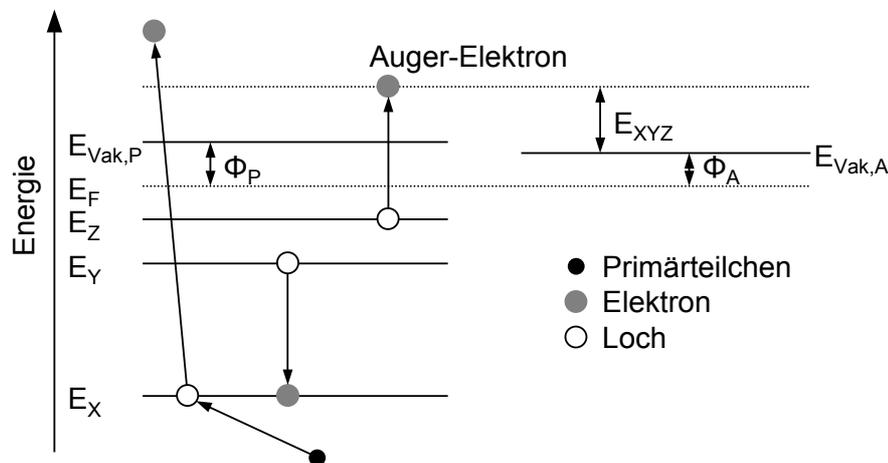


Abbildung 3.4: Schema des Auger-Effektes am Beispiel eines XYZ-Übergangs (E_{XYZ} - kinetische Energie des durch einen XYZ-Auger-Prozess emittierten Elektrons; E_X , E_Y , E_Z - Bindungsenergie eines Elektrons auf dem Energieniveau X, Y bzw. Z; E_F - Fermi-Energie; $E_{\text{Vak,A}}$, $E_{\text{Vak,P}}$ - Energieniveau im Vakuum des Analysators bzw. über der Probe; Φ_A , Φ_P - Austrittsarbeit für den Analysator bzw. die Probe).

Der beschriebene Vorgang eines strahlungsfreien Elektronenübergangs kann aufgrund der charakteristischen Energieniveaus jedes Elementes zur chemischen Analyse ausgenutzt werden. Stammen am Auger-Prozess beteiligte Elektronen aus dem Valenzband, wie beispielsweise bei KLL-Übergängen, können auch Informationen über den chemischen Bindungszustand der in der Probe enthaltenen Elemente gewonnen werden, da die Zustandsdichte des Valenzbandes mit dem Bindungszustand korreliert.

Das bei der Auger-Elektronenspektroskopie aufgenommene Sekundärelektronenspektrum enthält neben den Informationen zu den Auger-Elektronen auch Signale von Elektronen

anderer Herkunft. Im Energiebereich zwischen 0 und etwa 50 eV befindet sich das Maximum der Sekundärelektronen, die durch inelastische Stöße der Primärelektronen mit dem Festkörper entstanden. Bei dem Wert der Primärelektronenenergie wird ein scharfes Maximum registriert, das von den elastisch zurückgestreuten Primärelektronen stammt. Primärelektronen, die Energieverluste durch inelastische Wechselwirkungen mit dem Elektronengas erfahren und zu einer Plasmonenanregung führen, zeigen sich in mehreren Maxima bei Energiewerten unterhalb der Primärelektronenenergie. Die durch Auger-Prozesse entstandenen Sekundärelektronen zeigen eine kinetische Energie, die zwischen der von durch inelastische Stöße erzeugten Sekundärelektronen und der von elastisch zurückgestreuten Primärelektronen liegt. Die Signale der Auger-Elektronen treten auf einem die inelastisch gestreuten Elektronen beinhaltenden Untergrund hervor und können durch Differenzieren des Spektrums davon separiert werden.

Die Auger-Elektronenspektroskopie ist ein oberflächensensitives Analyseverfahren, dessen hohe Oberflächenempfindlichkeit sich aus der geringen inelastischen mittleren freien Weglänge von Auger-Elektronen von 0,3 bis 3 nm bei den typischen kinetischen Energien der Auger-Elektronen zwischen 50 und 1000 eV ergibt. Die laterale Auflösung des Verfahrens wird lediglich durch den Durchmesser des Primärelektronenstrahls begrenzt. Es lassen sich Elementkonzentrationen von weniger als 1 Atom-% nachweisen. Für eine quantitative Auswertung der Spektren müssen zur Eichung die Empfindlichkeitsfaktoren der einzelnen Elemente anhand von Standardproben mit bekannter chemischer Zusammensetzung bestimmt werden.

Durch gleichmäßiges Abtragen der Probenoberfläche mit Hilfe eines Ionenstrahls kann ein Tiefenprofil der Elementkonzentrationen oder eine dreidimensionale Elementverteilung ermittelt werden.

Für die AES-Untersuchungen wurde ein Gerät vom Typ Physical Electronics PHI 680 Scanning Auger Nanoprobe eingesetzt. Die Anregung erfolgte durch einen Elektronenstrahl mit einer Primärelektronenenergie von 10 keV. Als Detektor diente ein Zylinderspiegelanalysator. Für die quantitativen Analysen wurden polykristallines B_4C , h-BN sowie ein YBCO-Einkristall als Standards verwendet.

3.3.3 Röntgendiffraktometrie

Das Verfahren der Röntgendiffraktometrie (XRD) dient zur Identifizierung kristalliner Phasen, zur Bestimmung der entsprechenden Gitterparameter und bevorzugter Kristallitorientierungen sowie zur Abschätzung von Kristallitgrößen. Röntgenstrahlung wird an den Netzebenen von Kristallgittern gebeugt. Bei Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung können durch Interferenzen Beugungsmaxima beobachtet werden, wenn die Bragg-Gleichung (Gleichung 3.7) erfüllt ist. Aus der Winkelposition eines registrierten Röntgenreflexes kann über die Bragg-Gleichung der Gitterebenenabstand der zugehörigen Netzebene bestimmt werden.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Gleichung 3.7}$$

d_{hkl} – Gitterebenenabstand

θ – Goniometerwinkel

n – Ordnung

λ – Wellenlänge der Röntgenstrahlung

Die apparative Konstellation, Gitterfehler, Eigenspannungen und Kristallitgröße beeinflussen die Breite der Röntgenreflexe. Die Kristallitgröße wirkt sich umgekehrt proportional auf die Verbreiterung der Messsignale aus und kann aus der Halbwertsbreite der Reflexe nach der Debye-Scherrer-Formel (Gleichung 3.8) abgeschätzt werden [Glo71, Lan78].

$$D_m = \frac{K}{\beta \cos \theta} \quad \text{Gleichung 3.8}$$

D_m – mittlere Kristallitgröße senkrecht zur signalgebenden Netzebene

K – apparative Konstante

β – Halbwertsbreite des Reflexes

θ – Goniometerwinkel

Mit Hilfe eines rechnergesteuerten Zählrohrdiffraktometers vom Typ Seifert PAD II wurden Schicht-Substrat-Verbunde wie auch unbeschichtete Substrate in Bragg-Brentano-Geometrie

(θ - 2θ -Modus) bei rotierender Probe unter Verwendung von Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 0,154$ nm) analysiert (Messbereich: $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, Schrittweite: $0,1^\circ$; Messzeit je Schritt: 5 s).

3.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) besitzt im Vergleich zur Rasterelektronenmikroskopie ein erheblich höheres Auflösungsvermögen von etwa 0,2 nm und erlaubt den Nachweis kleinerer Kristallite als bei der Röntgendiffraktometrie. Als Probenmaterial werden dünne durchstrahlbare Folien verwendet, die im idealen Fall nicht dicker als 10 nm sein sollten. Aus den Untersuchungen können Informationen über die Morphologie und den strukturellen Aufbau, wie Gitterebenenabstände, Korngrößen, Texturen, Phasengrenzen und Gitterfehler abgeleitet werden. Durch die Streuung der hochenergetischen Elektronen an den Atomen der Probe entstehen charakteristische Beugungsmuster aus denen Gitterebenenabstände mittels der aus der Bragg-Gleichung (Gleichung 3.7) abgeleiteten Formel (Gleichung 3.9) berechnet werden.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda_e \cdot L_{\text{Kamera}}}{R_{\text{Beugungsring}}}$$

Gleichung 3.9

d_{hkl} – Gitterebenenabstand

λ_e – Wellenlänge der Elektronen

L_{Kamera} – Länge der Kamera

$R_{\text{Beugungsring}}$ – Radius des Beugungsringes

Die TEM-Untersuchungen wurden an einem hochauflösenden Gerät vom Typ Philips CM 30 im Beugungs-, Hellfeld- und Dunkelfeldmodus bei einer Primärelektronenenergie von 300 keV durchgeführt. Die durchstrahlbaren Proben wurden über eine mechanische Vorpräparation und einen anschließenden Ionenätzprozess entsprechend der bei Hilz [Hil92] ausführlich beschriebenen Vorgehensweise hergestellt.

3.3.5 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Die Grundlage der Infrarotspektroskopie ist die Möglichkeit, Atome mit Dipolmoment in Molekülen und Kristallgittern durch eine Anregung mit Strahlung des infraroten Spektralbereiches in Schwingungs- und Rotationszustände zu versetzen. Dabei wird Strahlung mit einer für die jeweilige Konfiguration charakteristischen Energie absorbiert. Die Infrarotspektroskopie kann daher zur Charakterisierung der Anordnung von Atomen und deren Bindungszustände in Molekülen und Kristallgittern eingesetzt werden.

Bei der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) wird die zu untersuchende Probe im Strahlengang eines durchstimmbaren Zweistrahlinterferometers mit einem kontinuierlichen Infrarotspektrum durchstrahlt. Die Probe absorbiert dabei Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen in charakteristischer Art und Weise. Über das Durchstimmen der Gangunterschiede zwischen den Interferometerteilstrahlen erhält man ein Interferogramm, aus dem durch Fourier-Transformation das Transmissionsspektrum der untersuchten Probe berechnet wird.

Als Transmission wird das Verhältnis aus der Intensität der Strahlung nach der Wechselwirkung mit einer Probe und der Ausgangsintensität definiert (Gleichung 3.10). Die Strahlungsintensität nach der Wechselwirkung mit einer Probe fällt exponentiell mit zunehmender Dicke der Probe entsprechend dem Lambert-Beerschen-Gesetz (Gleichung 3.11). Über die Gleichungen 3.6 und 3.7 wird der Zusammenhang zwischen Transmissionswert und der Extinktion abgeleitet (Gleichung 3.12).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Gleichung 3.10}$$

$$I = I_0 \cdot e^{-a \cdot d} = I_0 e^{-A} \quad \text{Gleichung 3.11}$$

$$A = -\ln \frac{I}{I_0} = -\ln T \quad \text{Gleichung 3.12}$$

T – Transmission

I – Intensität nach Wechselwirkung mit der Probe

I_0 – Ausgangsintensität

a – Extinktionskoeffizient

d – Schichtdicke (bzw. Wechselwirkungsstrecke in der Probe)

A – Extinktion

Die Infrarotspektroskopie ist die am häufigsten angewendete Methode zur Phasenidentifikation und zur Quantifizierung von Phasengehalten bei Bornitrid-Proben, da für sp^2 - und sp^3 -gebundene BN-Strukturen charakteristische Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich mit gut voneinander getrennten Positionen auftreten.

Hexagonales Bornitrid wie auch sp^2 -gebundene Konfigurationen in amorphen Phasen können anhand zweier typischer Absorptionsbanden, verursacht durch B-N-Biegeschwingungen und B-N-Streckschwingungen, erkannt werden. Die Biegeschwingungsbande tritt im Wellenzahlbereich zwischen 600 und 900 cm^{-1} mit einem Absorptionsmaximum bei 783 cm^{-1} auf und wird durch Schwingungsanregung senkrecht zu den hexagonalen Basalebene hervorgerufen [Gei66]. Streckschwingungen von B-N-Bindungen werden durch höherenergetische Strahlung im Bereich von 1300 bis 1600 cm^{-1} angeregt. Das Maximum der zugehörigen Absorptionsbande liegt bei 1367 cm^{-1} und wird durch Schwingungen kompletter hexagonaler B_3N_3 -Ringe verursacht [Gei66]. Zweifache Phononenanregung, Streck-schwingungen innerhalb von B-N-Kettenkonfigurationen sowie ein Bor-Überschuss können zu einer asymmetrischen Verbreiterung der Streckschwingungsbande in Richtung größerer Wellenzahlen führen [Gei66, Kuh95, Wid97].

Der Nachweis von kubischem Bornitrid erfolgt über die transversal optische Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1065 cm^{-1} [Gie67]. Diese sogenannte Reststrahlenbande wird durch Phononenanregung im partiell ionisch gebundenen c-BN-Kristallgitter hervorgerufen und kann somit bei ausschließlich naheordneten BN-Phasen mit sp^3 -Bindungsanteil nicht beobachtet werden. Verunreinigungen wie Sauerstoff und Kohlenstoff können zu Fehleinschätzungen beim Nachweis von c-BN führen, da Absorptionsbanden von B_4C und der Si-O-Bindung im Bereich der c-BN- Reststrahlenbande zu finden sind [Hau02b]. Abhilfe schaffen chemische Analysen zum Ausschluss fremder Elemente sowie Bestätigungen für das Vorhandensein von kubischer Phase durch andere Analyseverfahren, wie Röntgendiffraktometrie, Elektronenenergieverlustspektroskopie oder Transmissions-elektronenmikroskopie.

Zur Quantifizierung der Phasenzusammensetzung wird im allgemeinen die c-BN-Reststrahlenbande und die B-N-Streckschwingungsbande verwendet. Es werden für diese Banden ähnliche Absorptionskoeffizienten angenommen, so dass der Gehalt der kubischen Phase entsprechend Gleichung 3.13 abgeschätzt werden kann.

$$C_{c\text{-BN}} = \frac{I_{c\text{-BN}}}{I_{c\text{-BN}} + I_{h\text{-BN}}}$$

Gleichung 3.13

$C_{c\text{-BN}}$ – c-BN-Gehalt

$I_{c\text{-BN}}$ – Intensität der c-BN-Reststrahlenbande

$I_{h\text{-BN}}$ – Intensität der B-N-Streckschwingungsbande

Dabei sollte aufgrund der unterschiedlichen Bandenformen, bei der Auswertung der FTIR-Spektren die Signalfläche statt der Signalhöhe als Maß für die Intensität verwendet werden.

Mittels eines FTIR-Spektrometers vom Typ Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System wurden Infrarotspektren im Wellenzahlbereich von 400 bis 10000 cm^{-1} aufgenommen. Der Detektor wie auch die Probenkammer wurden ausgiebig mit Stickstoff gespült, um Absorptionen durch Wasser und Kohlendioxid aus der Umgebungsatmosphäre zu verringern. Beschichtungen auf Silizium-Substraten konnten im Transmissionsmodus analysiert werden, da Silizium im infraroten Spektralbereich ausreichend transparent ist. Bei diesen Transmissionsmessungen enthält jedoch das Spektrum neben den Informationen der Schicht auch Absorptionssignale des Substrates, die über Referenzmessungen am unbeschichteten Substrat entfernt wurden. Beschichtungen auf Hartmetall wurden im Reflektionsmodus bei einem Einfallswinkel von 16° analysiert.

3.3.6 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Elektronen erfahren durch Wechselwirkung mit einem Festkörper charakteristische Energieverluste durch Anregung von Plasmonen, die Aufschluss über Bindungszustände geben. Als Plasmonen bezeichnet man die kollektiven longitudinalen Eigenschwingungen des Elektronengases eines Festkörpers. Die infolge einer Plasmonenanregung inelastisch gestreuten Primärelektronen zeigen typische Energieverluste im Bereich von 5 bis 35 eV. Man unterscheidet Volumen- und Oberflächenplasmonen. Letztere weisen keine Schwingungskomponente senkrecht zur Oberfläche auf. Die Energie der Oberflächenplasmonen liegt unter der von Volumenplasmonen und kann nach Ritchie [Rit57] entsprechend Gleichung 3.14 berechnet werden. Die Dielektrizitätskonstante nimmt

bei einer zusätzlichen Oberflächenbelegung der Probe Werte größer eins an. Kann die Adsorbatschicht vernachlässigt werden, wird die Dielektrizitätskonstante annähernd eins.

$$E_{\text{Plasmon,O}} = \frac{1}{\sqrt{1+\varepsilon}} E_{\text{Plasmon,V}}$$

Gleichung 3.14

$E_{\text{Plasmon,O}}$ – Energie eines Oberflächenplasmons

$E_{\text{Plasmon,V}}$ – Energie eines Volumenplasmons

ε – Dielektrizitätskonstante

Das Verfahren der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) eignet sich zur Untersuchung der Bindungskonfiguration in Bornitrid-Proben, da sp^2 -gebundenes Bornitrid und kubisches Bornitrid sich deutlich in ihren Plasmonenenergien unterscheiden. So zeigen sp^2 -konfigurierte Phasen infolge der σ - π -Plasmonenanregung Energieverluste zwischen 25 und 26 eV. Zusätzlich werden hier Energieverluste im Bereich von 8 bis 10 eV durch Anregung des π - π^* -Übergangs beobachtet, die im sp^3 -hybridisierten Bornitrid naturgemäß nicht auftreten. Kubisches Bornitrid zeigt aufgrund seiner höheren Elektronendichte größere Plasmonenenergien mit Werten zwischen 28 und 32 eV als sp^2 -gebundenes Bornitrid [Ili99, McK90, Oec01, Paf90, Ulr96b, Wid98].

Es wurden EELS-Untersuchungen in Reflektionsgeometrie an einer Auger-Rastermikrosonde vom Typ Nanoprobe PHI 680 durchgeführt. Durch die Verwendung von Primärelektronenenergien im Bereich zwischen 250 und 2500 eV wurde die Informationstiefe variiert.

3.3.7 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Morphologie, der Oberflächenbeschaffenheit und des Versagensverhaltens von Schichten wurde Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. An einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ Jeol JSM 840 wurden die Oberflächen und Bruchflächen der zu untersuchenden Proben mit einem fokussierten Elektronenstrahl (20-50 nm Durchmesser) abgetastet und Sekundärelektronenaufnahmen erfasst. Elektrisch isolierende Proben wurden vor der Analyse mit einer wenige Nanometer dicken Gold-Schicht beschichtet, um Aufladungseffekte zu vermeiden.

3.4 Untersuchung von Schichteigenschaften und -verhalten

3.4.1 Schichtdickenbestimmung

Die genaue Kenntnis der Schichtdicke ist eine wesentliche Voraussetzung zur Charakterisierung des Beschichtungsprozesses durch den Teilchenfluss der Neutralteilchen (Kapitel 3.2) und der Eigenschaften der Schicht über ihren Eigenspannungszustand (Kapitel 3.4.2). In Abhängigkeit von den Schichteigenschaften und der Schichtdicke wurden verschiedene Verfahren zur Schichtdickenbestimmung angewendet, die im folgenden näher beschrieben werden.

Ellipsometrie

Für Schichten mit Dicken bis etwa 200 nm wurde Ellipsometrie in Reflektionsgeometrie zur Schichtdickenbestimmung eingesetzt.

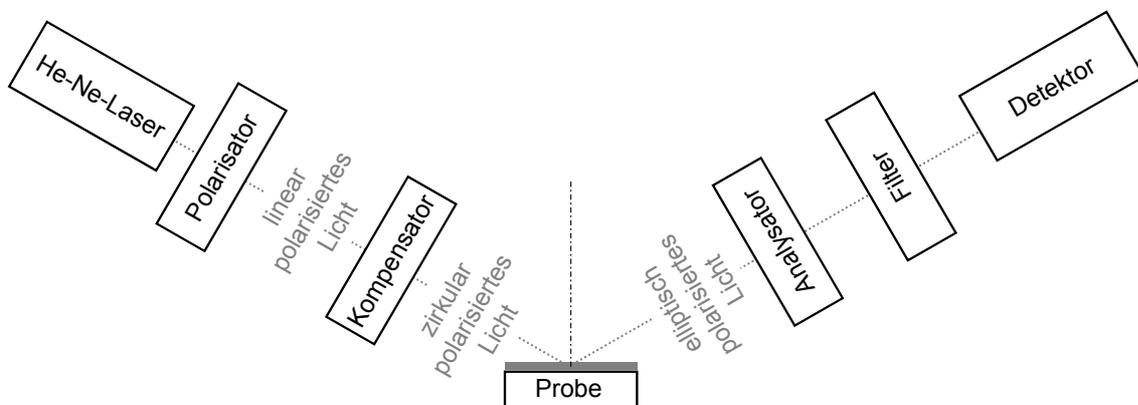


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers sowie der sich beim Durchlaufen ändernde Polarisationszustand des Messstrahles.

In Abbildung 3.5 ist der Aufbau eines Ellipsometers schematisch dargestellt. Unter einem definiertem Winkel trifft zirkular polarisiertes Licht auf die Probe. Durch die verschiedenen Reflektionskoeffizienten für senkrecht und parallel zur Oberfläche polarisiertes Licht kommt es zu einer elliptischen Polarisierung des reflektierten Lichtes, das durch die Phasendifferenz und das Amplitudenverhältnis seiner Komponenten charakterisiert wird. Aus der Änderung

des Polarisationszustandes des Lichtes kann über ein Schichtmodell die Dicke, der Extinktionskoeffizient und der Brechungsindex der Schicht abgeleitet werden.

Für die Ellipsometermessungen wurde ein Gerät der Firma Riss vom Typ ELX-02C eingesetzt. Als Lichtquelle diente ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm. Die Proben wurden unter einem Einfallswinkel von 70° bestrahlt. Durch Referenzmessungen wurden die Polarisations-eigenschaften sowie die Extinktion des unbeschichteten Substrates als Eingangsdaten für das Schichtmodell ermittelt.

Profilometrie

Oberflächenprofilometrie wurde zur Schichtdickenbestimmung und zur Ermittlung der Durchbiegung von unbeschichteten und beschichteten Silizium-Substraten bei der Eigenspannungsbestimmung (Kapitel 3.4.2) angewendet. Das Verfahren eignet sich zur Messung von Schichtdicken ab etwa 50 nm bis zu mehreren Mikrometern. Dazu wird an einem freiliegenden Übergang zwischen Schicht- und Substratoberfläche, der durch eine teilweise Abdeckung der Substrate vor der Beschichtung mit einer Stahlschneide oder Kaptonklebeband entsteht und auch an partiell delaminierten Proben zu finden ist, die Höhe dieser Stufe durch Abtastung des Profils entlang einer Messstrecke bestimmt. Die Profilometermessungen wurden an einem Gerät der Firma KLA vom Typ Tencor P-10 mit einer Abtastgeschwindigkeit von $50 \mu\text{m s}^{-1}$ und einer Abtastfrequenz von 100 Hz durchgeführt.

Kalottenschleifverfahren

Zur Schichtdickenbestimmung für Schichten mit Dicken über 1 μm wurde das Kalottenschleifverfahren entsprechend [DIN93a] angewendet. Dabei wurde eine zuvor mit einem Schleifmittel (Diamantpaste, Körnung 0,25 μm) bestrichene Stahlkugel (Durchmesser 30 mm) auf die eingespannte Probe gesetzt und mit Hilfe eines Schleifgerätes (Firma LSRH, Typ Calotest) in Rotation versetzt. Die Schicht wurde an der Berührungsfläche unter dem Einfluss des Eigengewichtes der Kugel solange abgetragen, bis das Substrat zum Vorschein kam.

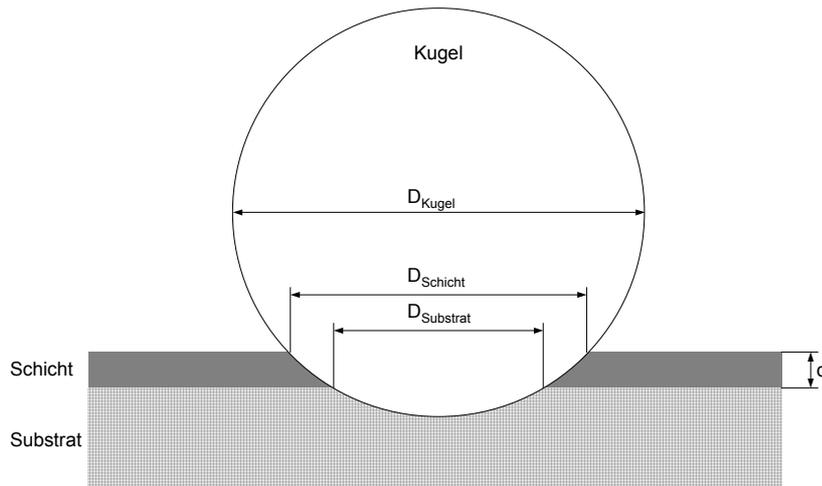


Abbildung 3.6: Prinzip der Schichtdickenbestimmung durch das Kalottenschleifverfahren mit den benötigten Messgrößen (Schichtdicke d , Durchmesser der Kugel D_{Kugel} , Durchmesser des Kalottenschliffes auf der Probenoberfläche D_{Schicht} , Durchmesser des Kalottenschliffes am Übergang Substrat-Schicht D_{Substrat}).

Unter dem Lichtmikroskop wurden anschließend bei 100-facher Vergrößerung der Durchmesser der eingeriebenen Kugelkalotte an der Oberfläche der Schicht und der Durchmesser der Kugelkalotte am Übergang zwischen Substrat und Schicht ausgemessen (Abbildung 3.6). Die Schichtdicke wurde entsprechend den geometrischen Verhältnissen nach Gleichung 3.15 berechnet.

$$d = \frac{1}{2} \left(\sqrt{D_{\text{Kugel}}^2 - D_{\text{Substrat}}^2} - \sqrt{D_{\text{Kugel}}^2 - D_{\text{Schicht}}^2} \right)$$

Gleichung 3.15

d – Schichtdicke

D_{Kugel} – Durchmesser der Kugel

D_{Substrat} – Durchmesser des Kalottenschliffes am Übergang Substrat-Schicht

D_{Schicht} – Durchmesser des Kalottenschliffes auf der Probenoberfläche

3.4.2 Eigenspannungsbestimmung

Eigenspannungen dünner Schichten können im wesentlichen auf ein unterschiedliches thermisches Ausdehnungsverhalten von Substrat und Schicht sowie auf Prozesse während der Abscheidung zurückgeführt werden. Im allgemeinen weisen dünne Schichten einen biaxialen

Eigenspannungszustand entlang der Hauptrichtungen in der Substratebene auf. Senkrecht zu der Substratebene, d. h. in ihrer Wachstumsrichtung, sind dünne Schichten spannungsfrei. Die Eigenspannungen in Schichten führen bei einer ausreichend geringen Dicke des Substrates zu einer messbaren Durchbiegung des Schicht-Substrat-Verbundes, die zu einer Eigenspannungsbestimmung benutzt werden kann. In Abbildung 3.7 sind die hierfür benötigten Parameter veranschaulicht.

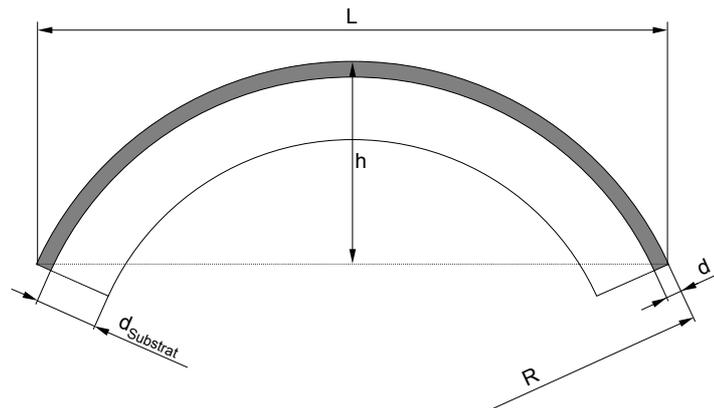


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der zur Eigenspannungsbestimmung über Substratdurchbiegung relevanten Messgrößen am Beispiel einer Schicht mit Druckeigenspannungen, wobei d die Schichtdicke, d_{Substrat} die Dicke des Substrates, h die Durchbiegehöhe, L die Messlänge und R den Krümmungsradius des Schicht-Substrat-Verbundes symbolisieren.

Der Krümmungsradius des Schicht-Substrat-Verbundes ergibt sich aus der Messlänge und der Durchbiegehöhe nach der Jaccodine-Beziehung [Jac66] bei hinreichend kleiner Durchbiegehöhe gegenüber der Messlänge (Gleichung 3.16). Über die Stoney-Formel [Sto09] kann unter Verwendung von Gleichung 3.16 die Eigenspannung berechnet werden (Gleichung 3.17).

$$R = \frac{L}{4} \left(\frac{L}{2h} + \frac{2h}{L} \right) \approx \frac{L^2}{8h}$$

Gleichung 3.16

$$\sigma = \frac{E_{\text{Substrat}}}{1 - \nu_{\text{Substrat}}} \cdot \frac{d_{\text{Substrat}}^2}{6 \cdot d \cdot R} \approx \frac{E_{\text{Substrat}}}{1 - \nu_{\text{Substrat}}} \cdot \frac{4 \cdot d_{\text{Substrat}}^2 \cdot h}{3 \cdot d \cdot L^2}$$

Gleichung 3.17

R – Krümmungsradius des Schicht-Substrat-Verbundes

- L – Messlänge
- h – Durchbiegehöhe
- σ – Eigenspannung der Schicht
- E_{Substrat} – Elastizitätsmodul des Substrates
- ν_{Substrat} – Querkontraktionszahl des Substrates
- d_{Substrat} – Dicke des Substrates
- d – Schichtdicke

Für die Eigenspannungsbestimmung wurden einkristalline (100)-orientierten Silizium-Substrate mit einem Elastizitätsmodul von 192 GPa, einer Querkontraktionszahl von 0,45 und einer Dicke von 375 μm verwendet. Die Messlänge wurde auf 11 mm festgesetzt. Die Durchbiegehöhe der Substrate wurde vor und nach der Beschichtung an einem Profilometer vom Typ KLA Tencor P-10 bei einer Abtastgeschwindigkeit von 400 $\mu\text{m s}^{-1}$ und einer Abtastfrequenz von 100 Hz gemessen. Über die Abtastung der unbeschichteten Substrate wurde die Abweichung von der idealen Form berücksichtigt.

3.4.3 Messung von Härte und Elastizitätsmodul

Als Härte eines Materials wird der mechanische Widerstand bezeichnet, der dem Eindringen eines anderen Körpers mit geringerer Verformungsfähigkeit entgegengesetzt wird. Die Bestimmung von Härte und reduziertem E-Modul wurde an einem Gerät der Firma H. Fischer vom Typ Fischerscope H-100 HC unter Verwendung eines Vickers-Eindringkörpers durchgeführt. Hierzu wurden während des Be- und Entlastungsvorgangs die Eindringtiefen des Vickers-Diamanten in Abhängigkeit von der Prüfkraft ermittelt [Fis95]. Es wurden fünf Einzelmessungen je Probe mit einer maximalen Prüfkraft von 15 mN durchgeführt. Die Be- und Entlastung erfolgten in jeweils 30 Schritten bei einer Haltezeit von 0,5 s pro Schritt.

In Abbildung 3.8 sind der Verlauf der Kraft-Eindringtiefen-Kurven für den Be- und Entlastungsvorgang sowie die zur Bestimmung der plastischen Eindringtiefe angewendete Tangentenkonstruktion schematisch dargestellt.

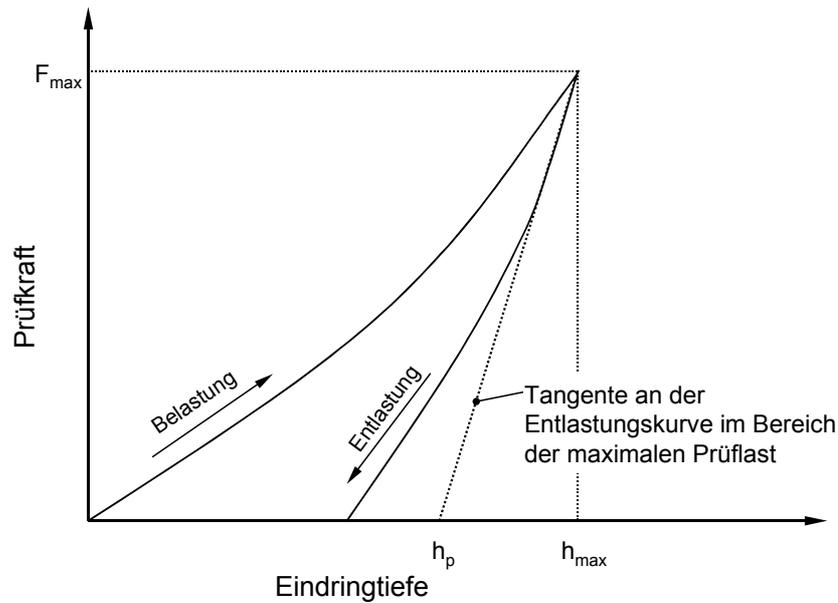


Abbildung 3.8: Schematischer Verlauf einer Kraft-Eindringtiefen-Kurve bei der Mikrohärtmessung und die zur Bestimmung von plastischer Härte und reduziertem E-Modul angewandte Tangentenkonstruktion und verwendeten Größen, wobei h_p die plastische Eindringtiefe, h_{\max} die maximale Eindringtiefe und F_{\max} die maximale Prüfkraft bezeichnen.

Über die plastische Eindringtiefe (Gleichung 3.18) kann die plastische Härte wie auch der reduzierte E-Modul anhand der für Vickers-Eindringkörper gültigen Gleichungen 3.19 und 3.20 berechnet werden [DIN97]. Zwischen plastischer Härte und Vickers-Härte wurde ein linearer Zusammenhang nachgewiesen, so dass nach einer Kalibrierung bei der Auswertung von Last-Eindringtiefen-Kurven eine Umrechnung erfolgen kann [Beh93, Hee96].

$$h_p = h_{\max} - F_{\max} \frac{dh}{dF} \quad \text{Gleichung 3.18}$$

$$H_p = 0,0378 \frac{F_{\max}}{h_p^2} \quad \text{Gleichung 3.19}$$

$$E^* = \frac{E}{1-\nu^2} = \frac{0,179 \cdot F_{\max}}{h_p \cdot (h_{\max} - h_p)} \quad \text{Gleichung 3.20}$$

h_p – plastische Eindringtiefe

h_{\max} – maximale Eindringtiefe

- F_{\max} – maximale Prüfkraft
- h – Eindringtiefe
- F – Prüfkraft
- H_p – plastische Härte
- E^* – reduzierter E-Modul
- E – E-Modul
- ν – Querkontraktionszahl

Bei der Härtemessung an Schichten-Substrat-Verbunden sollte die maximale Eindringtiefe 10 % der Schichtdicke nicht überschreiten, um einen Einfluss der Substrateigenschaften zu vermeiden. Daher wurde zur Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls von Schichten mit Dicken unter 1 μm Systeme vom Typ CSIRO UMIS2000 und Hysitron Triboscope zur Nanoindentierung verwendet, die Prüfkraft von 0,5 bis 20 mN ermöglichten. Ist die Prüfkraft und damit die Eindringtiefe zu gering, treten Messfehler durch Oberflächeneffekte und Abweichungen vom idealen Zustand des Eindringkörpers auf. Um diese Effekte zu minimieren, wurden für die verwendeten Berkovich-Prüfkörper eine Spitzenkorrektur durch Messungen an Saphir und Quarzglas durchgeführt.

3.4.4 Dichtebestimmung durch Röntgenreflektivitätsmessung

Die Bestimmung der Röntgenreflektivität ist ein zerstörungsfreies Verfahren zur Charakterisierung von dünnen Schichten mit Dicken kleiner als 200 nm bezüglich ihrer Dichte, Dicke und Grenzflächenrauheiten. Die Grundlage des Verfahrens ist ein Brechungsindex mit Werten geringfügig kleiner als eins, den Festkörper im Bereich der Wellenlänge von Röntgenstrahlung aufweisen, so dass unterhalb eines bestimmten Einfallswinkels Totalreflektion auftritt. Oberhalb dieses kritischen Winkels für Totalreflektion wird die Röntgenstrahlung an Grenzflächen zwischen Medien unterschiedlicher Dichte nur teilweise reflektiert. Es treten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel durch die Gangunterschiede von Strahlen, die an verschiedenen Grenzflächen reflektiert werden, Interferenzen auf. Eine aufgenommene Intensitätsverteilung wird anhand eines Schichtmodells durch Simulationen ausgewertet. Die Schichtmodelle basieren auf einer analytischen Beschreibung des komplexen Brechungsindex für Röntgenstrahlung (Gleichung 3.21) und der von Parrat formulierten Formel zur Berechnung des Reflektionskoeffizienten in

Abhängigkeit vom Einfallswinkel [Par54]. Schichtdicke, Dichte, Grenzflächenrauheit und der Brechungsindex dienen als Anpassungsparameter im Schichtmodell. Dabei beeinflusst die Dichte und die chemische Zusammensetzung den kritischen Winkel für Totalreflektion, die Schichtdicke die Abstände der Interferenzmaxima und die Grenzflächenrauheit den Intensitätsabfall im Röntgenreflektogramm.

$$\tilde{n} = 1 - \frac{r_e \cdot \lambda^2 \cdot N_A \cdot \rho_e \cdot (Z + \Delta f)}{2 \cdot \pi \cdot A} - i \cdot \frac{\lambda \cdot \mu}{4 \cdot \pi}$$

Gleichung 3.21

- \tilde{n} – komplexer Brechungsindex für Röntgenstrahlung
- r_e – Elektronenradius
- λ – Wellenlänge der Röntgenstrahlung
- N_A – Avogadrokonstante
- ρ_e – Elektronendichte
- Z – Ordnungszahl
- Δf – anomaler Streufaktor
- A – Massenzahl
- μ – linearer Absorptionskoeffizient

Die Messung der Röntgenreflektivität als Funktion des Einfallswinkels wurde in Bragg-Brentano-Geometrie mittels eines rechnergesteuerten Zählrohrdiffraktometers vom Typ Seifert XRD 3003 HR durchgeführt (Cu-K α -Strahlung, Messbereich: $0,1^\circ \leq 2\theta \leq 8^\circ$, Schrittweite: $0,005^\circ$; Messzeit je Schritt: 10 s).

3.4.5 Charakterisierung der Oberflächentopografie

Mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) ist es möglich, Oberflächentopografien mit einer bis nahezu atomaren Auflösung abzubilden. Dabei tastet eine feine Sondenspitze, die sich an der Unterseite einer Blattfeder (Cantilever) befindet, zeilenweise die Probenoberfläche ab. Die zwischen Probe und Sondenspitze auftretende Kraft wird gemessen. Im sogenannten Kontaktmodus wirken abstoßende Kräfte im Bereich von 10^{-8} N auf die Sondenspitze und führen zu einer Verbiegung des Cantilevers. Dies wird über einen Laserstrahl registriert und von einer Photodiode detektiert. Die Änderung des Strahlenganges spricht einen Rückkopplungs-

mechanismus an, der über ein piezoelektrisches Stellelement die Probenhöhe regelt. Die anliegende Steuerspannung wird dann in ein Oberflächenprofil umgewandelt. Die Aufnahme von Oberflächenprofilen und die Bestimmung von Rauheitskennwerten erfolgten an einem Gerät vom Typ Dimension 3100.

3.4.6 Bestimmung der kritischen Last des Versagens

Zur Charakterisierung der Haftfestigkeit und des Versagensmechanismus des Schicht-Substrat-Verbundes wurde ein Ritztest in Anlehnung an [DIN93b] mittels eines Scratchtesters vom Typ CSEM Revetest durchgeführt. Hierzu wird der Prüfkörper (Rockwelldiamant: 120° Spitzenöffnungswinkel, 0,2 mm Spitzenradius) bei einer gleichmäßigen Laststeigerung von 100 N min⁻¹ und einem konstanten Vorschub von 4,7 mm min⁻¹) auf der Probe bewegt. Das Schichtversagen kann anhand der akustischen Signale über einen piezoelektrischen Sensor registriert werden. Eine optische Auswertung der erzeugten Ritzspuren (3 Stück je Probe) unter dem Lichtmikroskop erlaubt qualitative Aussagen über die Versagensart und eine quantitative Bewertungen mittels der kritischen Last des Versagens L_C . Ein kohäsives Versagensverhalten ist an Ausbrüchen innerhalb der Schicht erkennbar. Bei adhäsivem Versagen zeigen sich Abplatzungen entlang der Grenzfläche zwischen Schicht- und Substratmaterial. Als kritische Last des Versagens wird diejenige Last bezeichnet, bei der die erste Schädigung des Schicht-Substrat-Verbundes auftritt. Die kritische Last des Versagens wird durch verschiedene Parameter, wie Prüfbedingungen, Schichtdicke, Rauheit und mechanische Eigenschaften des Schicht-Substrat-Verbundes beeinflusst und kann daher nicht als universale Kenngröße, sondern nur bei identischen Prüfbedingungen als Vergleichswert zwischen ähnlichen Schichtsystemen oder innerhalb einer Messreihe dienen.

4. Ergebnisse

4.1 Bornitrid-Abscheidung

4.1.1 Bornitrid-Abscheidung im Stickstoff-Plasma

In der PVD-Beschichtungsanlage wurden mittels HF-Magnetronzerstäuben im reaktiven Modus in reiner Stickstoff-Atmosphäre Bornitrid-Schichten auf Silizium-Substraten abgeschieden. Dabei wurde ein Target aus hexagonalem Bornitrid verwendet, das bei einer HF-Leistung von 300 W und einem Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa betrieben wurde. In den folgenden Abschnitten werden die Resultate aus der Charakterisierung des Abscheidungsprozesses sowie der Schichten dargestellt.

4.1.1.1 Charakterisierung des Beschichtungsprozesses

Durch Messungen mit einem Faraday-Becher wurde der Einfluss unterschiedlicher Abscheidungsparameter auf Ionenstromdichte und Plasmapotential beim Magnetronzerstäuben in reinem Stickstoff ermittelt. Abbildung 4.1 zeigt die Abhängigkeit der Ionenstromdichte sowie des Plasmapotentials vom Stickstoff-Druck, wobei die Targetleistung von 300 W und die Substratvorspannung von 0 V konstant blieben.

Die Ionenstromdichte zeigt bei einem Druck von 0,1 Pa ein Maximum mit $0,95 \text{ mA cm}^{-2}$. Das Plasmapotential sinkt mit steigendem Druck von 86 V bei 0,05 Pa auf 36 V bei 0,3 Pa und bleibt darüber bis zu einem Druck von 0,58 Pa nahezu konstant. Durch die hohe Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zu den übrigen Spezies des Plasmas wird ein Großteil der über das Target eingekoppelten elektrischen Energie von den Elektronen aufgenommen. Sie geben ihre kinetische Energie teilweise durch Stöße an die Atome und Ionen des Plasmas ab. Mit steigendem Druck erhöht sich die Anzahl dieser Wechselwirkungen im Plasma. Dadurch sinkt mit zunehmendem Arbeitsgasdruck die Energie der Elektronen und damit auch die Elektronentemperatur. Das Plasmapotential wird durch die Elektronentemperatur bestimmt und sinkt somit ebenfalls bei steigendem Arbeitsgasdruck. Die Ionenstromdichte ist proportional zur Plasmadichte und zur Wurzel aus der Elektronentemperatur (Gleichung 2.7). Mit zunehmendem Druck sinkt die Elektronentemperatur und

steigt die Ladungsträgerdichte an, da die Elektronen durch Stoßprozesse ihre Energie abgeben und neue Ladungsträgerpaare entstehen. Diese beiden gegenläufigen Effekte führen zur Ausbildung des beobachteten Maximums der Ionenstromdichte.

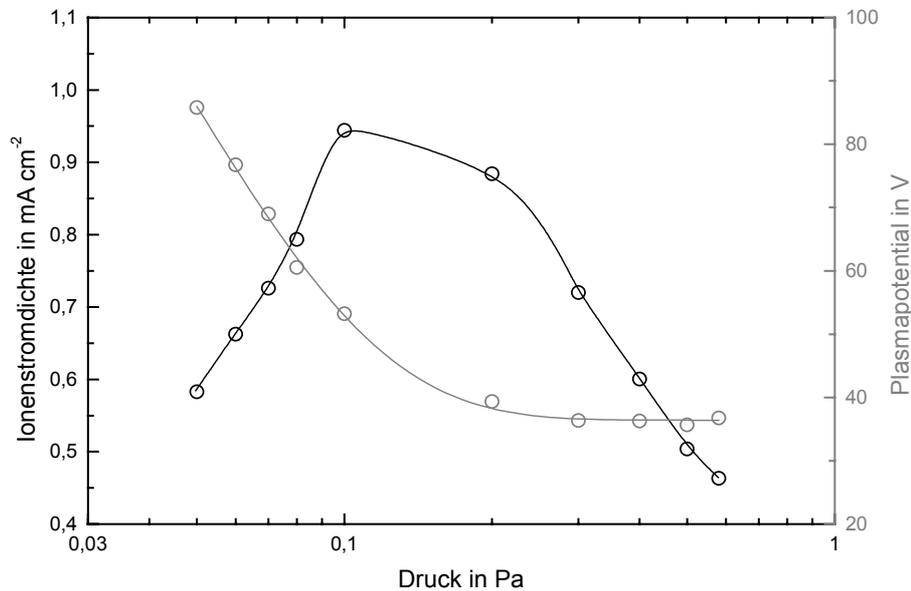


Abbildung 4.1: Abhängigkeit der Ionenstromdichte und des Plasmapotentials vom Arbeitsgasdruck (100 % N₂, P_{HF-Target} = 300 W, U_{HF-Substrat} = 0 V).

Der Einfluss der HF-Targetleistung auf Ionenstromdichte und Plasmapotential wurde bei einem Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa und geerdeter Substratelektrode für Leistungen zwischen 50 und 400 W untersucht und ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Es zeigt sich mit steigender Leistung eine Zunahme der Ionenstromdichte von 0,16 mA cm⁻² auf 0,58 mA cm⁻² und eine Zunahme des Plasmapotentials von 33 auf 38 V. Diese Effekte werden auf die Erhöhung der Elektronentemperatur wie auch der Ladungsträgerdichte mit steigender Targetleistung zurückgeführt.

Der Einfluss der HF-Substratvorspannung auf die Abscheiderate bei einer HF-Targetleistung von 300 W und einem Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa wurde bestimmt (Abbildung 4.3). Die Abscheiderate bei einer Substratvorspannung von 0 V beträgt etwa 9,5 nm min⁻¹ und ändert sich bis zu einer Substratvorspannung von -120 V nur geringfügig. Bei einer Substratvorspannung über -120 V nimmt mit steigender Ionenenergie die Abscheiderate aufgrund von Rückzerstäubungsvorgängen ab. Übersteigt die Substratvorspannung -370 V treten auf dem Substrat mehr Rückzerstäubungsprozesse auf als schichtbildende Teilchen kondensieren, so dass kein Schichtwachstum mehr beobachtet werden kann.

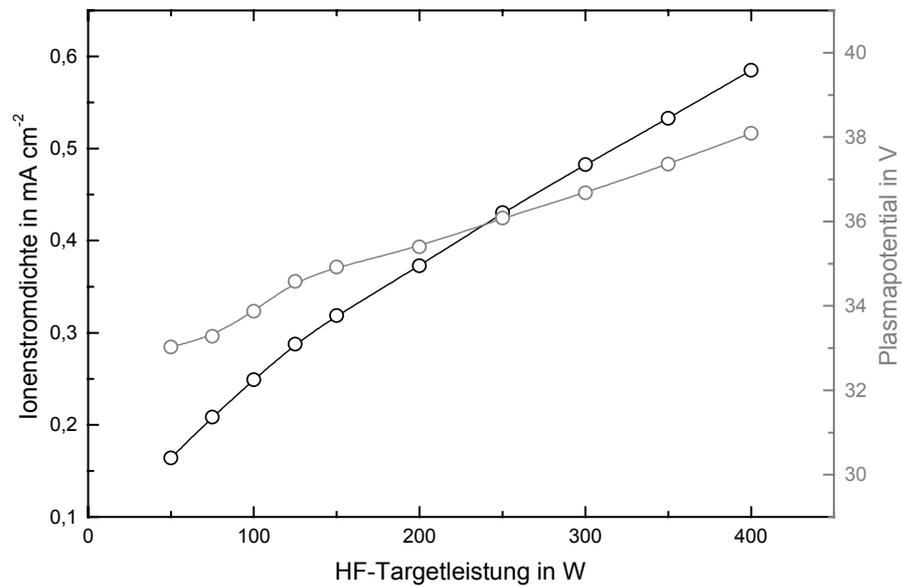


Abbildung 4.2: Ionenstromdichte und Plasmapotential in Abhängigkeit von der am h-BN-Target angelegten Leistung (100 % N₂, p = 0,5 Pa, U_{HF-Substrat} = 0 V).

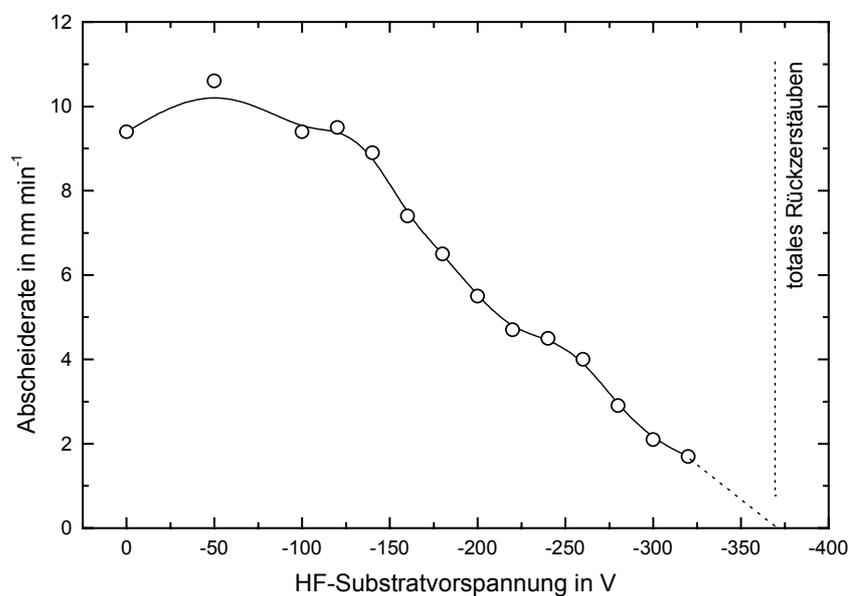


Abbildung 4.3: Abscheiderate für Bornitrid-Schichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung (100 % N₂, p = 0,5 Pa, P_{HF-Target} = 300 W).

4.1.1.2 Aufbau und Eigenschaften der Schichten

Die charakterisierten Bornitrid-Schichten weisen eine Dicke von etwa 100 nm auf. Die Schichten wurden mittels FTIR-Spektroskopie zur Bestimmung ihrer Bindungskonfiguration untersucht. In Abbildung 4.4 sind Infrarotspektren von Schichten, die bei Substratvorspannungen zwischen 0 und -340 V abgeschieden wurden, dargestellt.

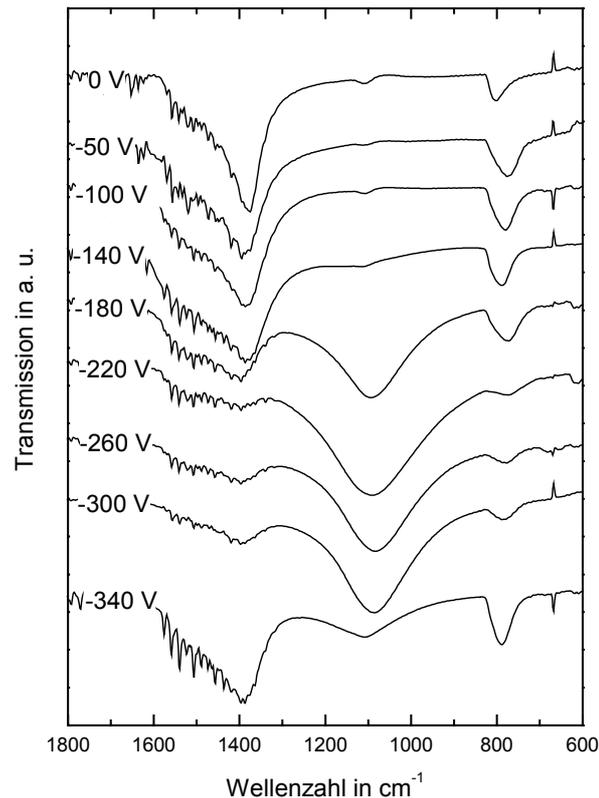


Abbildung 4.4: FTIR-Spektren für verschiedene Bornitrid-Schichten, die bei HF-Substratvorspannungen zwischen 0 und -340 V abgeschieden wurden (100 % N_2 , $p = 0,5$ Pa, $P_{\text{HF-Target}} = 300$ W).

Alle Proben zeigen Banden im Wellenzahlbereich zwischen 700 und 850 cm^{-1} mit Absorptionsmaxima bei Wellenzahlen zwischen 770 und 800 cm^{-1} . Diese Signale sind B-N-B-Biegeschwingungen zuzuordnen. Außerdem wird für jede Probe eine Bande im Wellenzahlbereich zwischen 1250 und 1600 cm^{-1} mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 1380 cm^{-1} beobachtet, die durch Streckschwingungen von B-N-Bindungen hervorgerufen wird. Die beiden beschriebenen Signale weisen auf sp^2 -gebundene Konfigurationen in allen untersuchten Proben hin. Schichten, die unter Einwirkung einer Substratvorspannung von -140 V und mehr hergestellt wurden, zeigen ein zusätzliches Signal bei Wellenzahlen um

1100 cm^{-1} , das der c-BN-Reststrahlenbande zuzuordnen ist und das Vorhandensein von c-BN-Kristalliten anzeigt. Die maximale Intensität der Reststrahlenbande wird für Substratvorspannungen zwischen -220 und -300 V detektiert.

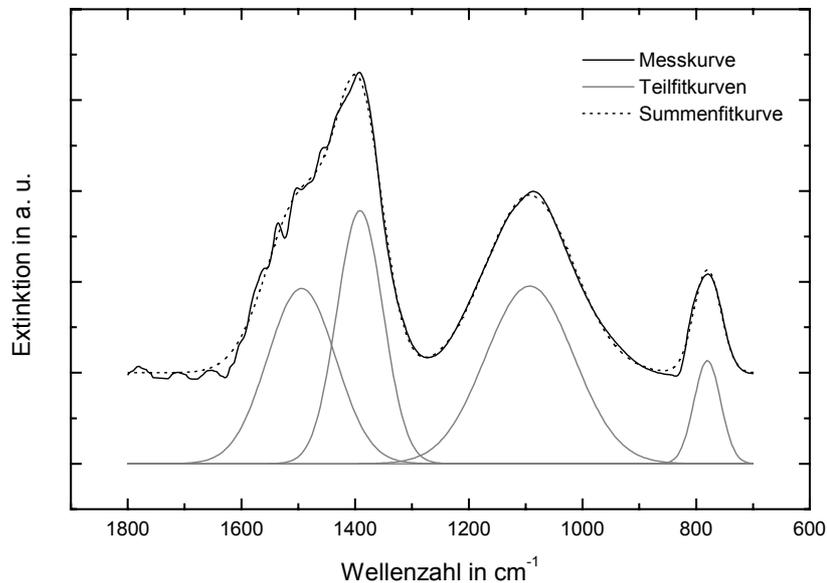


Abbildung 4.5: Beispielhaftes FTIR-Spektrum einer Bornitrid-Schicht mit einem c-BN-Gehalt von 57% sowie die zur Auswertung modellierten Gauß-Kurven für die verschiedenen Signale und die daraus resultierende Fitkurve (100 % N_2 , $p = 0,5\text{ Pa}$, $P_{\text{HF-Target}} = 300\text{ W}$, $U_{\text{HF-Substrat}} = -180\text{ V}$).

Zur Quantifizierung der Bindungszustände in Bornitrid-Schichten wurden die Infrarotspektren entsprechend der in Abbildung 4.5 dargestellten Methode ausgewertet. Dazu wurde die gesamte Messkurve mit Hilfe einzelner Gauß-Kurven für die verschiedenen Signale angepasst.

Über die Signalflächen der c-BN-Reststrahlenbande und der B-N-Streckschwingungsbande wurden mittels Gleichung 3.9 der Gehalt an kubischem Bornitrid ermittelt.

Der Einfluss der Substratvorspannung auf den c-BN-Gehalt ist in Abbildung 4.6 grafisch wiedergegeben. Man erkennt, dass Schichten, die bei einer Substratvorspannung bis -120 V abgeschieden wurden, ausschließlich aus hexagonalem Bornitrid aufgebaut sind. Über einer Substratvorspannung von -120 V steigt der Gehalt an kubischer Phase mit der Ionenenergie bis auf ein Maximum von etwa 84% bei einer Substratvorspannung -240 V. Im Bereich bis -320 V wird ein Abfall des c-BN-Gehaltes auf 74% beobachtet. Wird die Substratvorspannung weiter gesteigert sinkt der Gehalt an kubischer Phase bis auf 32%.

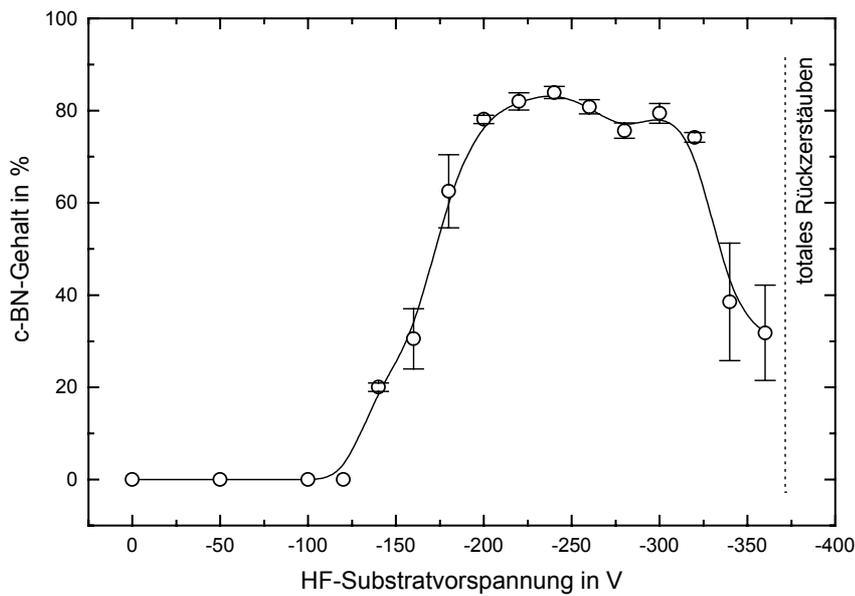


Abbildung 4.6: Einfluss der HF-Substratvorspannung auf den Gehalt an kubischem Bornitrid der Schichten (100 % N₂, p = 0,5 Pa, P_{HF-Target} = 300 W).

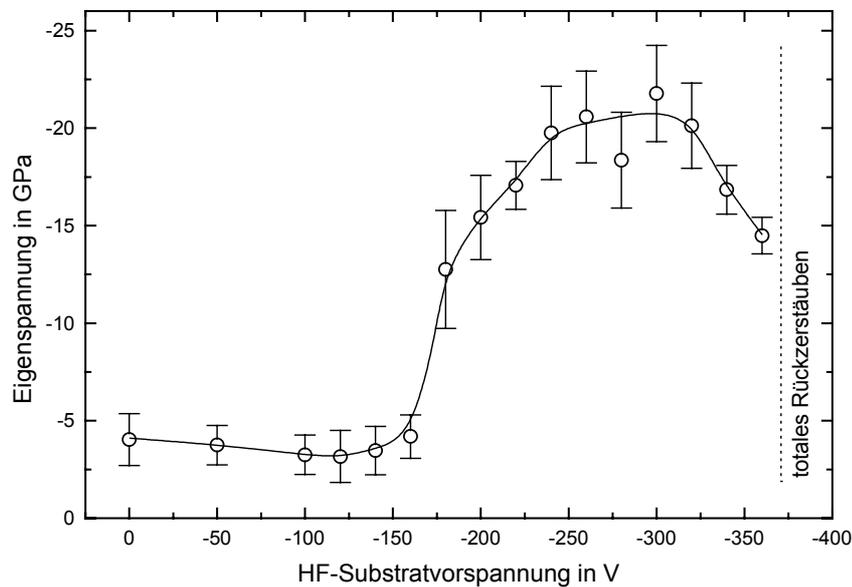


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Eigenspannung von der HF-Substratvorspannung für Bornitrid-Schichten (100 % N₂, p = 0,5 Pa, P_{HF-Target} = 300 W).

Abbildung 4.7 zeigt die Abhängigkeit der Eigenspannungen der Bornitrid-Schichten von der bei der Abscheidung angelegten Substratvorspannung. Die Schichten zeigen ausnahmslos Druckeigenspannungen. Für den Bereich von 0 bis -120 V, in dem reine sp²-gebundene

Schichten entstehen, werden relativ geringe Eigenspannungen registriert, die mit steigender Ionenenergie geringfügig von -4 GPa bei 0 V auf etwa -3 GPa bei -120 V sinken. Für Substratvorspannungen über -120 V bis -240 V ist ein starker Anstieg der Druckeigenspannungen mit der Ionenenergie bis auf -20 GPa zu beobachten. Dieses Eigenspannungsniveau bleibt bis zu einer Substratvorspannung von -300 V nahezu konstant und fällt darüber auf etwa -14 GPa bei einer Substratvorspannung von -360 V ab.

4.1.2 Bornitrid-Abscheidung im Argon-Plasma

In der PVD-Beschichtungsanlage wurden mittels HF-Magnetronzerstäuben in reiner Argon-Atmosphäre Bornitrid-Schichten auf Silizium-Substraten abgeschieden. Dabei wurde ein Target aus hexagonalem Bornitrid verwendet, das bei einer HF-Leistung von 300 W und einem Arbeitsgasdruck von 0,08 Pa betrieben wurde. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus der Untersuchung des Beschichtungsprozesses und der Schichten wiedergegeben.

4.1.2.1 Charakterisierung des Beschichtungsprozesses

Der Abscheidevorgang wurde durch Bestimmung des Einflusses der Parameter Arbeitsgasdruck, Targetleistung und Substratvorspannung auf die Ionenstromdichte und das Plasmapotential charakterisiert.

In Abbildung 4.8 ist der Einfluss des Arbeitsgasdruckes auf Ionenstromdichte und Plasmapotential beim Magnetronzerstäuben mit einer konstanten Targetleistung von 300 W und geerdeter Substratelektrode dargestellt. Die Ionenstromdichte zeigt bei 0,05 Pa ein Maximum mit $1,15 \text{ mA cm}^{-2}$, das durch zwei Effekte zu erklären ist. Einerseits sinkt mit steigendem Druck die Elektronentemperatur, da durch vermehrte Wechselwirkungen die Elektronen ihre kinetische Energie an die anderen Spezies im Plasma übertragen. Andererseits führen diese Wechselwirkungen zu einer Bildung von Ladungsträgerpaaren, wodurch mit steigendem Arbeitsgasdruck die Plasmadichte ansteigt. Entsprechend Gleichung 2.7 ist die Ionenstromdichte proportional zur Plasmadichte sowie zur Wurzel aus der Elektronentemperatur, so dass die beschriebenen entgegengesetzten Vorgänge zu einem Maximum der Ionenstromdichte in Abhängigkeit vom Druck führen. Durch den Abfall der

Elektronentemperatur mit steigendem Druck sinkt das Plasmapotential von 54 eV bei 0,04 Pa auf 26 eV bei 1 Pa.

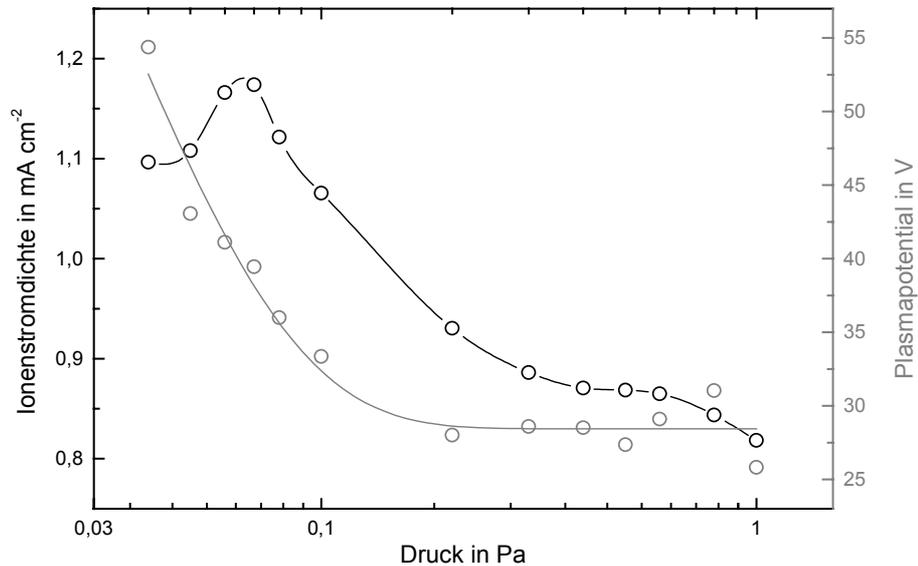


Abbildung 4.8: Ionenstromdichte und Plasmapotential in Abhängigkeit vom Argon-Druck (100 % Ar, $P_{\text{HF-Target}} = 300 \text{ W}$, $U_{\text{HF-Substrat}} = 0 \text{ V}$).

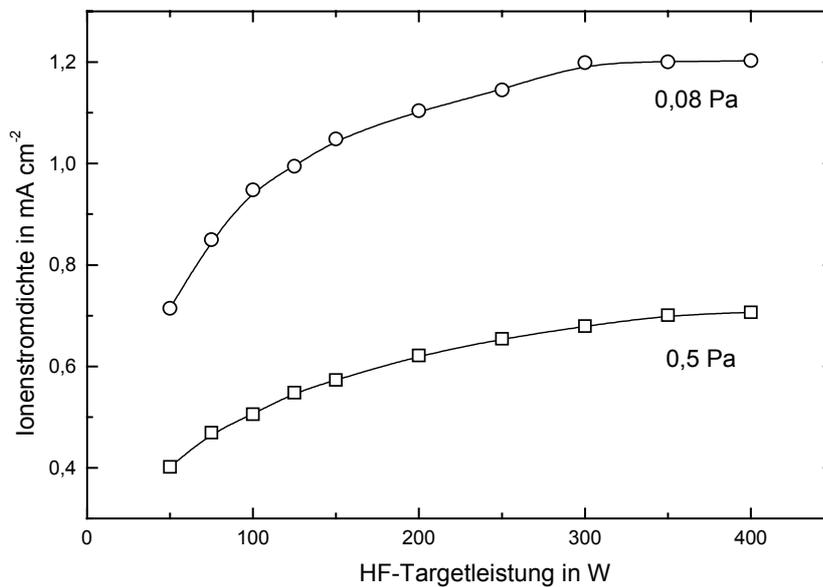


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Ionenstromdichte an der Substratelektrode von der am h-BN-Target angelegten Leistung (100 % Ar, $p = 0,08 / 0,5 \text{ Pa}$, $U_{\text{HF-Substrat}} = 0 \text{ V}$).

Der Einfluss der Targetleistung auf die Ionenstromdichte auf die geerdete Substratelektrode ist für 0,08 und 0,5 Pa Arbeitsgasdruck in Abbildung 4.9 wiedergegeben. Die Ionenstromdichte steigt degressiv bei 0,08 Pa von $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ auf $1,2 \text{ mA cm}^{-2}$ und bei 0,5 Pa von $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ auf $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ an. Durch eine Erhöhung der Targetleistung wird mehr elektrische Energie in das Plasma eingekoppelt und es kommt zu einer Steigerung der Elektronentemperatur und der Plasmadichte. Wird die HF-Targetleistung von 50 W auf 400 W erhöht, nimmt das Plasmapotential bei 0,08 Pa Arbeitsgasdruck von 32 V auf 38 V und bei 0,5 Pa Arbeitsgasdruck von 21 V auf 32 V linear zu (Abbildung 4.10). Dieser Zuwachs resultiert aus der mit der Targetleistung steigenden Elektronentemperatur, die das Plasmapotential bestimmt.

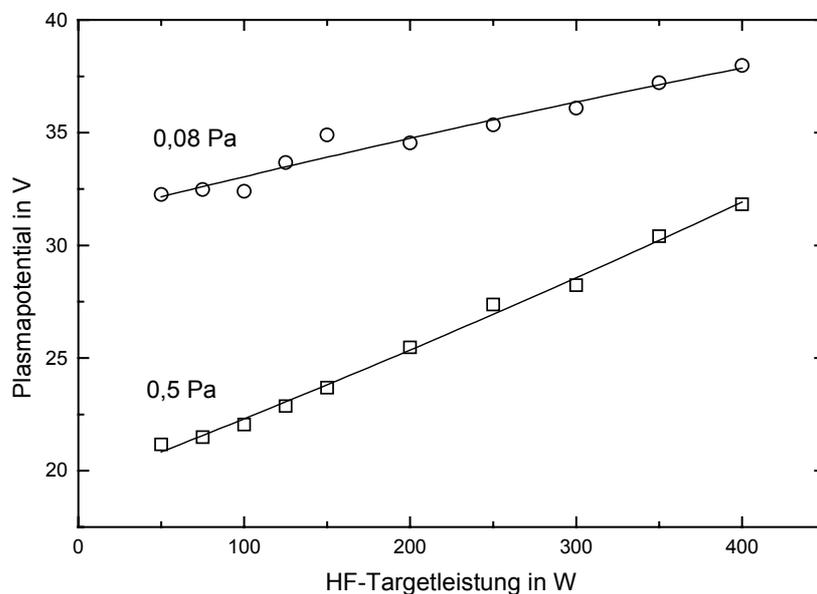


Abbildung 4.10: Plasmapotential in Abhängigkeit von der Leistung am h-BN-Target (100 % Ar, $p = 0,08 / 0,5 \text{ Pa}$, $U_{\text{HF-Substrat}} = 0 \text{ V}$).

Die Ionenstromdichte steigt mit der Substratvorspannung im Bereich zwischen 0 und -400 V für 0,08 Pa Arbeitsgasdruck von $1,2 \text{ mA cm}^{-2}$ auf $2,9 \text{ mA cm}^{-2}$ und für 0,5 Pa von $0,8$ auf $2,6 \text{ mA cm}^{-2}$ unterproportional an (Abbildung 4.11). Diese Zunahme wird durch schnelle Elektronen, die bei einer geringen Substratvorspannung noch mitgemessen werden und damit den Signalstrom verringern sowie durch die zusätzlich mit steigender Substratvorspannung in das Plasma eingekoppelte Leistung bedingt.

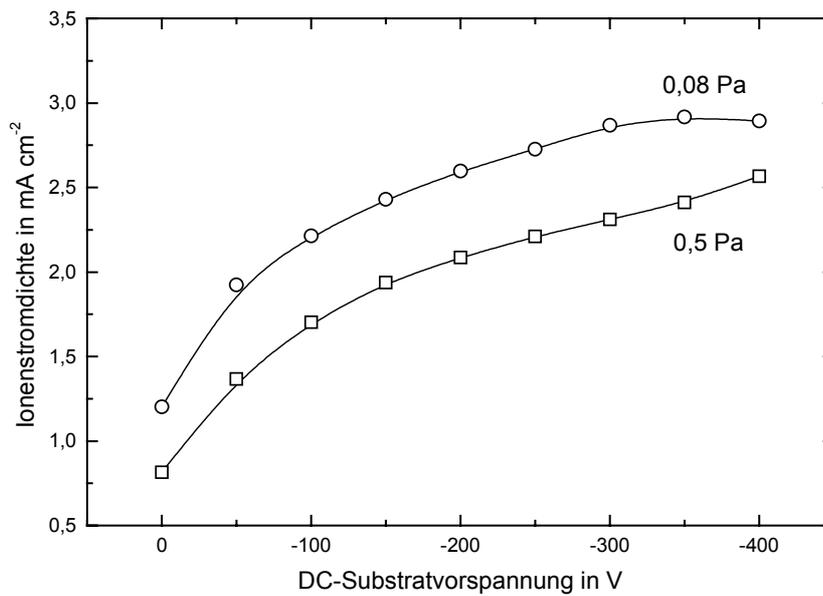


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Ionenstromdichte von der Substratvorspannung (100 % Ar, $p = 0,08 / 0,5$ Pa, $P_{\text{HF-Target}} = 300$ W).

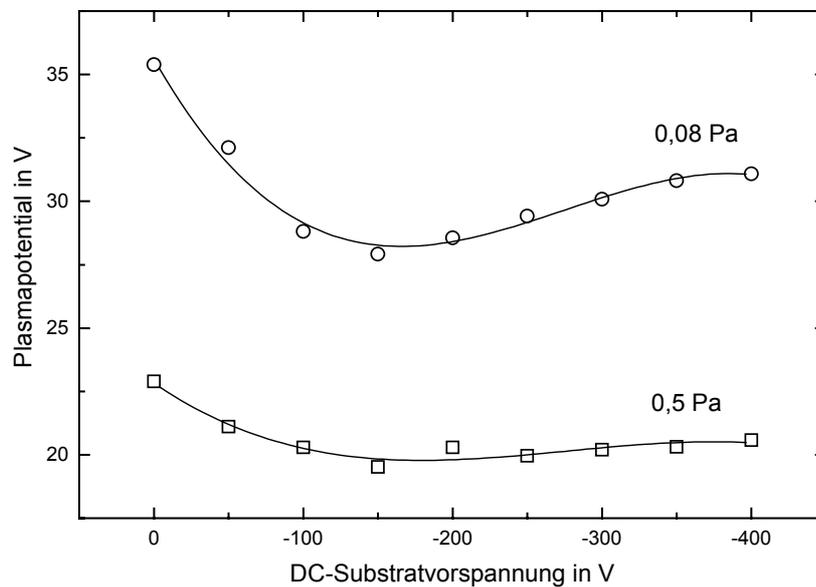


Abbildung 4.12: Einfluss der Substratvorspannung auf das Plasmapotential (100 % Ar, $p = 0,08 / 0,5$ Pa, $P_{\text{HF-Target}} = 300$ W).

Abbildung 4.12 zeigt das Plasmapotential in Abhängigkeit von der Substratvorspannung bei einer Targetleistung von 300 W. Im untersuchten Bereich zwischen 0 und -400 V ist nur ein

geringer Einfluss auf das Plasmapotential, das sich bei 0,08 Pa um 8 eV und bei 0,5 Pa um 3 eV ändert, zu bemerken.

Den Einfluss der Substratvorspannung auf die Abscheiderate von Bornitrid-Schichten beim Magnetronzerstäuben im Argon-Plasma bei einem Druck von 0,08 Pa und einer Targetleistung von 300 W zeigt Abbildung 4.13. Bis zu einer Substratvorspannung von -100 V ändert sich die Abscheiderate nur geringfügig. Werden -100 V überschritten, steigt mit der Ionenenergie, die auch mit einer Zunahme die Ionenstromdichte verbunden ist (Abbildung 4.11), die Anzahl der Rückzerstäubungsvorgänge, wodurch ein Rückgang der Abscheiderate von 21 nm min^{-1} bei -100 V auf 2 nm min^{-1} bei -280 V beobachtet wird. Ab einer Substratvorspannung von -300 V überwiegen die Rücksputtereffekte gegenüber dem Strom schichtbildender Teilchen, so dass keine Abscheidung mehr erfolgen kann.

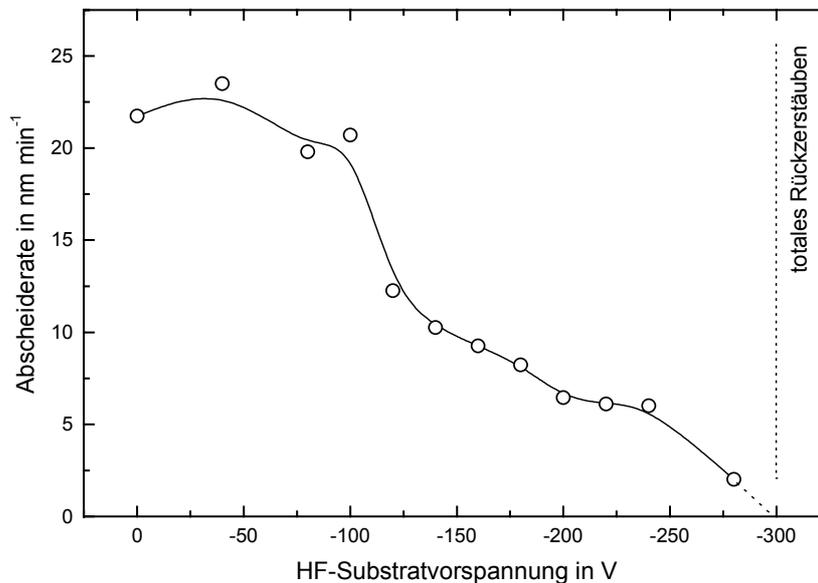


Abbildung 4.13: Abscheiderate für Bornitrid-Schichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung beim Magnetronzerstäuben (100 % Ar, $p = 0,08 \text{ Pa}$, $P_{\text{HF-Target}} = 300 \text{ W}$).

4.1.2.2 Aufbau und Eigenschaften der Schichten

Über FTIR-Untersuchungen wurde die Phasenzusammensetzung der im Argon-Plasma bei einem Druck von 0,08 Pa und einer Targetleistung von 300 W hergestellten Bornitrid-Schichten untersucht. Der Einfluss der Substratvorspannung auf den Gehalt an kubischer Phase in den Schichten wird in Abbildung 4.14 gezeigt.

Im Bereich zwischen 0 und -100 V werden ausschließlich sp^2 -konfigurierte Bindungen in den Schichten detektiert. Übersteigt die Substratvorspannung -100 V wird ein sprunghafter Anstieg des c-BN-Gehaltes bis auf ein Maximum von etwa 90% bei -160 V beobachtet. Im Bereich zwischen -200 und -280 V fällt der Gehalt an kubischer Phase bis auf 43% kontinuierlich ab.

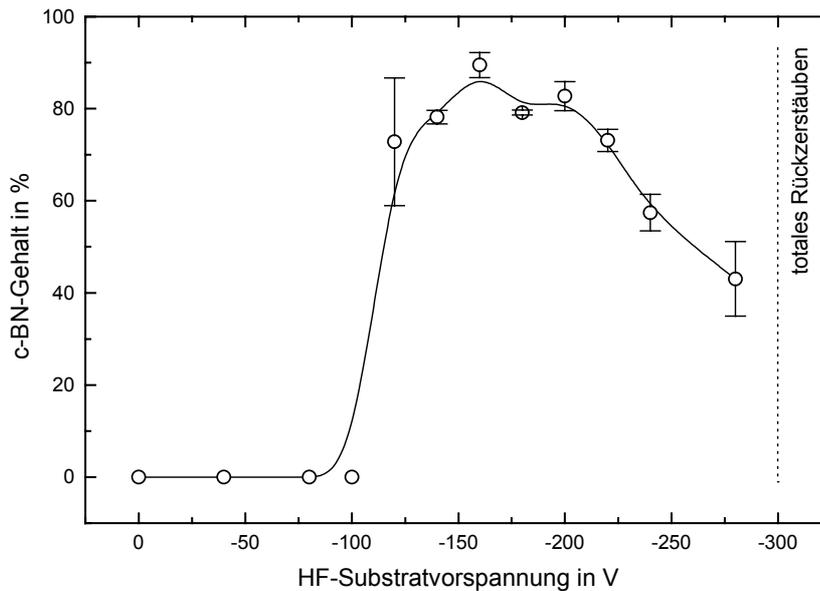


Abbildung 4.14: Abhängigkeit des c-BN-Gehaltes von der Substratvorspannung für Bornitrid-Schichten (100 % Ar, $p = 0,08$ Pa, $P_{\text{HF-Target}} = 300$ W).

Die Eigenspannungen der untersuchten Bornitrid-Schichten in Abhängigkeit von der bei der Abscheidung angelegten Substratvorspannung wird in Abbildung 4.15 dargestellt. Alle Schichten weisen Druckeigenspannungen auf, die im Bereich zwischen 0 und -180 V von -4 GPa bis auf ein Maximum von -22 GPa ansteigen. Übersteigt die Substratvorspannung -200 V fallen die Druckeigenspannungen bei zunehmender Ionenenergie auf etwa -9 GPa bei -280 V.

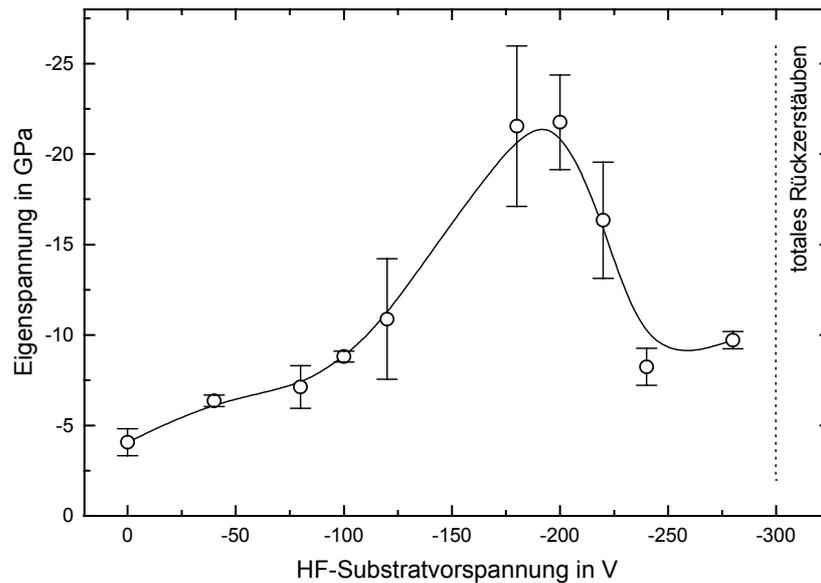


Abbildung 4.15: Eigenspannungen von Bornitrid-Schichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung (100 % Ar, $p = 0,08$ Pa, $P_{\text{HF-Target}} = 300$ W).

4.1.3 Bornitrid-Abscheidung im Argon-Stickstoff-Plasma

Die folgenden Kapitel behandeln die Charakterisierung und den Abscheidvorgang von Bornitrid-Schichten, die in der PVD-CVD-Hybridbeschichtungsanlage über ein HF-Magnetronsputterverfahren hergestellt wurden. Dabei wurde zur Steigerung der Abscheideraten eine HF-Leistung von 500 W am Sputtertarget aus heißgepresstem hexagonalem Bornitrid bei einem Abstand zwischen Target und Substrathalter von 17 cm angelegt. Die Schichten wurden in einer Gasmischung bestehend aus 90 % Argon und 10 % Stickstoff bei einem Gesamtdruck von 0,3 Pa und einer Substrattemperatur von 350 °C abgeschieden. Der Ionenbeschuss der aufwachsenden Schichten erfolgte mit Hilfe einer an der Substratelektrode angelegten Gleichspannung.

4.1.3.1 Charakterisierung des Beschichtungsprozesses

Die Ionenstromdichte am Substrat wurde in Abhängigkeit von der angelegten Substratvorspannung bestimmt und ist in Abbildung 4.16 wiedergegeben. Es wurde eine stetige Zunahme

der Ionenstromdichte bei steigender Substratvorspannung von $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ bei 0 V auf maximal $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ bei -700 V festgestellt.

Abbildung 4.17 zeigt die Abscheiderate in Abhängigkeit von der beim Magnetronzerstäuben von Bornitrid-Schichten angelegten Substratvorspannung bei einer Targetleistung von 500 W . Mit steigender Ionenenergie ist aufgrund der Verstärkung der Rückzerstäubungsprozesse eine Abnahme der Abscheiderate von etwa $4,7 \text{ nm min}^{-1}$ bei 0 V auf etwa $0,8 \text{ nm min}^{-1}$ bei -700 V zu vermerken.

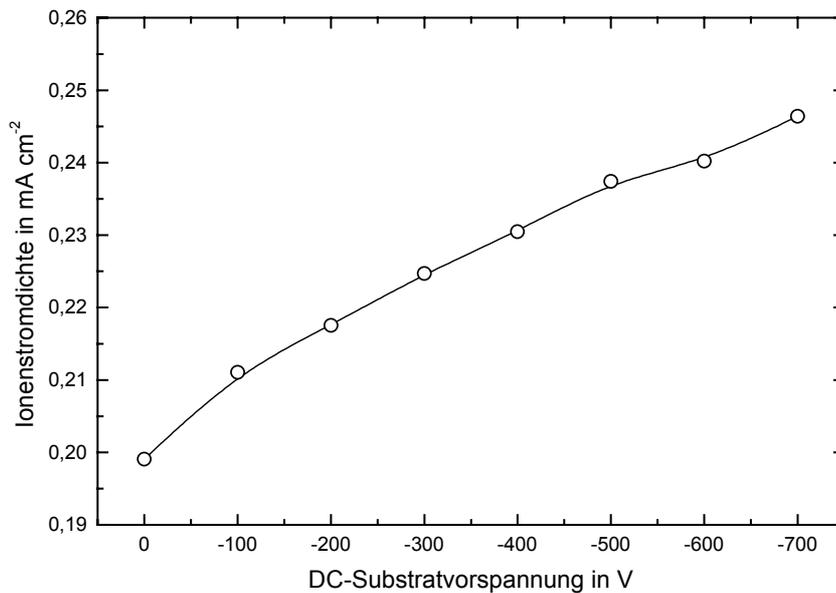


Abbildung 4.16: Ionenstromdichte an der Substratelektrode in Abhängigkeit von der Substratvorspannung unter dem Target aus hexagonalem Bornitrid ($90 \text{ \% Ar} + 10 \text{ \% N}_2$, $p = 0,3 \text{ Pa}$, $P_{\text{HF-Target}} = 500 \text{ W}$, $T_{\text{Substrat}} = 350 \text{ °C}$).

Aus dem Fluss der schichtbildenden Teilchen, der sich aus der Abscheiderate bei geerdeter Substratelektrode ergibt, und der Ionenstromdichte berechnet sich ein Teilchenflussverhältnis der Ionen zu den schichtbildenden Teilchen, das sich gleichmäßig mit der Substratvorspannung von $1,4$ bei geerdetem Substrat auf $1,7$ bei -700 V Substratvorspannung erhöht.

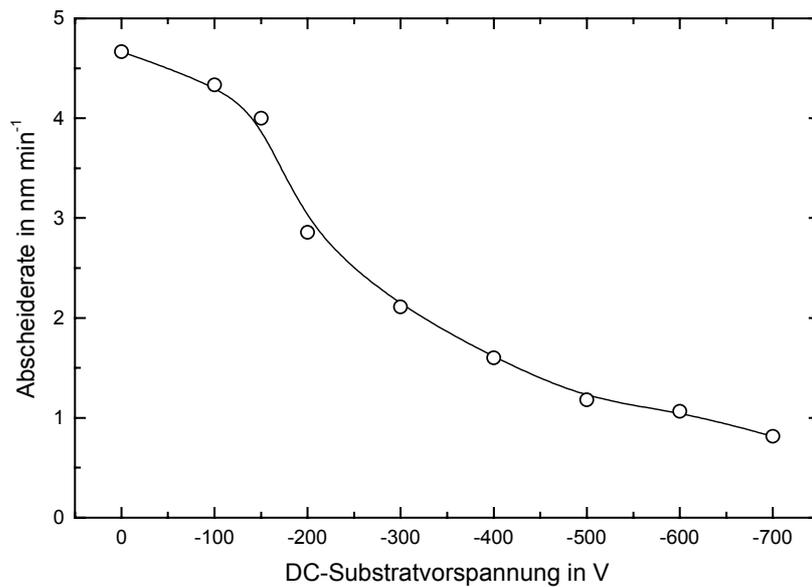


Abbildung 4.17: Einfluss der Substratvorspannung auf die Abscheiderate bei der Herstellung von Bornitrid-Schichten durch Magnetronzerstäuben (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,3 Pa, P_{HF-Target} = 500 W, T_{Substrat} = 350 °C).

4.1.3.2 Aufbau und Eigenschaften der Schichten

Der c-BN-Gehalt der Bornitrid-Schichten, der über FTIR-Messungen ermittelt wurde, in Abhängigkeit von der angelegten Substratbias im Bereich von 0 bis -700 V ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Es zeigte sich, dass bei Spannungen zwischen 0 und -150 V ausschließlich sp²-gebundene Schichten entstehen. Im Bereich über -150 werden Schichten mit einem c-BN-Gehalt von über 85 % abgeschieden. Der hohe Gehalt an sp³-gebundenen Strukturen bleibt im Bereich von -200 bis -400 V nahezu konstant. Steigt die Substratvorspannung über -400 V, wird ein Abfall des Gehaltes an kubischer Phase bis etwa auf 30 % bei -700 V beobachtet.

Der Einfluss der Substratvorspannung auf die Eigenspannungen der Bornitrid-Schichten wird in Abbildung 4.19 gezeigt. Die hergestellten Schichten weisen ausnahmslos Druckeigenspannungen auf. Im Bereich von 0 bis -150 V Substratvorspannung, in dem ausschließlich Schichten aus hexagonalem Bornitrid entstehen, wird eine geringfügige Verringerung der Druckeigenspannungen mit steigender Ionenenergie beobachtet, was auf durch den Ionenbeschuss induzierte Relaxationsprozesse zurückzuführen ist. Übersteigt die Substratvorspannung -150 V, steigen die Eigenspannungen bis auf einen Maximalwert von etwa -29 GPa bei -300 V an. In diesem Bereich der maximalen Eigenspannungen entstehen auch

die Schichten mit maximalem c-BN-Gehalt (siehe Abbildung 4.18). Übersteigt die Substratvorspannung -400 V , zeigt sich eine stetige Abnahme der Druckeigenstressungen bis auf etwa -3 GPa bei einer Substratvorspannung von -700 V .

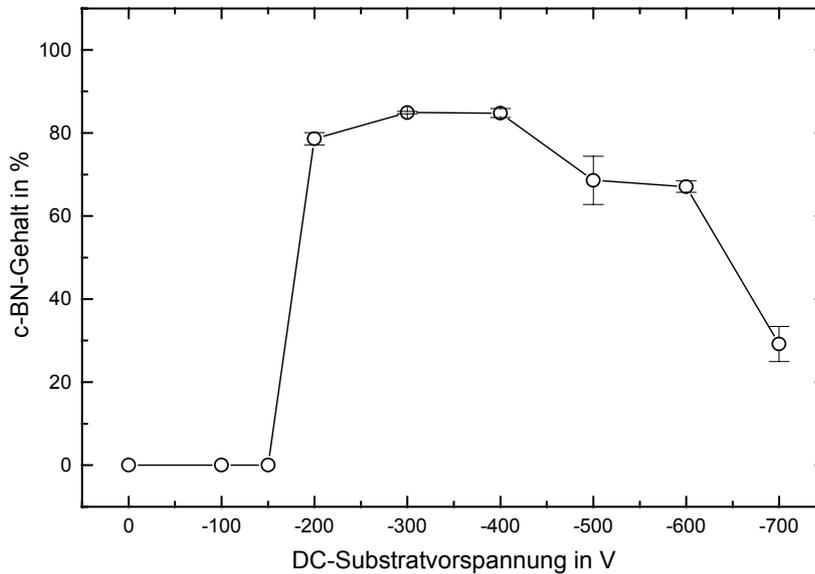


Abbildung 4.18: Gehalt an kubischer Phase in den Bornitrid-Schichten in Abhängigkeit von der während der Abscheidung angelegten Substratvorspannung (90 % Ar + 10 % N₂, $p = 0,3\text{ Pa}$, $P_{\text{HF-Target}} = 500\text{ W}$, $T_{\text{Substrat}} = 350\text{ °C}$).

Abbildung 4.20 zeigt Röntgenreflektogramme von Bornitrid-Schichten, die bei Substratvorspannungen zwischen 0 und -700 V hergestellt wurden. Aus den Röntgenreflektivitätskurven konnten durch Simulationen die Dichten der Schichten berechnet werden, die in Abhängigkeit von der Substratvorspannung in Abbildung 4.21 dargestellt sind. Die maximale Dichte wird bei Bornitrid-Schichten, die mit Substratvorspannungen von -200 bis -400 V abgeschieden wurden mit etwa $3,5\text{ g cm}^{-3}$ erreicht. Dieser Wert liegt geringfügig über dem Literaturwert für reines kubisches Bornitrid. Die bei der FTIR-Untersuchung beobachteten Signale von sp^2 -Konfigurationen bei den Schichten mit etwa 85 % c-BN-Gehalt stammen demnach hauptsächlich von der Übergangszone zwischen Substrat und Schicht und der sich anschließenden c-BN-Nukleationszone.

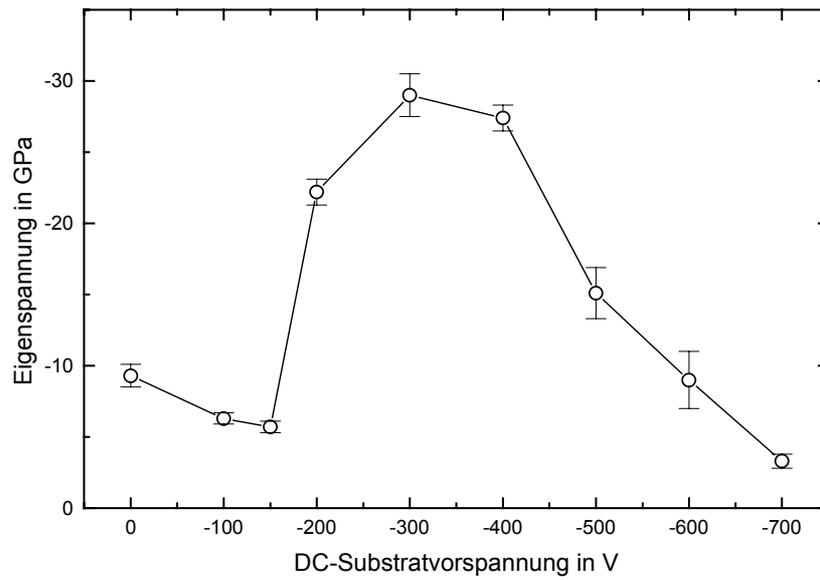


Abbildung 4.19: Eigenspannungen von Bornitrid-Schichten in Abhängigkeit von der DC-Substratvorspannung (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,3 Pa, P_{HF-Target} = 500 W, T_{Substrat} = 350 °C).

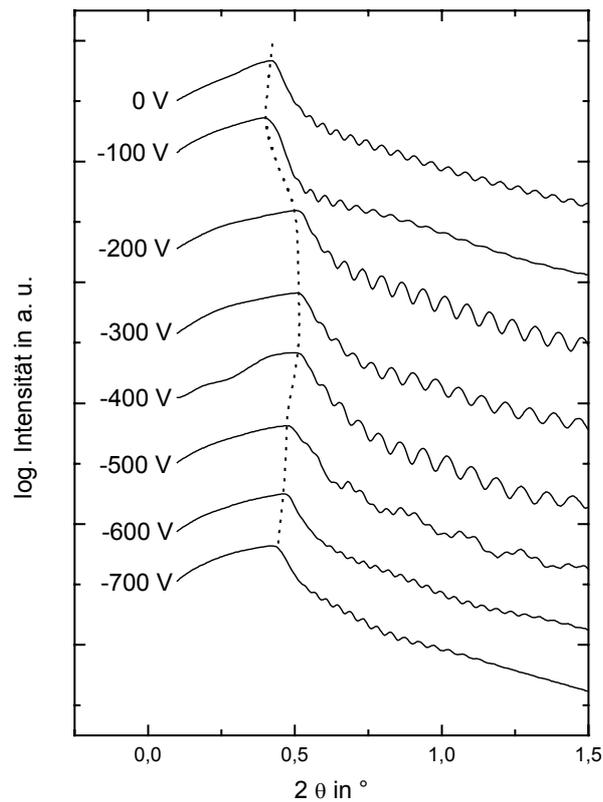


Abbildung 4.20: Röntgenreflektogramme von Bornitrid-Schichten, die bei unterschiedlichen DC-Substratvorspannungen (0 bis -700 V) abgeschieden wurden (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,3 Pa, P_{HF-Target} = 500 W, T_{Substrat} = 350 °C).

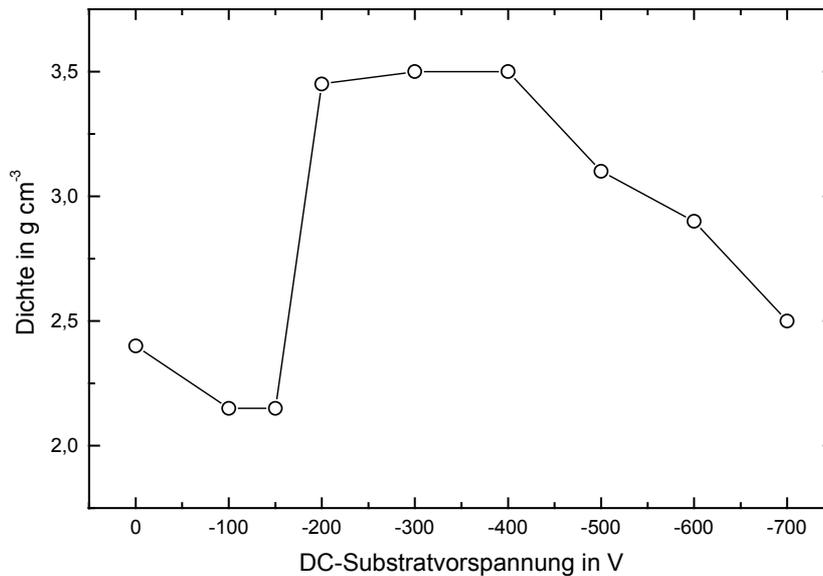


Abbildung 4.21: Dichte in Abhängigkeit von der während der Abscheidung angelegten Substratvorspannung für Bornitrid-Schichten (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,3 Pa, P_{HF-Target} = 500 W, T_{Substrat} = 350 °C).

4.2 Spezielle Schichtkonzepte zur Senkung der Eigenspannungen und zur Verbesserung der Haftfestigkeit

4.2.1 Reduzierter Ionenbeschuss nach der Keimbildung

Bei der Schichtentwicklung mit dem Ziel dickerer guthaftender c-BN-Schichten ist es notwendig, die deponierte Energie so zu minimieren, dass ein Maximum an kubischer Phase gebildet, aber darüber hinaus wenig Energie für eine zusätzliche Defektbildung und den damit verbundenen extrem hohen Druckeigenspannungen eingebracht wird. Es wurde versucht, den Energieeintrag in die Schichten nach einer Nukleation der kubischen Phase beim weiteren c-BN-Wachstum zu senken.

Die im folgenden Kapitel untersuchten Bornitrid-Schichten wurden mittels HF-Magnetronzerstäuben in der PVD-CVD-Hybridbeschichtungsanlage hergestellt. Das Sputtertarget aus heißgepresstem h-BN wurde mit 300 W HF-Leistung betrieben. Der Abstand zwischen Target und Substrathalter betrug 17 cm. Als Substratmaterial wurde Silizium verwendet. Die Schichten wurden in einer Gasmischung aus 90 % Argon und 10 % Stickstoff bei einem

Druck von 0,2 Pa und einer Substrattemperatur von 350 °C abgeschieden. Der Ionenbeschuss wurde über eine DC-Vorspannung am Substrathalter realisiert.

Die Verwendung einer Gleichspannung zur Erzeugung des für die Bildung von kubischem Bornitrid notwendigen Ionenbeschusses ist in Hinblick auf eine einfache technische Übertragung, wie auch kostengünstige Realisierung der entwickelten Schichtkonzepte in industriell eingesetzten Beschichtungsanlagen von Interesse.

4.2.1.1 Charakterisierung des Beschichtungsprozesses

Zur Beschreibung des Abscheidvorganges wurde die Ionenstromdichte in Abhängigkeit von der Substratvorspannung bestimmt (Abbildung 4.22). Die Ionenstromdichte steigt mit der Substratvorspannung im Bereich zwischen -100 V und -500 V linear von 0,13 bis 0,17 mA cm⁻² an.

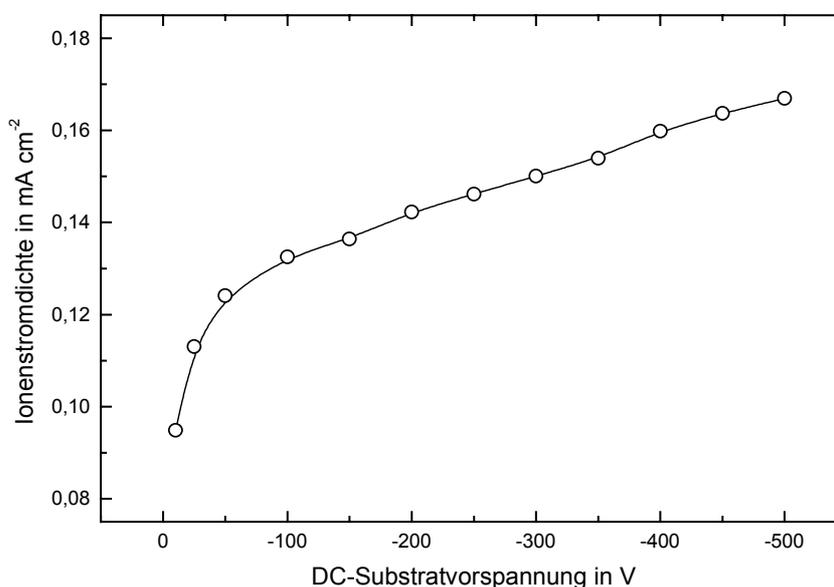


Abbildung 4.22: Ionenstromdichte auf das Substrat in Abhängigkeit von der DC-Substratvorspannung beim Magnetronzerstäuben von Bornitrid-Schichten (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,2 Pa, P_{HF-Target} = 300 W, T_{Substrat} = 350 °C).

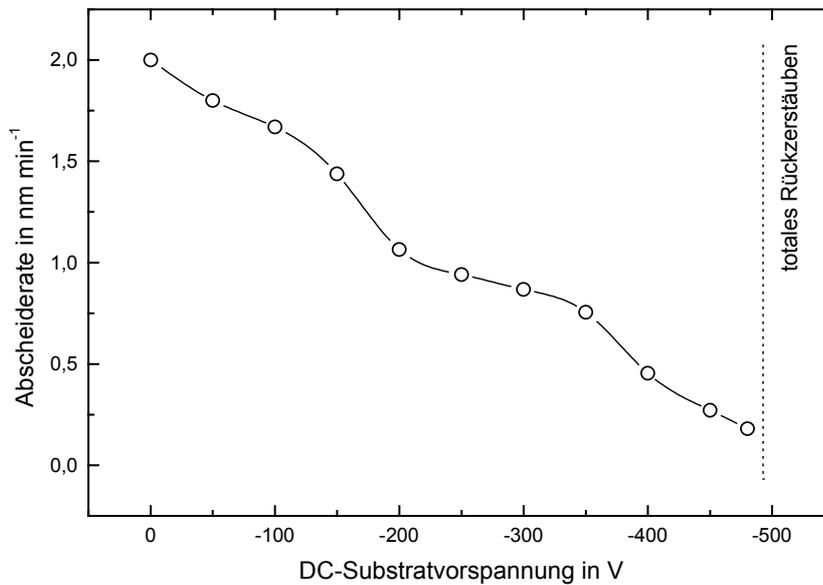


Abbildung 4.23: Einfluss der Substratvorspannung auf die Abscheiderate bei der Herstellung von Bornitrid-Schichten durch Magnetronzerstäuben (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,2 Pa, P_{HF-Target} = 300 W, T_{Substrat} = 350 °C).

Die Abscheiderate beim Magnetronzerstäuben von Bornitrid-Schichten bei einer Targetleistung von 300 W in einer Atmosphäre aus 90 % Argon und 10 % Stickstoff bei einem Gesamtdruck von 0,2 Pa und einer Substrattemperatur von 350 °C fällt mit der Substratvorspannung im Bereich zwischen 0 und -480 V gleichmäßig von 2,0 auf 0,2 nm min⁻¹ (Abbildung 4.23). Wird die Substratvorspannung über -480 V gesteigert, wird kein Schichtwachstum mehr beobachtet, da vollkommenes Rückzerstäuben stattfindet.

Aus der Abscheiderate ohne angelegte Substratvorspannung ergibt sich ein Teilchenflussverhältniss, das mit steigender Substratvorspannung im Bereich zwischen 0 und -480 V von 1,6 auf 2,8 zunimmt.

4.2.1.2 Aufbau und Eigenschaften der Schichten

In Abbildung 4.24 ist der Gehalt an kubischer Phase in BN-Schichten und deren Eigenspannungen in Abhängigkeit vom angelegten Substratvorspannung im Bereich von 0 bis -480 V dargestellt. Im Bereich bis -100 V wird ausschließlich h-BN abgeschieden. Ein Anstieg der Eigenspannungen von etwa -1 auf -4 GPa ist zu bemerken, was hauptsächlich auf indirekte Subplantationsprozesse zurückgeführt werden kann. Bei einer Substratvorspannung von -150

V wird ein Phasengemisch aus h-BN und c-BN beobachtet. Wird die Ionenenergie weiter gesteigert, entstehen Schichten mit einem c-BN-Gehalt von über 85 %. Gleichzeitig steigen die Eigenspannungen bis auf 30 GPa an. Der hohe Phasengehalt an c-BN bleibt im Bereich von -200 bis -400 V nahezu konstant. Da alle Schichten unabhängig von der Substratvorspannung mit einer Dicke von 100 nm hergestellt wurden, konnte der Effekt der Schichtdickenabhängigkeit des c-BN-Gehaltes aufgrund der sp^2 -gebundenen c-BN-Nukleationszone minimiert werden. Durch den Stickstoff-Anteil im Plasma wurde präferentielles Rückzerstäuben von Stickstoff vermindert und damit eine Bor-Anreicherung in der Schicht, die zu einer Beeinträchtigung der c-BN-Bildung führt, unterdrückt. Im Bereich des konstant hohen c-BN-Gehaltes verringern sich die Eigenspannungen durch ioneninduzierte Relaxationsprozesse. Steigt die Substratvorspannung über -400 V, wird ein Abfall des Gehaltes an kubischer Phase genauso wie der Eigenspannungen beobachtet.

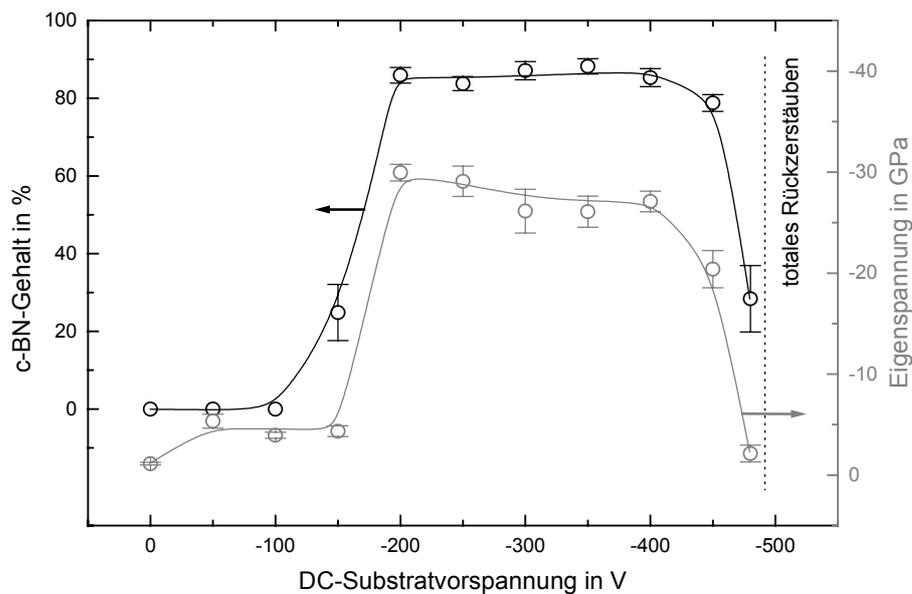


Abbildung 4.24: Gehalt an kubischer Phase und Eigenspannung von Bornitrid-Schichten in Abhängigkeit von der während der Abscheidung angelegten Substratvorspannung (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,2 Pa, P_{HF-Target} = 300 W, T_{Substrat} = 350 °C).

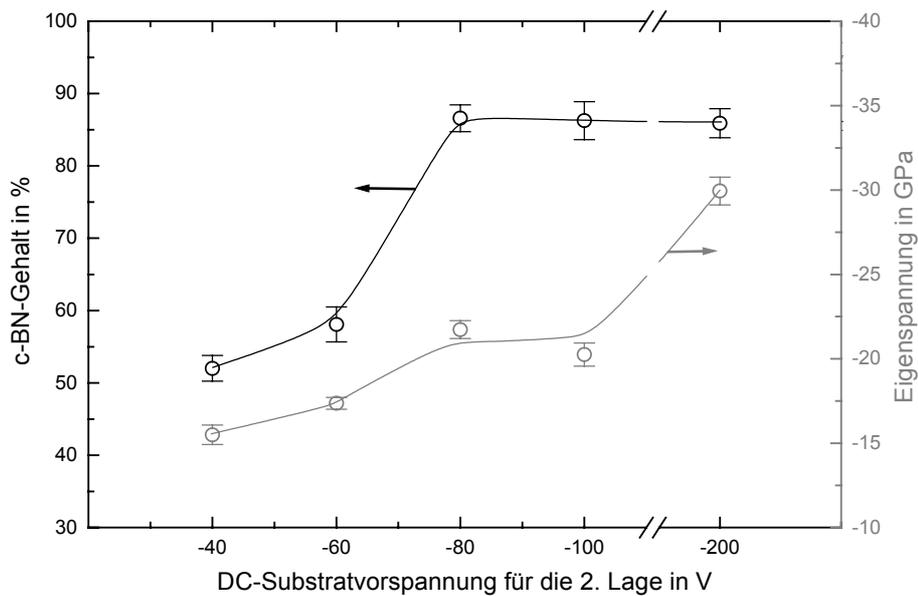


Abbildung 4.25: Einfluss der Substratvorspannung nach bereits erfolgter Nukleation der kubischen Phase auf c-BN-Gehalt und Druckeigenspannung (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,2 Pa, P_{HF-Target} = 300 W, T_{Substrat} = 350 °C, d_{1. Lage} = 50 nm, U_{Substrat 1. Lage} = -200 V).

Zur Senkung des über den Ionenbeschuss eingebrachten Energiebetrages nach einer c-BN-Nukleation wurden auf eine 50 nm dicke bei -200 V Substratvorspannung hergestellte Nukleationsschicht, Lagen mit einer Dicke von etwa 50 nm bei verringerter Substratvorspannung abgeschieden. Abbildung 4.25 zeigt den Einfluss der reduzierten Substratvorspannung auf c-BN-Gehalt und Eigenspannungen der zweilagigen Schichten. Es konnte auch bei niedrigeren Ionenenergien, die bei konstanten Abscheidebedingungen nur h-BN entstehen lassen, eine Fortsetzung des c-BN-Wachstums beobachtet werden. Eine Senkung des Substratbias bis auf -80 V ergab weiterhin hohe c-BN-Gehalte von über 85 %. Die Eigenspannungen sinken durch diese Energiereduktion um etwa 30 % bei gleichbleibend hohem c-BN-Gehalt. Wird der Substratbias unter -80 V gesenkt verringert sich der c-BN-Gehalt. Der Energieeintrag über den Ionenbeschuss wird nicht nur durch die verringerte Ionenenergie bei einer Senkung der Substratvorspannung, sondern auch durch die gleichzeitig damit verbundene verringerte Ionenstromdichte reduziert (Abbildung 4.22).

Kubische Bornitrid-Schichten, die mit reduzierter Substratvorspannung nach der Nukleation abgeschieden wurden, zeigten im Vergleich zu Schichten, die bei konstanten Beschichtungsbedingungen hergestellt wurden, bei den FTIR-Untersuchungen eine Verschiebung der c-BN-Reststrahlenbande zu geringeren Wellenzahlen. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.26 gezeigt, bei dem die Reduktion der Substratvorspannung auf -80 V nach einer Nukleation bei -200 V

eine Verschiebung von 15 cm^{-1} hervorrief. Diese Verschiebung deutet auf eine Verringerung der Druckeigenstressungen hin [Wid97], die auch quantitativ über die gemessene Eigenstressänderung nachgewiesen wurde.

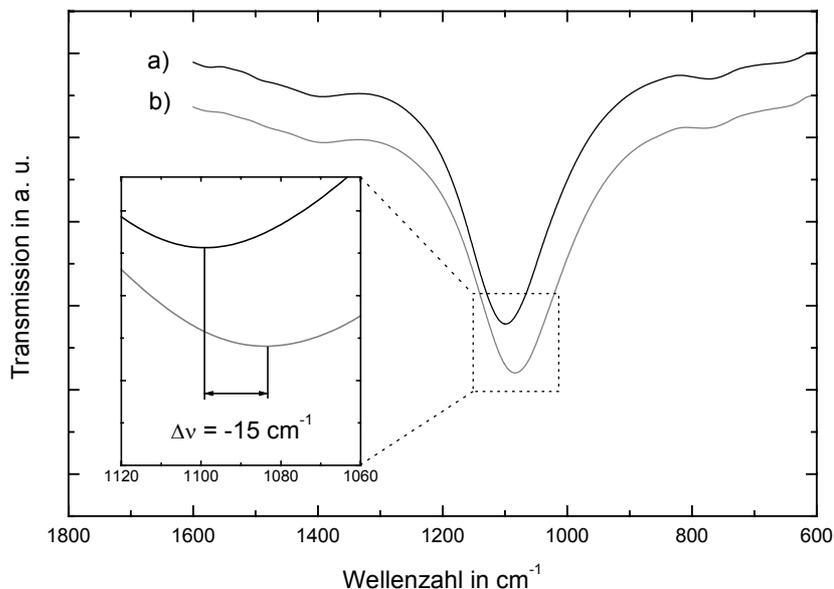


Abbildung 4.26: FTIR-Spektren von Bornitrid-Schichten mit vergleichbarem Gehalt an kubischer Phase von etwa 85 %: a) Abscheidung unter Einfluss einer konstanten Substratvorspannung von -200 V, b) Abscheidung mit reduzierter Substratvorspannung von -80 V nach einer Nukleation der kubischen Phase bei einer Substratvorspannung von -200 V.

Den größten Beitrag zur Eigenstressung liefert die Nukleationsschicht. Daher wurde versucht, durch eine Verringerung der Dicke der Nukleationsschicht eine zusätzliche Reduktion der Eigenstressungen zu erzielen. Die Verringerung der Schichtdicke der ersten Lage und eine entsprechende Vergrößerung der Lage, die bei reduziertem Energieeintrag abgeschieden wird, führte zu einem starken Abfall des c-BN-Gehaltes, wie die FTIR-Spektren in Abbildung 4.27 zeigen. Bei einer unvollständigen Nukleation der kubischen Phase kommt es durch die größere Wachstumsgeschwindigkeit noch vorhandener sp^2 -gebundener Bereiche aufgrund deren geringeren Dichte zum Überwachen der vorhandenen c-BN-Kristallite. Damit kommt das c-BN-Wachstum zum Erliegen, da bei der verminderten Ionenenergie eine erneute Nukleation von c-BN unmöglich ist, wie durch die Abscheidung von Schichten unter konstanten Bedingungen gezeigt wurde.

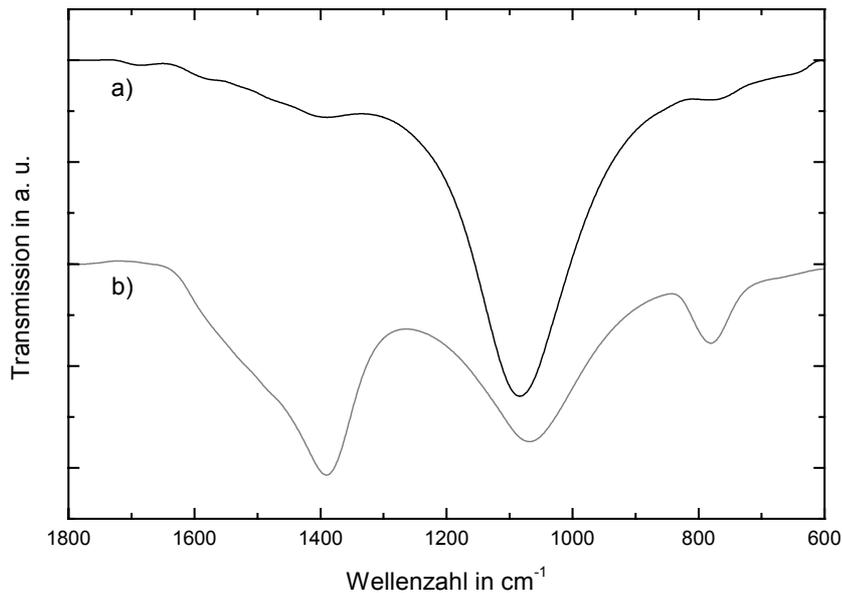


Abbildung 4.27: FTIR-Spektren von Bornitrid-Schichten, die unter Einfluss einer reduzierten Substratvorspannung von -80 V nach einer Nukleation der kubischen Phase bei einer Substratvorspannung von -200 V abgeschieden wurden: a) Bornitrid-Schicht mit einer Nukleationslagendicke von etwa 50 nm, b) Schicht mit einer Nukleationslagendicke von etwa 30 nm.

In ihrer Oberflächentopografie unterscheiden sich Schichten aus kubischem Bornitrid, die nach der Nukleation bei reduziertem Substratbias abgeschieden wurden, kaum von einer Schicht, die unter konstanten Beschichtungsbedingungen entstand (Abbildung 4.28). Die Schicht, die bei einem konstanten Substratbias von -200 V abgeschieden wurde, besitzt eine mittlere Rauheit R_a von 5,6 nm. Die unter reduziertem Ionenbeschuss nach der Nukleation abgeschiedene Schicht weist dagegen eine geringere mittlere Rauheit R_a von 4,6 nm auf.

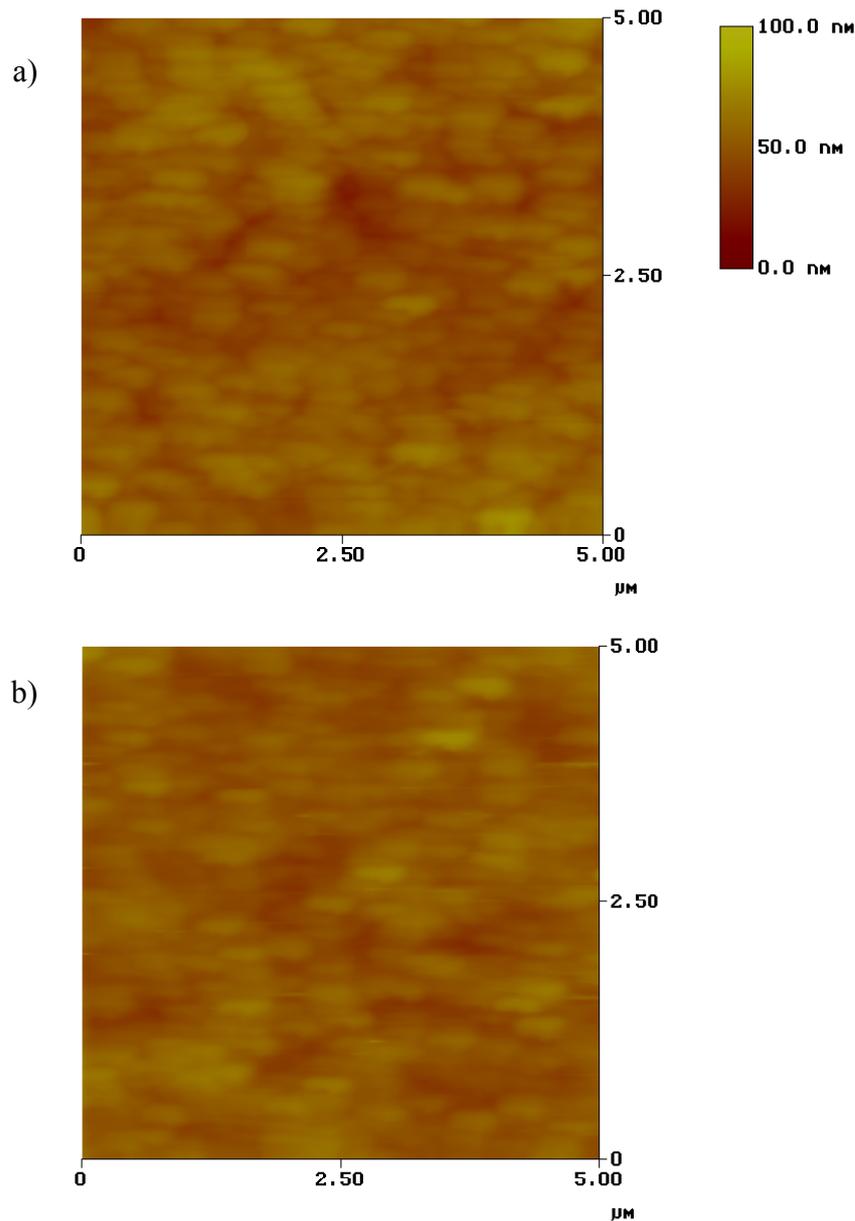


Abbildung 4.28: Oberflächentopografien von Bornitrid-Schichten mit vergleichbarem Gehalt an kubischer Phase von etwa 85 % mittels Rasterkraftmikroskopie aufgenommen: a) Abscheidung bei konstanter Substratvorspannung von -200 V, b) Abscheidung unter Einfluss einer reduzierten Substratvorspannung von -80 V nach einer Nukleation der kubischen Phase bei einer Substratvorspannung von -200 V.

Es wurden Elektronenenergieverlustspektren bei verschiedenen Primärenergien (250-2000 eV) von einer c-BN-Schicht, die bei einem Substratbias von -200 V hergestellt wurde, bestimmt und in Abbildung 4.29 dargestellt. Bei geringen Primärelektronenenergien bis 400 eV zeigt sich etwa bei 10 eV ein deutliches Signal, das Verlusten durch Anregung des π - π^* -Überganges, also sp^2 -gebundenem BN zuzurechnen ist. Da bei höheren Primärenergien,

mit denen Informationen auch von den tieferen Bereichen detektiert werden können, dieses Signal nicht mehr beobachtet wird, kann auf eine sp^2 -gebundene Oberfläche der Schicht geschlossen werden. Diese Beobachtung kann mit Hilfe des Subplantationsmodells erklärt werden, nach dem die Ionen in die Schicht eindringen und erst unter der Oberfläche Verdichtungsprozesse auslösen. Mit steigender Primärenergie wird eine Zunahme des Energieverlustes durch Plasmonenanregung von 25,5eV bis auf 31 eV beobachtet. Dieser Anstieg kann durch den sich verringern Einfluss der sp^2 -gebundenen oberen Monolagen und den zunehmenden Einfluss der Volumenplasmonen mit steigender Informationstiefe erklärt werden.

Abbildung 4.30 zeigt Energieverlustspektren bei Primärenergien von 250 bis 2000 eV, gemessen an einer Schicht, die nach abgeschlossener c-BN-Nukleation bei einer reduzierten Substratvorspannung von -80 V abgeschieden wurde. Im Gegensatz zu der bei konstanter Substratvorspannung von -200 V hergestellten c-BN-Schicht kann hier nur bei der geringsten Primärenergie von 250 eV ein leichter Einfluss durch die Anregung des $\pi-\pi^*$ -Überganges im Spektrum erkannt werden. Die sp^2 -gebundene Oberflächenschicht ist wesentlich dünner.

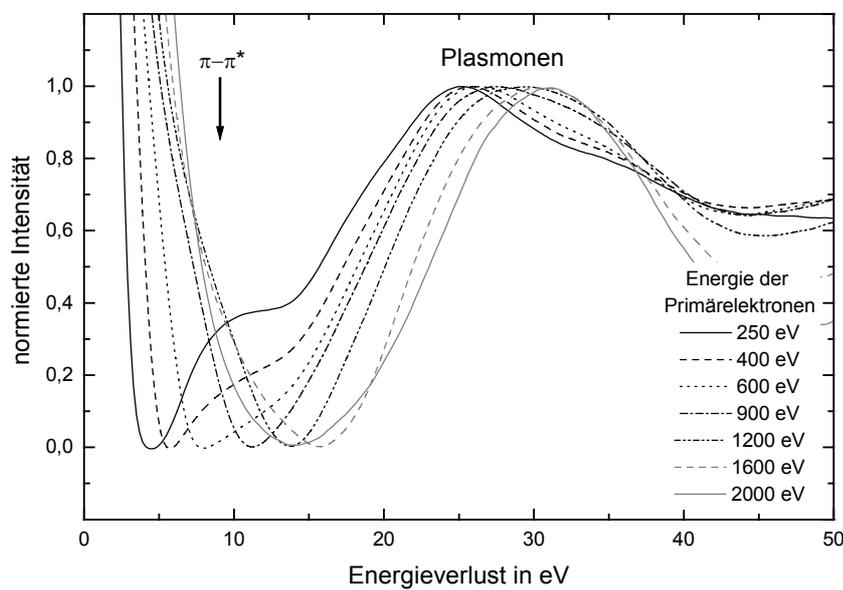


Abbildung 4.29: Elektronenenergieverlustspektren für Primärelektronenenergien von 250 bis 2000 eV von einer Bornitrid-Schicht (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,2 Pa, P_{HF-Target} = 300 W, U_{Substrat} = -200 V, T_{Substrat} = 350 °C).

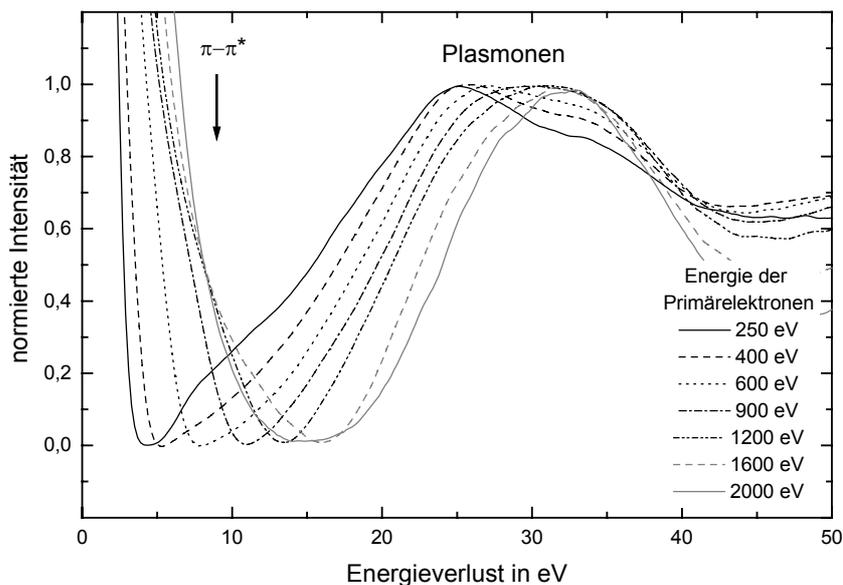


Abbildung 4.30: Elektronenenergieverlustspektren für Primärelektronenenergien von 250 bis 2000 eV einer Bornitrid-Schicht, die bei reduzierter Substratvorspannung von -80 V nach der Nukleation von kubischem Bornitrid bei -200 V Substratvorspannung hergestellt wurde (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,2 Pa, P_{HF-Target} = 300 W, T_{Substrat} = 350 °C).

Der direkte Vergleich der Energieverluste durch Plasmonenanregung in einer konventionell bei einer Substratvorspannung von -200 V hergestellten Schicht und einer unter vermindertem Ionenbeschuss bei -80 V abgeschiedenen Schicht ist in Abbildung 4.31 möglich. Sie zeigt die Abhängigkeit der Plasmonenenergie von der Primärelektronenenergie. Die aufgetragene Plasmonenenergie entspricht dem Intensitätsmaximum im Verlustspektrum. Die Plasmonenenergie erhöht sich bei der unter reduziertem Ionenbeschuss abgeschiedenen Schicht mit steigender Primärenergie stetig und erreicht ab einer Primärenergie von 1800 eV maximale Verlustenergien von über 32 eV. Dagegen kann an der bei einer Substratvorspannung von -200 V hergestellten c-BN-Schicht nur eine maximale Plasmonenenergie von 31 eV ermittelt werden. Die bei geringerer Ionenenergie hergestellte Schicht zeigt ab einer Primärenergie von 500 eV beständig eine um etwa 1 eV höhere Plasmonenenergie. Diese Energiedifferenz deutet auf eine durch den Ionenbeschuss bedingte Bildung von Defekten neben der verdichtenden Wirkung und lässt auf Entstehung einer dichteren kubischen Struktur mit weniger Gitterfehlern, wie Leerstellen oder Frenkel-Paaren durch den verminderten Ionenbeschuss schließen.

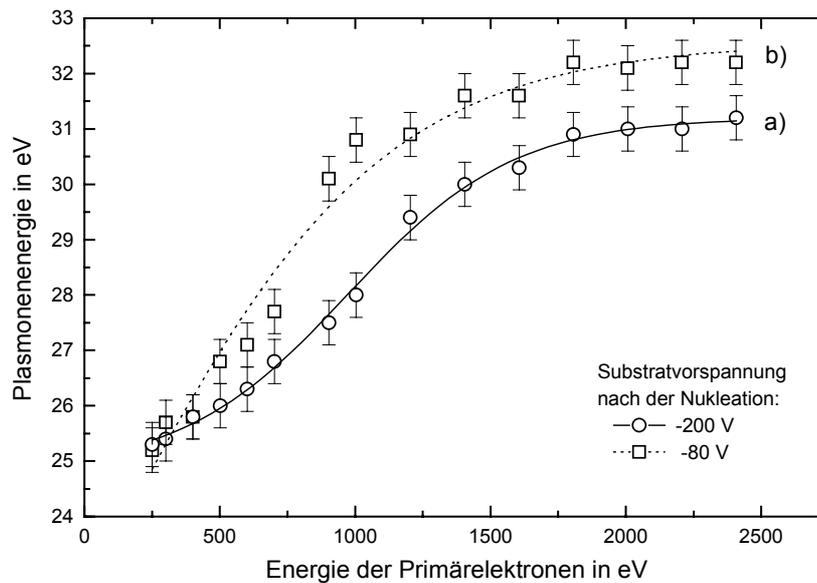


Abbildung 4.31: Abhängigkeit der Plasmonenenergie von der Primärelektronenenergie gemessen an Bornitrid-Schichten mit vergleichbarem Gehalt an kubischer Phase von etwa 85 % für a) Abscheidung unter Einfluss einer konstanten Substratvorspannung von -200 V, b) Abscheidung mit reduzierter Substratvorspannung von -80 V nach einer Nukleation der kubischen Phase bei einer Substratvorspannung von -200 V.

4.2.2 Abscheidung bei hoher Ionenenergie

Für die Realisierung von Schichten mit Dicken von mehreren 100 nm bei gleichzeitig ausreichend hoher Haftfestigkeit und Langlebigkeit des Schicht-Substrat-Verbundes sollten Beschichtungsparameter ausgewählt werden, die es erlauben, Schichten mit minimierten Druckeigenstressungen aber dabei möglichst großem c-BN-Gehalt herzustellen.

In Abbildung 4.32 sind für Schichten, die bei unterschiedlicher Substratvorspannung hergestellt wurden, c-BN-Gehalt und Eigenstressungen nach der Beschichtung sowie nach einer Temperaturbehandlung gegenübergestellt. So zeigen Schichten, die mit einer Substratvorspannung von -600 V (d. h. nahe der Rückzerstäubungsgrenze) hergestellt wurden, ein Verhältnis von c-BN-Gehalt zu Eigenstressungen von etwa $7,8 \% \text{ GPa}^{-1}$ auf. Im Vergleich dazu führt die Abscheidung bei einer Substratvorspannung von -300 V zu einer maximalen Verdichtung, die sich in einem maximalen c-BN-Gehalt aber auch maximalen Eigenstressungen äußert. Das Verhältnis von c-BN-Gehalt zu kompressiven Eigenstressungen dieser Schicht beträgt lediglich $2,9 \% \text{ GPa}^{-1}$. Die Anwendung einer verhältnismäßig hohen

Ionenenergie, d. h. größer als die Energie, die eine maximale Verdichtung und maximale Eigenspannungen bewirkt, führt zu Schichten, die ein günstiges großes Verhältnis von c-BN-Gehalt zu Eigenspannungen aufweisen. Zusätzlich wird für die Schichten, die bei Einwirkung eines höherenergetischen Ionenbeschusses abgeschieden wurden, ein außerordentlich großes Potential zur Eigenspannungsrelaxation durch eine Temperaturnachbehandlung beobachtet. Während des Temperns im Vakuum für 2 h bei 900 °C sinken die Eigenspannungen um etwa 65 % auf 3 GPa. Hingegen werden bei Schichten, die unter Anwendung einer Substratvorspannung von -300 V entstehen, während der Temperaturnachbehandlung lediglich 30 % der Eigenspannungen abgebaut. Ein signifikanter Einfluss der Temperaturbehandlung auf den c-BN-Gehalt wird nicht registriert.

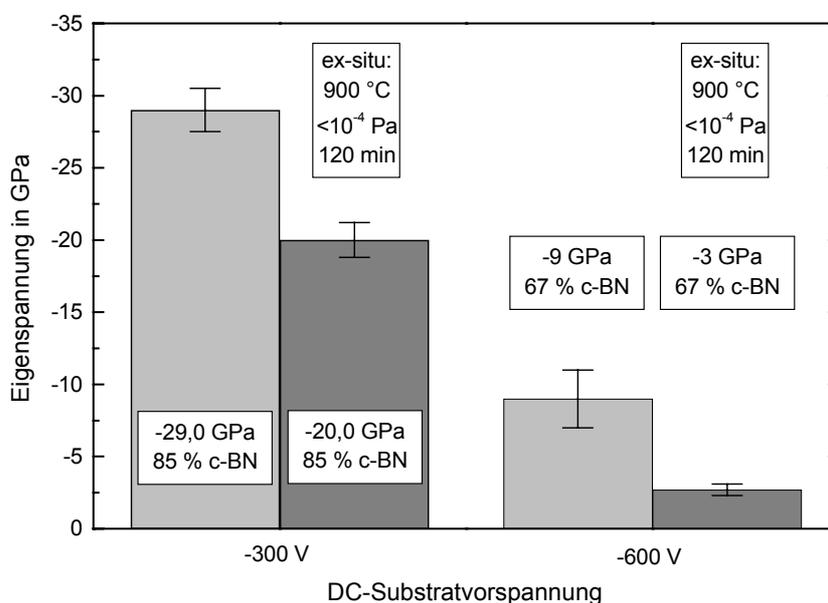


Abbildung 4.32: Vergleich von c-BN-Gehalt und Eigenspannung von Schichten, die bei einer Substratvorspannung von -300 V bzw. -600 V hergestellt wurden, sowie der Vergleich der Eigenspannungen dieser Schichten nach der Beschichtung und einer daran anschließenden Temperaturbehandlung im Vakuum bei 900 °C für 120 min (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,3 Pa, P_{HF-Target} = 500 W, T_{Substrat} = 350 °C).

Durch Abscheidung unter optimierten Bedingungen hinsichtlich günstigem Verhältnis von c-BN-Gehalt zu Eigenspannungen sowie durch eine Temperaturnachbehandlung gelang es, eine dicke gut haftende Bornitrid-Schicht auf einem Silizium-Substrat herzustellen. Die angewendeten Beschichtungsparameter sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus der Charakterisierung dieser Schicht wiedergegeben.

	BN-Abscheidung
Arbeitsgasdruck	0,3 Pa
Arbeitsgaszusammensetzung	90 % Ar, 10 % N ₂
HF-Targetleistung	425 W
DC-Substratvorspannung	-700 V
Substrattemperatur in °C	350 °C
	Temperaturbehandlung
Druck	< 10 ⁻⁴ Pa
Temperatur	900 °C
Dauer	2 h

Tabelle 4.1: Parameter für eine hinsichtlich Verhältnis von c-BN-Gehalt zu Eigenspannungen optimierte Beschichtung und Temperaturnachbehandlung.

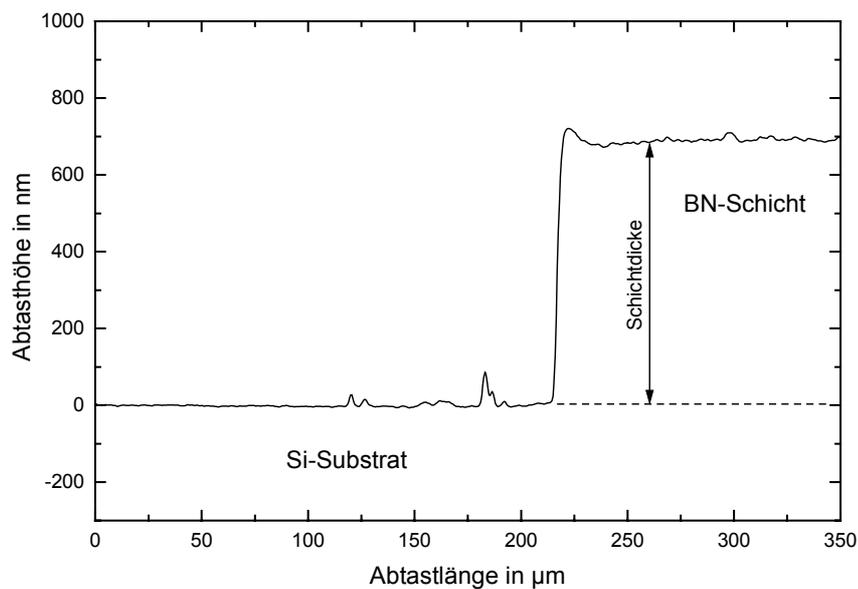


Abbildung 4.33: Profilometerabstastung über die Bruchkante einer BN-Schicht auf einem Si-Substrat. Die Schicht wurde entsprechend der in Tabelle 4.1 aufgeführten Parameter hergestellt.

In Abbildung 4.33 ist das Höhenprofil eines Übergangs zwischen freiliegendem Substrat und Bornitrid-Schicht dargestellt. Es wurde eine Schichtdicke von 690 nm bestimmt.

Abbildung 4.34 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer hinsichtlich Verhältnis von c-BN-Gehalt zu Eigenspannungen optimierten Bornitrid-Schicht auf einem

Silizium-Substrat. Zu erkennen ist eine raue Oberfläche sowie eine stark zerklüftete Bruchfläche.

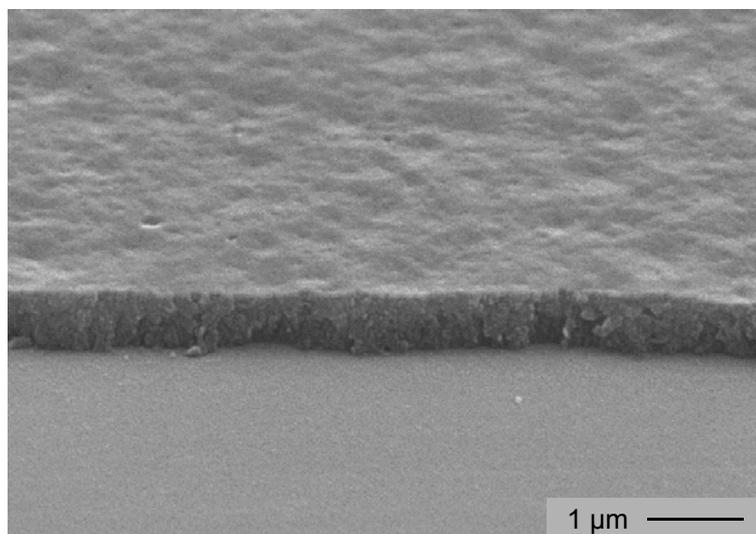


Abbildung 4.34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bornitrid-Schicht auf einem Silizium-Substrat, hergestellt entsprechend der in Tabelle 4.1 wiedergegebenen Parameter.

Die Bornitrid-Schicht wurde mittels FTIR-Spektroskopie bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung untersucht. Das Infrarotspektrum sowie die zur Bestimmung des Gehaltes an kubischer Phase einzeln modellierten Banden ist in Abbildung 4.35 dargestellt. Aus dem Flächenverhältnis der B-N-B-Biegeschwingungsbande und der Reststrahlenbande ergibt sich ein c-BN-Gehalt von etwa 80 %. Zu bemerken ist eine sehr starke Verbreiterung der c-BN-Reststrahlenbande, die auf eine hohe Defektdichte infolge des extremen Ionenbeschusses schließen lässt.

Mittels Röntgenreflektivitätsmessungen wurde eine Dichte der Schicht von $3,2 \text{ g cm}^{-3}$ ermittelt. Dieser Wert steht im Einklang mit dem durch die FTIR-Spektroskopie bestimmten c-BN-Gehalt unter der Annahme einer Dichte von $2,3 \text{ g cm}^{-3}$ für die sp^2 -gebundenen Bereiche sowie einer Dichte von $3,5 \text{ g cm}^{-3}$ für reines c-BN.

Die Schicht wurde am Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Ein Elektronenbeugungsbild ist in Abbildung 4.36 zu sehen. Die Beugungsaufnahme wurde mit Hilfe des Quotientenverfahrens ausgewertet. Danach lassen sich die auf dem Negativ erkennbaren Beugungsringe eindeutig den (111)-, (220)- und (311)-Ebenen eines kubischen Kristallgitters zuschreiben. Für die Gitterkonstante wurde ein Wert von $0,347 \text{ nm}$ bestimmt. Im Zentrum des Beugungsbildes sind zwei sich gegenüberliegend diffuse Reflexe zu erkennen, die auf sp^2 -

gebundene Strukturen ohne Fernordnung hinweisen. Abbildung 4.36 zeigt neben der Beugungsaufnahme ein Dunkelfeldbild der (111)-orientierten Kristallite.

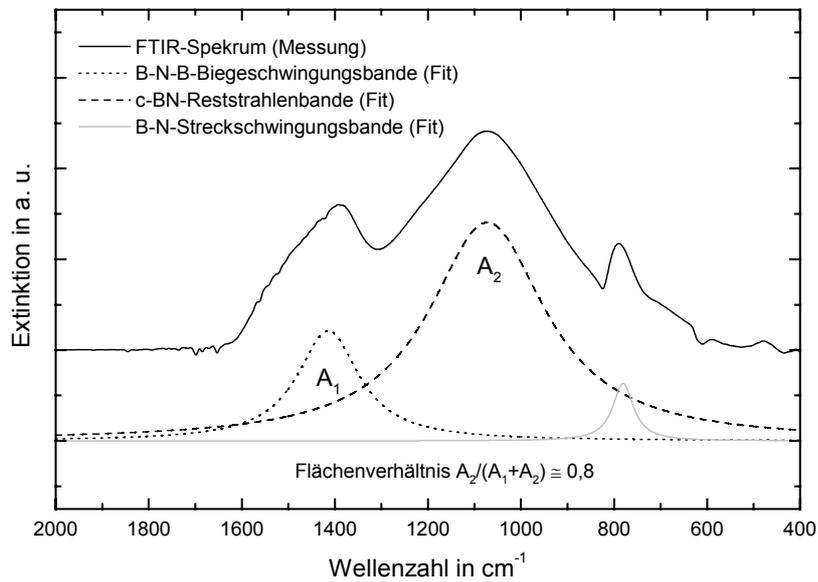


Abbildung 4.35: FTIR-Spektrum und die zur Bestimmung des c-BN-Gehaltes modellierten Lorentz-Funktionen einer bei hoher Ionenenergie abgeschiedenen BN-Schicht.

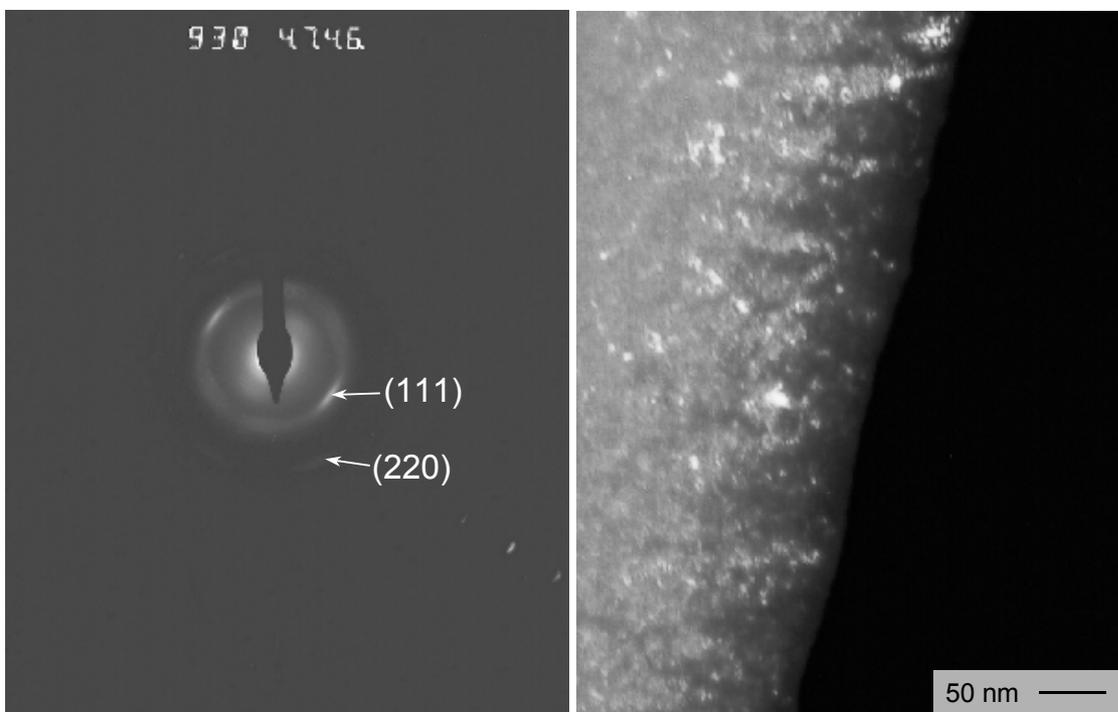


Abbildung 4.36: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der bei hoher Ionenenergie abgeschiedenen Bornitrid-Schicht: Beugungsbild (links), Dunkelfeldbild der (111)-orientierten c-BN-Kristallite (rechts).

Beugungsring-Nr. i	1	2	3
Durchmesser auf Vergrößerung D_V in mm	73,7	121,0	142,0
Durchmesser auf Negativ D_N in mm	18,2	29,9	35,1
Gitterebenenabstand d_{hkl} in nm	0,201	0,123	0,104
$d_{hkl}(i) / d_{hkl}(i=1)$ experimentell	1,000	1,642	1,927
$d_{hkl}(i) / d_{hkl}(i=1)$ theoretisch	1,000	1,633	1,915
hkl	111	220	311
relative Abweichung in %	0,00	0,54	0,62
Gitterkonstante a in nm	0,348	0,346	0,346
Mittelwert der Gitterkonstante a in nm	0,347		
Standardabweichung der Gitterkonstante a in nm	0,001		

Tabelle 4.2: Auswertung des Elektronenbeugungsbildes in Abbildung 4.36 nach dem Quotientenverfahren für das kubische Kristallgitter.

Eine Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der bei hoher Ionenenergie abgeschiedenen Bornitrid-Schicht fand mit Hilfe der Nanoindentierung statt. Bei den Messungen erfolgte eine Variation der maximalen Prüfkraft von 0,5 bis 10 mN. In Abbildung 4.37 ist die Abhängigkeit der plastischen Härte und des reduzierten E-Moduls von der maximalen Eindringtiefe wiedergegeben. Die Maximalwerte für die Härte werden mit 38 GPa für Prüfkraften von 2 und 3 mN registriert. Dabei treten maximale Eindringtiefen von 55 bzw. 75 nm auf. Diese Eindringtiefen liegen in der Größenordnung von 10 % der Schichtdicke, womit eine Beeinflussung der Härtemessung durch das Substrat ausgeschlossen werden kann. Bei maximalen Eindringtiefen von 110 nm und darüber ist ein deutlicher Substrateinfluss zu erkennen. Die gegenüber der Schichthärte kleinere Härte des Silizium-Substrates führt hier zu geringeren gemessenen Härtewerten. Bei maximalen Eindringtiefen kleiner als 55 nm wird die Härtemessung durch die Oberflächenrauheit verfälscht, wodurch ebenfalls kleinere Härtewerte gemessen werden als bei maximalen Eindringtiefen von 55 oder 75 nm.

Der reduzierte E-Modul reagiert erwartungsgemäß empfindlicher auf den Substrateinfluss. So zeigt der reduzierte E-Modul bei den kleinsten Prüflasten von 0,5 und 1 mN seinen Maximalwert von 225 GPa. Mit steigender maximaler Eindringtiefe fällt der reduzierte E-Modul degressiv ab und nähert sich dem Wert des Silizium-Substrates an.

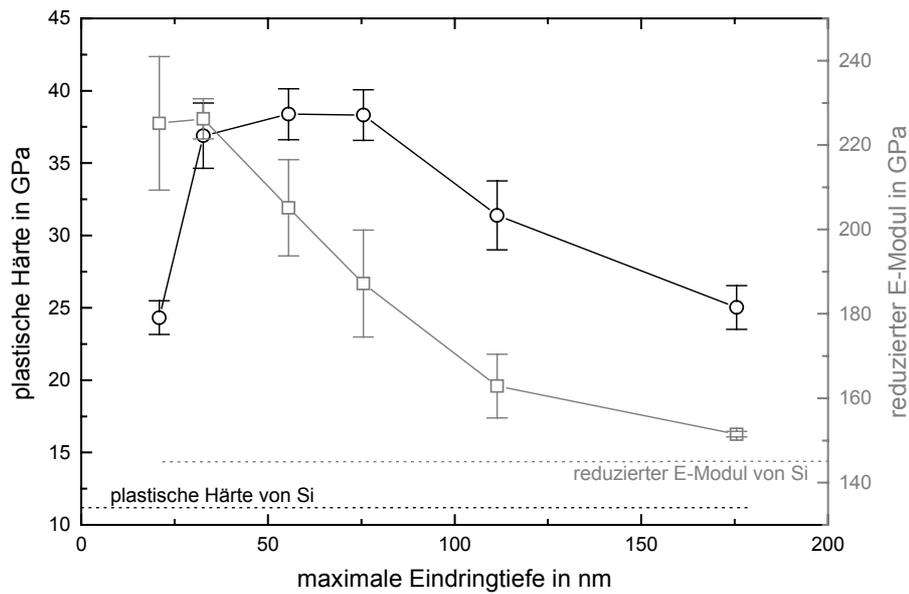


Abbildung 4.37: Zusammenhang zwischen maximaler Eindringtiefe und plastischer Härte bzw. reduziertem E-Modul für eine bei hoher Ionenenergie auf Silizium-Substrat entsprechend der in Tabelle 4.1 angegebenen Bedingungen hergestellten Bornitrid-Schicht.

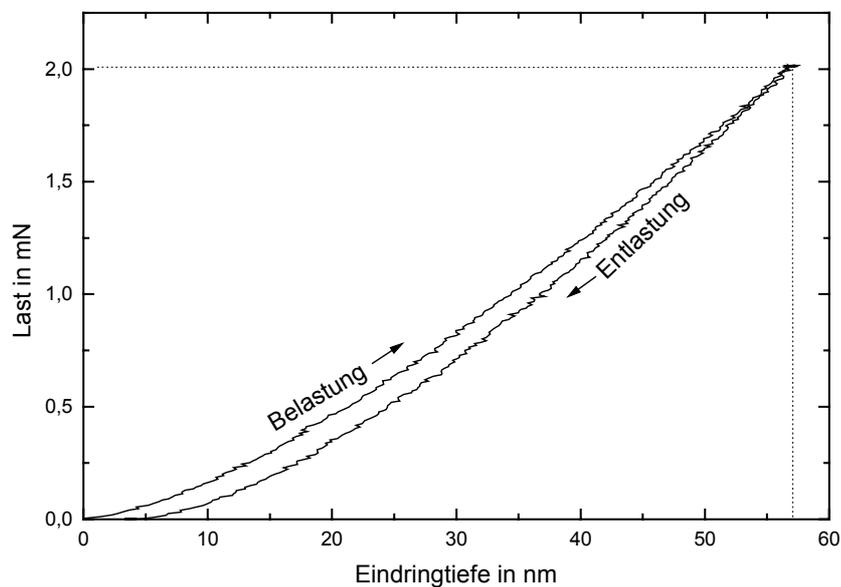


Abbildung 4.38: Exemplarische Last-Eindringtiefen-Kurve bei der Nanoindentierung mit einer maximalen Prüfkraft von 2 mN an der bei hoher Ionenenergie auf Silizium-Substrat abgeschiedenen Bornitrid-Schicht mit einem c-BN-Gehalt von etwa 80 %.

Abbildung 4.38 zeigt die Abhängigkeit der Eindringtiefe des Prüfkörpers von der Last beim Be- wie auch Entlastungsvorgang unter Anwendung einer maximalen Prüfkraft von 2 mN.

Die während des Belastungsvorganges eingebrachte Energie wird zu etwa 90 % in einer elastischen Deformation der Probe umgesetzt.

4.2.3 Gradient in der chemischen Zusammensetzung am Übergang Substrat-Schicht

Die lichtmikroskopische Aufnahme in Abbildung 4.39 zeigt eine Schicht aus kubischem Bornitrid, die nach bereits 10 min in Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre sich vollständig vom Silizium-Substrat abgelöst hat. Dieses typisch adhäsive Versagen des Schicht-Substrat-Verbundes verdeutlicht die Problematik der ungenügenden Haftfestigkeit.

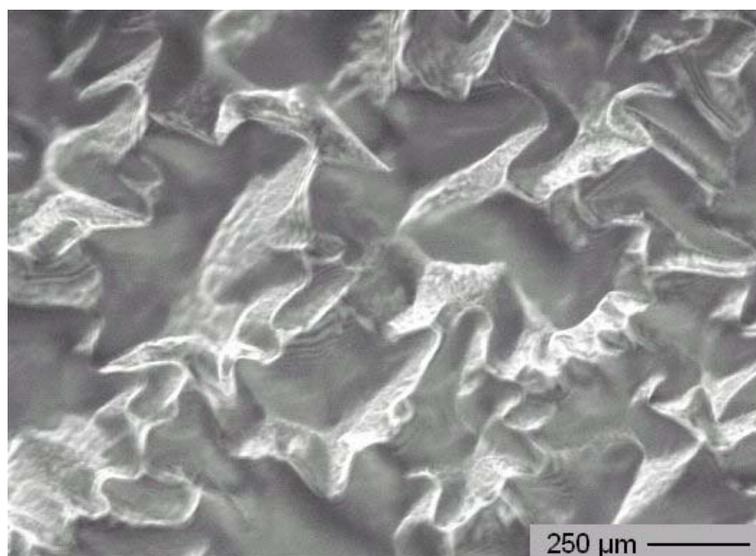


Abbildung 4.39: Lichtmikroskopische Aufnahme einer vollständig vom Silizium-Substrat abgelösten Schicht aus kubischem Bornitrid nach 10 min an Luft (100 % N₂, p = 0,5 Pa, P_{HF-Target} = 300 W, U_{Substrat} = -180 V).

Zur Steigerung der Haftfestigkeit wird zunächst eine 50 nm dicke Haftvermittlerschicht auf dem Silizium-Substrat in reinem Argon-Plasma bei einem Druck von 0,8 Pa abgeschieden. Der hohe Argon-Druck soll zu einer Bornitrid-Schicht mit einem Bor-Überschuss führen und eine gute Adhäsion zum Silizium-Substrat garantieren. Im Anschluss wird bei einer Substratvorspannung von -180 V durch einen kontinuierlichen Gasaustausch von Argon gegen Stickstoff und gleichzeitiger Senkung des Druckes von 0,8 auf 0,5 Pa eine Schicht mit Bor-Gradienten von borreichem zu nahezu stöchiometrischem Bornitrid hergestellt. Ein zu hoher Bor-Überschuss behindert die Bildung der kubischen Phase. Der im Verlauf der Beschichtung

sich stetig verringernde Bor-Überschuss bewirkt einen nur allmählichen Anstieg des c-BN-Gehaltes und damit eine nur langsame Erhöhung der Druckeigenstressungen. Ein sprunghafter Anstieg der lokalen Eigenstressungen wird vermieden. Auf der Lage mit dem Gradienten in der chemischen Zusammensetzung wird nun eine Schicht unter den für ein Wachstum von kubischem Bornitrid optimalen Bedingungen in reinem Stickstoff-Plasma bei einem Druck von 0,5 Pa und -180 V Substratvorspannung abgeschlossen.

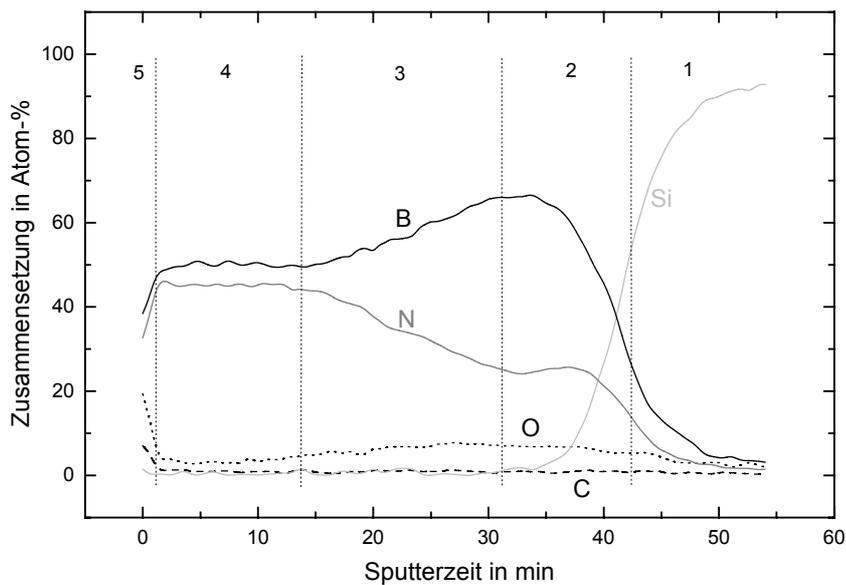


Abbildung 4.40: Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung einer Bornitrid-Schicht mit einem Gradienten in der chemischen Zusammensetzung am Übergang Substrat-Schicht, bestimmt mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie mit folgenden charakteristischen Bereichen: 1 - Silizium-Substrat, 2 - borreiche Haftvermittlerschicht, 3 - Gradient in der chemischen Zusammensetzung mit fallendem B/N-Verhältnis, 4 - Deckschicht mit Stöchiometrie nahe BN, 5 - Oberfläche mit Adsorbaten.

Mittels AES-Untersuchungen wurde ein Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung bestimmt, das in Abbildung 4.40 dargestellt ist. Die Probe wurde von Elektronen mit einer Primärenergie von 10 keV angeregt. Der Materialabtrag erfolgte mittels Festkörperzerstäubung durch Argon-Ionen mit einer Energie von 2 keV. Das AES-Tiefenprofil zeigt mehrere charakteristische Bereiche, unter denen die einzelnen Abschnitte des Schichtkonzeptes wiederzuerkennen sind. Auf das Silizium-Substrat folgt die borreiche Haftvermittlerschicht, die ein maximales Verhältnis von Bor zu Stickstoff von 2,8 zeigt. Die Sauerstoff-Konzentration liegt bei maximal 7 Atom-%. Es schließt sich der Abschnitt des Gradienten in der chemischen Zusammensetzung an. Das Verhältnis von Bor zu Stickstoff

ändert sich kontinuierlich von 2,8 auf annähernd 1. Gleichzeitig fällt der Sauerstoff-Gehalt von etwa 7 auf 4 Atom-%. Die im Anschluss abgeschiedene Deckschicht ist durch eine nahezu ausgeglichene Bor-Stickstoff-Stöchiometrie gekennzeichnet und enthält weniger als 4 Atom-% Sauerstoff. Über die gesamte Schichtdicke liegt die Kohlenstoff-Konzentration bei etwa 1 Atom-%. An der Oberfläche sind erhöhte Sauerstoff- wie auch Kohlenstoff-Gehalte zu registrieren, die durch Adsorbate hervorgerufen werden.

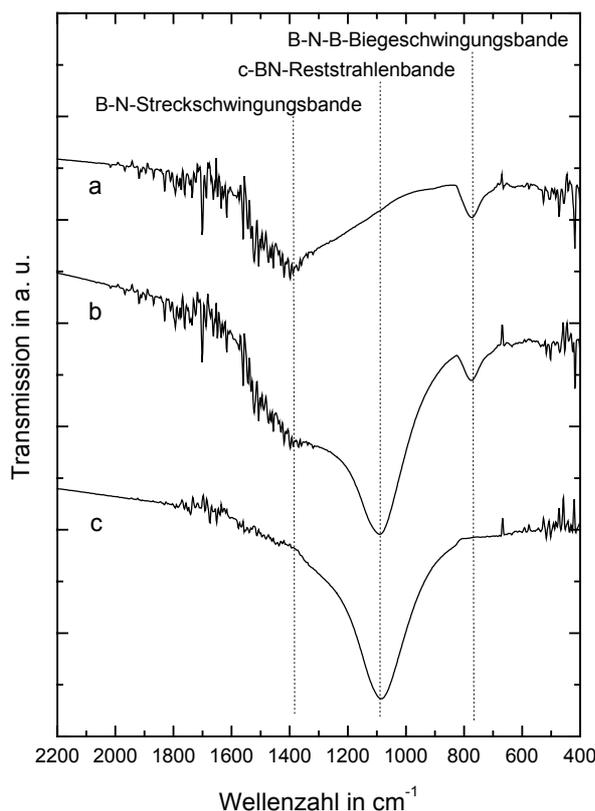


Abbildung 4.41: FTIR-Untersuchung von Proben mit Bor-Gradienten: a - Probe mit Gradienten in der chemischen Zusammensetzung ohne c-BN-reiche Deckschicht, b - Probe mit Gradienten in der chemischen Zusammensetzung und c-BN-reicher Deckschicht, c - Differenzspektrum aus a und b.

Es wurden FTIR-Untersuchungen an Bornitrid-Schichten mit Gradienten in der chemischen Zusammensetzung am Übergang Substrat-Schicht durchgeführt. Die Infrarotspektren sind in Abbildung 4.41 dargestellt. Eine Probe, die ohne Deckschicht hergestellt wurde, zeigte das Spektrum a. Zu erkennen sind die für sp^2 -gebundene Bornitrid-Phasen typischen Banden für Streck- und Biegeschwingungen. Im Bereich der c-BN-Reststrahlenbande ist nur eine geringfügige Absorption vorhanden, die auf die einsetzende Nukleation von kubischem Bornitrid hinweist. Der Bor-Überschuss äußert sich in einer übermäßigen Verbreiterung der Streckschwingungsbande. Das Spektrum b wurde an einer Schicht registriert, die mit einer

Deckschicht abgeschieden wurde. Zusätzlich zu den im Spektrum a sichtbaren Signalen tritt hier deutlich die c-BN-Reststrahlenbande hervor. Um nur die IR-Signale der Deckschicht zu erhalten, wurde aus Spektrum a und b die Differenz (Spektrum c) ermittelt. Es zeigt sich, dass die Deckschicht aus nahezu phasenreinem kubisches Bornitrid besteht.

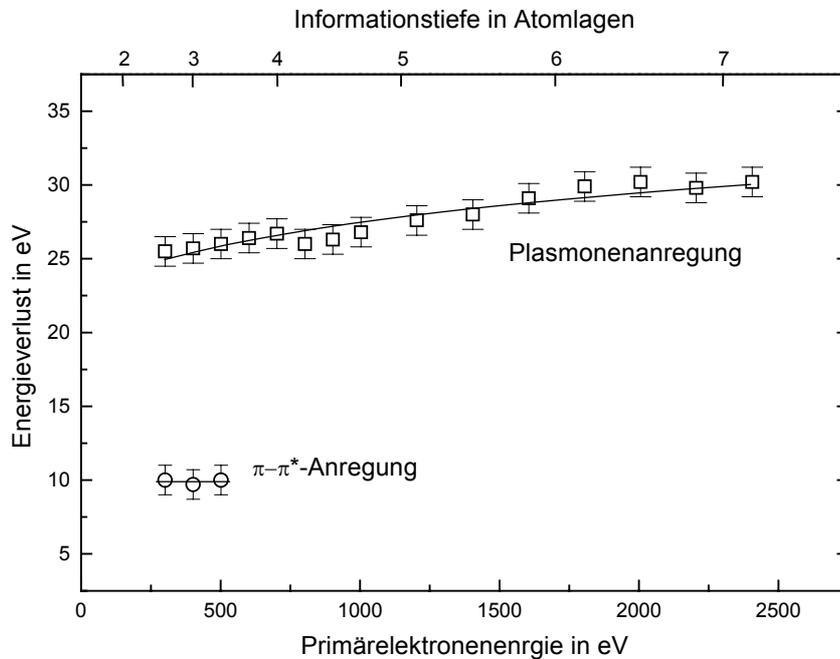


Abbildung 4.42: Energieverlust der Primärelektronen durch Plasmonenanregung und Anregung von π - π^* -Übergängen in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie bei EELS-Untersuchungen in Reflexion an einer Schicht mit Bor-Gradienten und c-BN-reicher Deckschicht.

Die Bindungsverhältnisse in der Deckschicht wurden durch Elektronenenergieverlustspektroskopie in Reflexion analysiert. Es erfolgte eine Variation der Energie der anregenden Elektronen von 300 bis 2400 eV, so dass wegen der energieabhängigen Reichweite der Primärelektronen Informationen aus verschiedenen Tiefen der Probe gesammelt wurden. Die Abhängigkeit des Energieverlustes von der von der Energie der Primärelektronen bzw. von der Informationstiefe ist in Abbildung 4.42 dargestellt. Die Informationstiefe wurde über die empirische Formel von Seah und Dench [Sea79] (Gleichung 4.1) zur Berechnung der mittleren inelastischen freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie abgeschätzt.

$$\lambda = \frac{2170 \cdot a \cdot [\text{eV}^2]}{E^2} + 0,72 \cdot \sqrt{\frac{a^3 \cdot E}{[\text{nm} \cdot \text{eV}]}}$$

Gleichung 4.1

- λ – mittlere inelastische freie Weglänge der Elektronen
- a – Monolagendicke
- E – Energie der Elektronen

Es wurden zwei verschiedene Verlustmechanismen beobachtet. Für Anregungsenergien zwischen 300 und 500 eV wurden Energieverluste von etwa 10 eV bemerkt, die durch Anregung von π - π^* -Übergängen entstehen. Diese Übergänge finden im Bornitrid nur statt, wenn sp^2 -hybridisierte Bindungen vorliegen. Es kann demnach auf sp^2 -gebundene Atomanordnungen in den obersten 2 bis 3 Monolagen der Schicht geschlossen werden. Die Tatsache, dass bei Anregung mit Elektronenenergien über 500 eV keine π - π^* -Übergänge mehr beobachtet werden, deutet auf sp^3 -hybridisiertes Bornitrid im Bereich unterhalb der ersten Atomlagen hin. Dieser Aufbau des oberflächennahen Bereiches kann über das Subplantationsmodell erklärt werden, das die Entstehung von kubischem Bornitrid unter der Oberfläche durch die verdichtende Wirkung des Ionenbeschusses beschreibt. Dabei bleiben weniger dichte Atomanordnungen an der Oberfläche erhalten. Für den gesamten Primärelektronenenergiebereich wurden Verluste durch Plasmonenanregung registriert. Der Energieverlust nimmt mit der Anregungsenergie von 25 eV degressiv auf 30 eV zu. Die geringeren Energieverluste in den ersten Monolagen der Probe resultieren aus einer Anregung von Plasmonen im sp^2 -gebundenem Bornitrid wie auch von Oberflächenplasmonen. Der Anstieg der Plasmonenenergie mit der Informationstiefe wird auf eine Zunahme der Plasmonenanregung in sp^3 -hybridisierten Bereichen wie auch eine Zunahme der Anregung von Volumenplasmonen zurückgeführt. Eine maximale Plasmonenenergie von etwa 30 eV bestätigt die Erkenntnisse aus der FTIR-Untersuchung, dass die hergestellte Deckschicht beinahe nur aus der kubischen Phase aufgebaut ist.

Es erfolgten transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer Schicht mit Gradienten in der chemischen Zusammensetzung am Übergang Substrat-Schicht. In Abbildung 4.43 ist ein Elektronenbeugungsbild wiedergegeben, das nach dem Quotientenverfahren ausgewertet wurde (Tabelle 4.3). Die drei äußeren Beugungsringe können danach den (111)-, (220)- und (311)-Ebenen eines kubischen Kristallgitters zugeordnet werden, das eine Gitterkonstante von 0,343 nm besitzt. Zusätzlich zu den in Tabelle 4.3 aufgeführten Beugungsreflexen des kubischen Gitters wird ein Signal beobachtet, das von den (0002)-Ebenen des hexagonalen Bornitrids mit einem Gitterebenenabstand von 0,312 nm hervorgerufen wird. Abbildung 4.43 zeigt neben der Beugungsaufnahme ein Dunkelfeldbild der (111)-orientierten Kristallite.

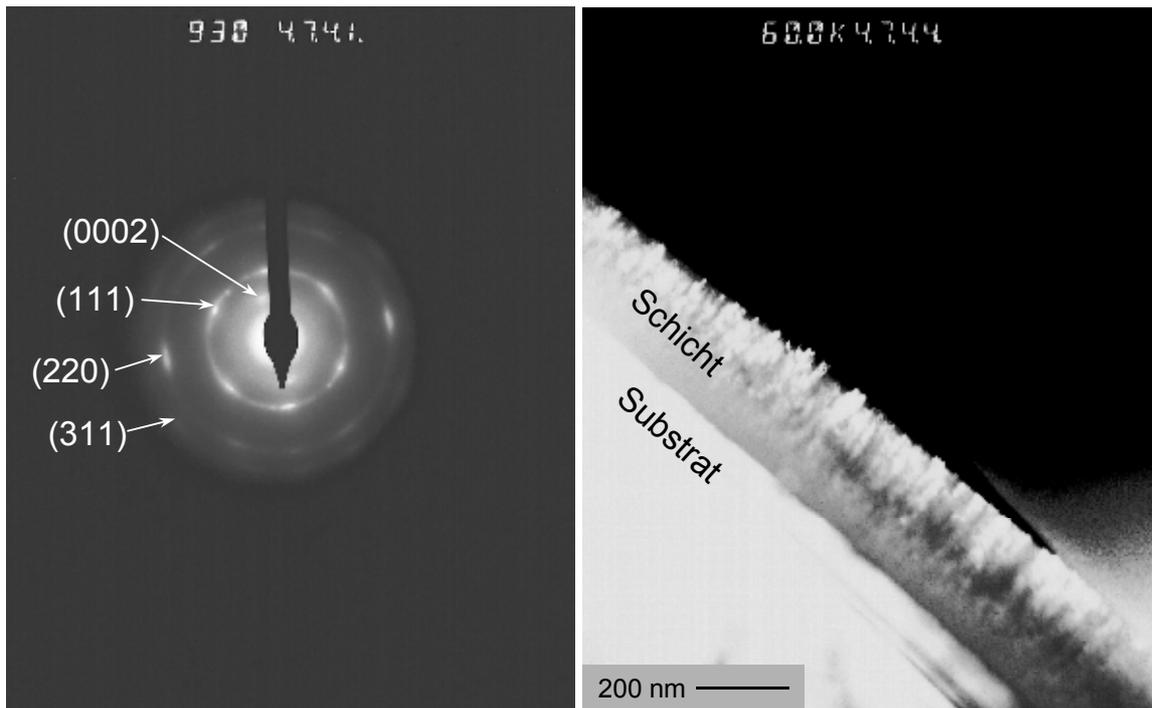


Abbildung 4.43: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer Bornitrid-Schicht mit Bor-Gradienten und c-BN-reicher Deckschicht: Beugungsbild (links), Dunkelfeldbild der (111)-orientierten c-BN-Kristallite (rechts).

Beugungsring-Nr. i	1	2	3
Durchmesser auf Vergrößerung D_V in mm	73,5	119,0	141,0
Durchmesser auf Negativ D_N in mm	18,5	30,0	35,5
Gitterebenenabstand d_{hkl} in nm	0,198	0,122	0,103
$d_{hkl}(i) / d_{hkl}(i=1)$ experimentell	1,000	1,619	1,918
$d_{hkl}(i) / d_{hkl}(i=1)$ theoretisch	1,000	1,633	1,915
hkl	111	220	311
relative Abweichung in %	0,00	0,86	0,18
Gitterkonstante a in nm	0,342	0,345	0,342
Mittelwert der Gitterkonstante a in nm	0,343		
Standardabweichung der Gitterkonstante a in nm	0,002		

Tabelle 4.3: Auswertung des Elektronenbeugungsbildes in Abbildung 4.43 nach dem Quotientenverfahren für das kubische Kristallgitter.

Die mechanischen Eigenschaften einer Schicht mit Gradienten in der chemischen Zusammensetzung am Übergang Substrat-Schicht und c-BN-reicher Deckschicht (Gesamtschichtdicke

etwa 250 nm) wurden durch Nanoindentierung bestimmt. Dabei wurde die maximale Prüfkraft von 0,5 bis 10 mN variiert. Abbildung 4.44 zeigt die Abhängigkeit der plastischen Härte und des reduzierten E-Moduls von der maximalen Eindringtiefe. Die maximale Härte von 45 GPa wird bei einer maximalen Last von 2 mN gemessen. Die dabei registrierte maximale Eindringtiefe von 55 nm entspricht mehr als 20 % der Gesamtschichtdicke, so dass eine Beeinflussung der Härtemessung durch das weniger harte Substrat angenommen werden muss. Bei größeren maximalen Prüflasten als 2 mN sinkt die plastische Härte degressiv und nähert sich dem Härtewert des Silizium-Substrates an. Der reduzierte E-Modul zeigt unter Wirkung der geringsten maximalen Prüflast seinen maximalen Wert mit 230 GPa und fällt mit steigender maximaler Prüflast stetig bis auf 180 GPa bei einer Last von 10 mN ab.

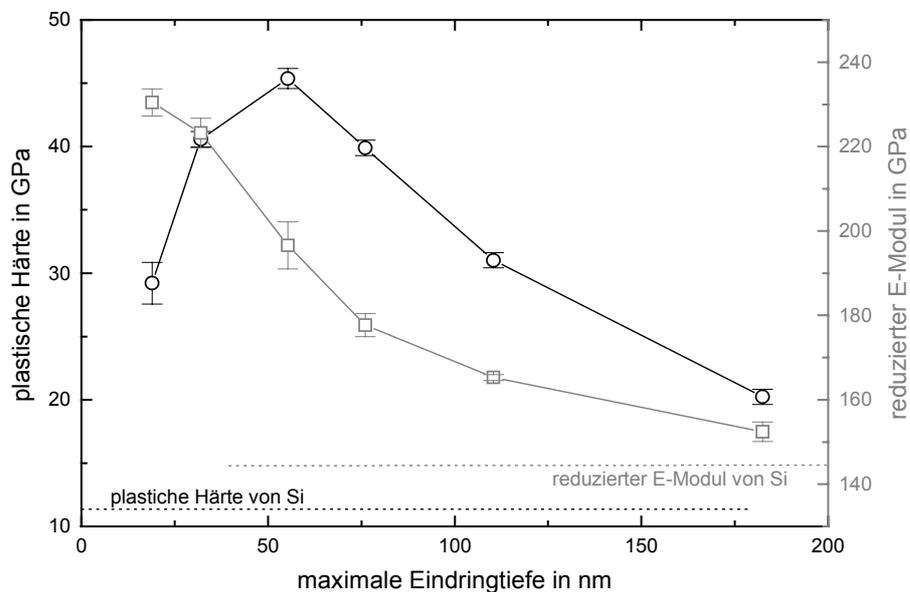


Abbildung 4.44: Abhängigkeit der plastischen Härte und des reduzierten E-Moduls von der maximalen Eindringtiefe bei der Nanoindentierung, gemessen an einer Bornitrid-Schicht mit einem Gradienten in der chemischen Zusammensetzung am Übergang Substrat-Schicht (Gesamtschichtdicke: 250 nm, Dicke der c-BN-reichen Deckschicht: 100 nm).

Abbildung 4.45 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Schicht mit Gradienten in der chemischen Zusammensetzung am Übergang Substrat-Schicht und c-BN-reicher Deckschicht. Das bei der Herstellung angewendete Schichtkonzept liefert eine ausgezeichnete Haftfestigkeit, so dass kein Ablösen der Schicht am Übergang zwischen Silizium-Substrat und Schicht beobachtet werden kann. Jedoch ist die Belastung des Schicht-Substrat-Verbundes bei einer Dicke der c-BN-reichen Deckschicht von etwa 250 nm aufgrund der hohen Druckeigenstressungen zu groß und es kommt zum kohäsiven Substratversagen, das

deutlich an den herausgerissenen Bereichen, die den (100)-Richtungen des Silizium-Substrates folgen, zu erkennen ist.

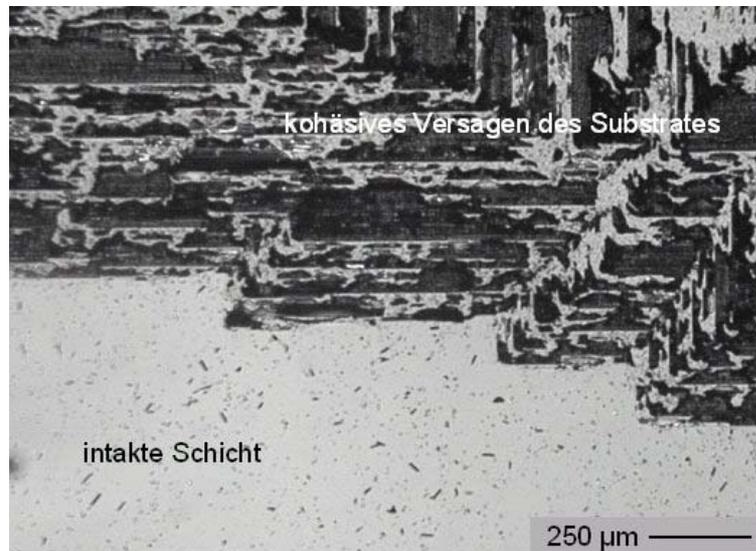


Abbildung 4.45: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Schicht aus kubischem Bornitrid mit einem Gradienten in der chemischen Zusammensetzung am Übergang zwischen Substrat und Schicht, wobei die gute Haftfestigkeit verbunden mit den hohen Eigenspannungen zum partiellen Versagen des Silizium-Substrates führte (Gesamtschichtdicke: 400 nm, Dicke der c-BN-reichen Deckschicht: 250 nm).

4.2.4 Abscheidung auf einer Titandiborid-Vermittlerschicht

Zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Bornitrid-Schichten mit hohem Gehalt an kubischer Phase wurde versucht, Titandiborid-Schichten als Haftvermittler zwischen Substrat und Bornitrid-Schicht einzusetzen. Dazu wurden im ersten Schritt Titandiborid-Schichten über Magnetronzerstäuben hergestellt und bezüglich ihres Aufbaus, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens charakterisiert. Anschließend wurden auf einer optimierten Titandiborid-Schicht die Abscheidung von kubischem Bornitrid durchgeführt.

4.2.4.1 Abscheidung von Titandiborid

Schichten aus Titandiborid (TiB_2) wurden mittels Magnetronzerstäubens in der modifizierten PVD-Beschichtungsanlage hergestellt. Dabei wurde ein Target aus TiB_2 verwendet, das im

Gleichspannungsmodus bei einer Leistung von 100 W betrieben wurde. Als Arbeitsgas wurde reines Argon bei einem Druck von 0,08 Pa eingesetzt. Durch Anlegen einer negativen DC-Vorspannung (0 bis -700 V) an der Substratelektrode konnte die sich bildende Schicht einem Ionenbeschuss ausgesetzt werden.

Charakterisierung des Beschichtungsprozesses

Die Ionenstromdichte wurde in Abhängigkeit vom Arbeitsgasdruck, von der Targetleistung sowie von der angelegten Substratvorspannung bestimmt. Abbildung 4.46 zeigt den Einfluss des Arbeitsgasdruckes beim Magnetronzerstäuben auf die Ionenstromdichte an der geerdeten Substratelektrode. Im Bereich von 0,04 bis 0,1 Pa wird ein leichter Abfall der Ionenstromdichte von 45 auf 40 $\mu\text{A cm}^{-2}$ gemessen. Ab einem Argon-Druck von 0,1 Pa steigt die Ionenstromdichte degressiv bis etwa 64 $\mu\text{A cm}^{-2}$ an. Mit zunehmender DC-Targetleistung steigt die Ionenstromdichte bei geerdeter Substratelektrode und 0,08 Pa Argondruck im Messbereich zwischen 50 und 400 W linear mit der Leistung von 18 auf 175 $\mu\text{A cm}^{-2}$ an (Abbildung 4.47a). Für den Einfluss der Substratvorspannung auf die Ionenstromdichte wurde im Bereich zwischen 0 und -700 V bei einer DC-Targetleistung von 100 W und einem Arbeitsgasdruck von 0,08 Pa ebenfalls ein linearer Zusammenhang beobachtet, der in Abbildung 4.47b dargestellt ist. So steigt die Ionenstromdichte von 43 $\mu\text{A cm}^{-2}$ bei 0 V auf 104 $\mu\text{A cm}^{-2}$ bei -700 V an. Das Plasmapotential liegt beim Magnetronzerstäuben im Gleichspannungsbetrieb in der Nähe des Nullpotentials.

Abbildung 4.48 zeigt den Einfluss der Substratvorspannung bei einer Targetleistung von 100 W und 0,08 Pa Argon-Druck auf die Abscheiderate. Im Messbereich zwischen 0 und -700 V fällt die Abscheiderate infolge der Zunahme von Rückzerstäubungsvorgängen mit der Ionenenergie wie auch der Ionenstromdichte von 15 auf 12 nm min^{-1} gleichmäßig ab. Aus der Abscheiderate bei geerdeter Substratelektrode und den gemessenen Ionenstromdichten (Abbildung 4.47a) ergeben sich Teilchenflussverhältnisse zwischen 0,1 bei einer Substratvorspannung von 0 V und 0,25 bei -700 V.

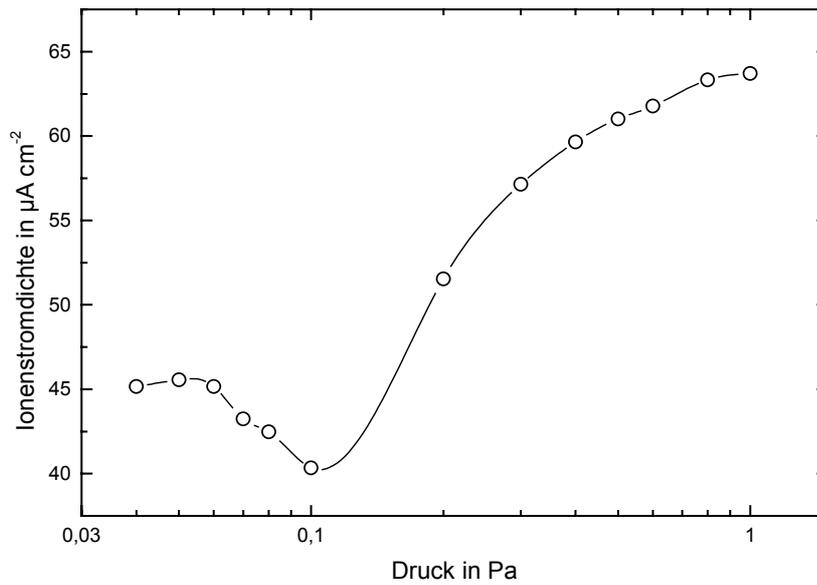


Abbildung 4.46: Ionenstromdichte an der Substratelektrode in Abhängigkeit vom Arbeitsgasdruck (100 % Ar, $P_{\text{DC-Target}} = 100 \text{ W}$, $U_{\text{DC-Substrat}} = 0 \text{ V}$).

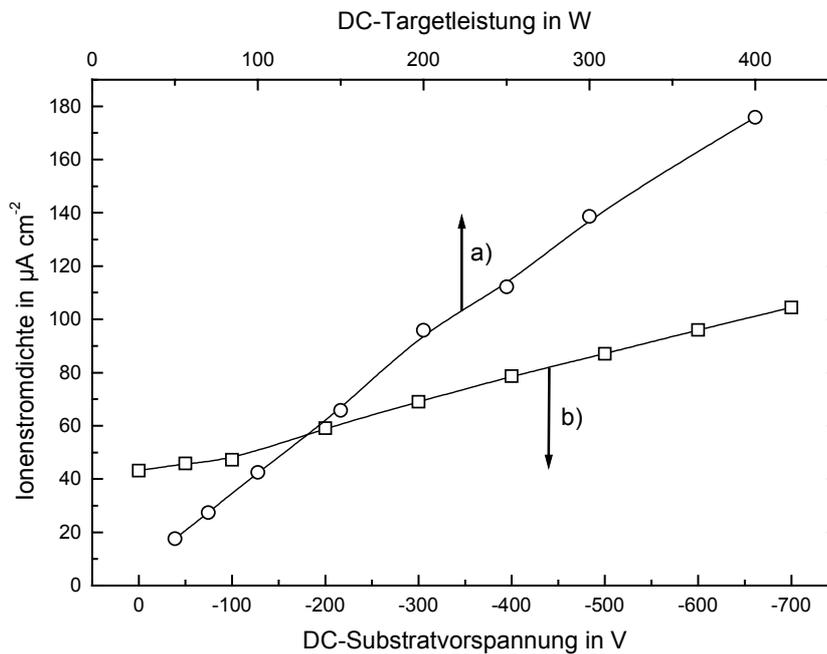


Abbildung 4.47: Abhängigkeit der Ionenstromdichte an der Substratelektrode von a) der Targetleistung bei geerdeter Substratelektrode und b) der Substratvorspannung bei einer Leistung von 100 W am TiB_2 -Target (100 % Ar, $p = 0,08 \text{ Pa}$).

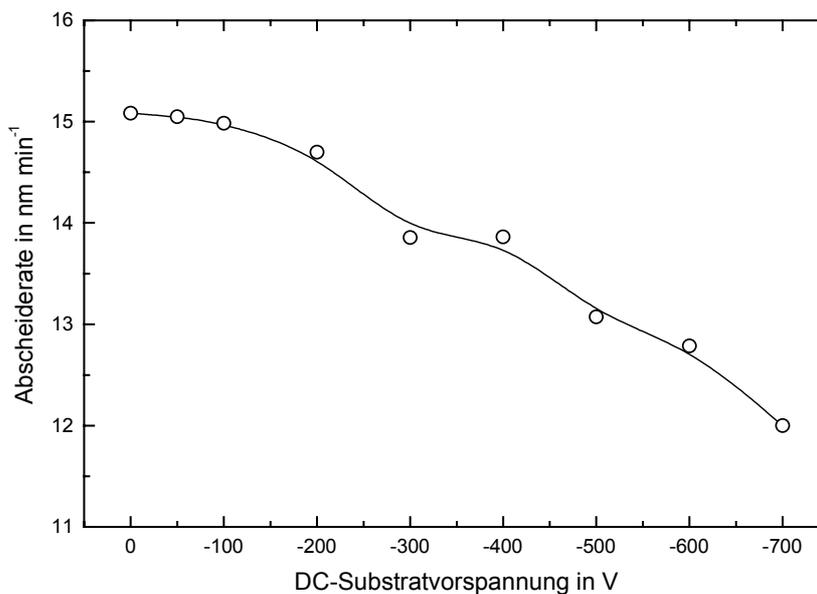


Abbildung 4.48: Abscheiderate bei der Herstellung von Titandiborid-Schichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung (100 % Ar, $p = 0,08 \text{ Pa}$, $P_{\text{DC-Target}} = 100 \text{ W}$).

Aufbau und Eigenschaften der Schichten

Die hergestellten Schichten zeichnen sich durch eine sehr glatte Oberfläche aus. Abbildung 4.49 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer TiB_2 -Schicht auf einem Hartmetallsubstrat. Die glatte Oberfläche und eine dichte kolumnare Morphologie, die sich der Übergangszone des Strukturzonenmodells nach Thornton [Tho74] zuordnen lässt, sind zu erkennen. Die Verwendung der relativ geringen Targetleistung von 100 W und die daraus resultierenden niedrigeren Abscheideraten wirkten sich positiv auf die Oberflächenqualität aus. Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.50 eine Titandiborid-Schicht, die bei einer höheren Targetleistung von 200 W mit einer Abscheiderate von 42 nm min^{-1} hergestellt wurde. Diese Probe zeigt eine raue Schichtoberfläche und stark zerklüftete Bruchflächen.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse durch Elektronenstrahlmikrosondenuntersuchung sind in Abbildung 4.51 zusammengefasst. Die Schichten zeigen Titan-Gehalte zwischen 29 und 35 Atom-%. Der Anteil an Bor liegt zwischen 64 und 68 Atom-%. Damit bewegt sich das Bor-Titan-Verhältnis sich zwischen 1,8 und 2,3. Der Gehalt an Argon in den untersuchten Schichten steigt mit der Substratvorspannung im Bereich zwischen 0 und -700 V von 0,1 bis auf 2,1 Atom-% gleichmäßig an. Dieses Ergebnis kann auf eine mit steigender Ionenenergie

zunehmende Reichweite der Ionen zurückgeführt werden, wodurch mehr Argon durch direkte Subplantation in die Schichten eingebaut werden kann. Der Kohlenstoff-Gehalt der Schichten liegt unabhängig von der Substratvorspannung zwischen 1 und 2 Atom-%. Sauerstoff und Stickstoff konnten in den Schichten nicht nachgewiesen werden. Eine Ausnahme zeigte sich für Schichten, die bei geerdeter Substratelektrode abgeschieden wurden, in denen ein Sauerstoffgehalt mit weniger als 1 Atom-% detektiert wurde.

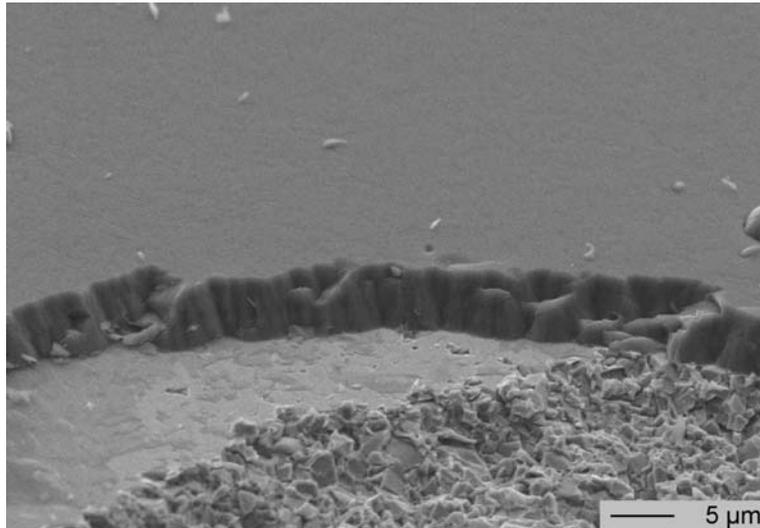


Abbildung 4.49: Repräsentative rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer TiB₂-Schicht, abgeschieden auf einem Hartmetall-Substrat (100 % Ar, $p = 0,08$ Pa, $P_{\text{DC-Target}} = 100$ W, $U_{\text{DC-Substrat}} = -200$ V).

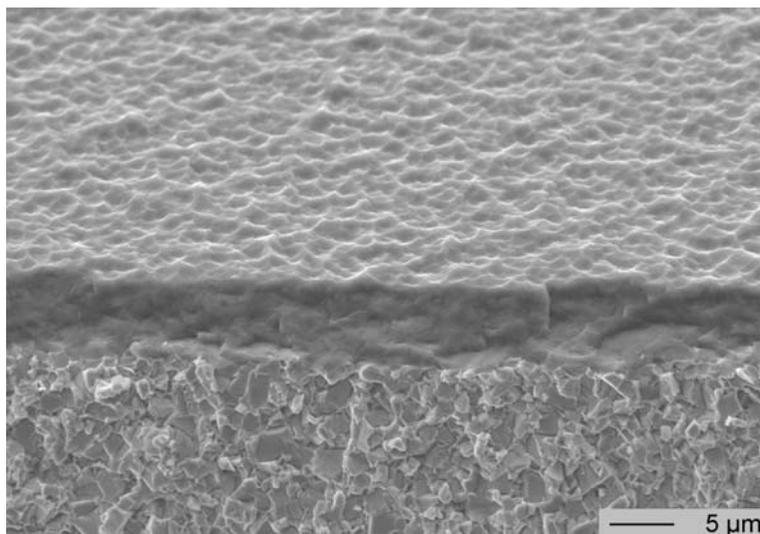


Abbildung 4.50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer TiB₂-Schicht auf einem Hartmetall-Substrat (100 % Ar, $p = 0,08$ Pa, $P_{\text{DC-Target}} = 200$ W, $U_{\text{DC-Substrat}} = -200$ V).

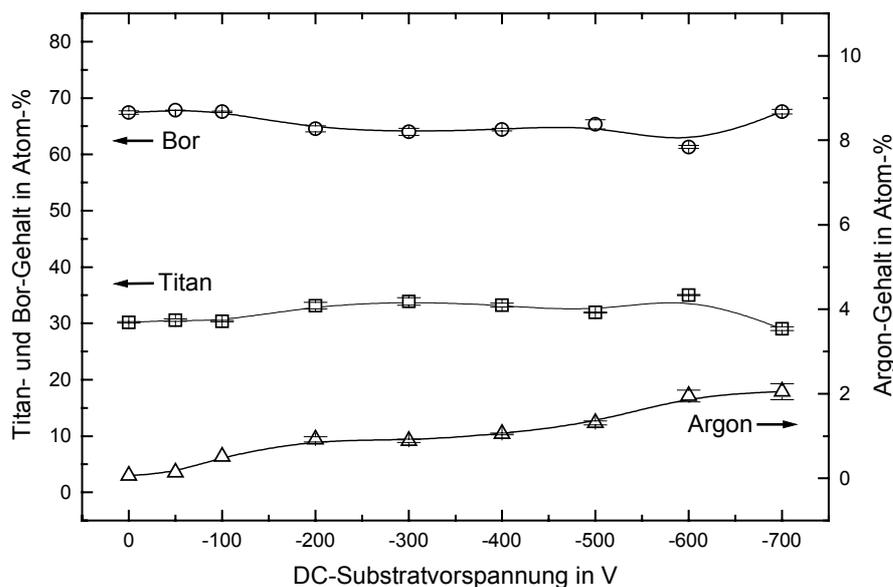


Abbildung 4.51: Über EMPA-Messungen bestimmte chemische Zusammensetzung von Titandiborid-Schichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung (100 % Ar, $p = 0,08$ Pa, $P_{\text{DC-Target}} = 100$ W).

Röntgendiffraktogramme von TiB_2 -Schichten, die bei unterschiedlichen Substratvorspannungen von 0 bis -700 V abgeschieden wurden, sind in Abbildung 4.52 dargestellt. Die Signale, die vom Hartmetallsubstrat stammen, sind mit „S“ gekennzeichnet. Es treten drei Beugungssignale auf, die den (001)-, (101)- und (002)-Ebenen des hexagonalen TiB_2 zuzuordnen sind. Die Schichten zeigen eine (001)-Vorzugsorientierung. Diese bevorzugte Orientierung zeigt bei Schichten, die mit einer Substratvorspannung zwischen -100 und -300 V hergestellt wurden, ihre stärkste Ausprägung. Bei Substratvorspannungen über -400 V treten nanokristalline Strukturen auf, deren Korngröße über die Verbreiterung des Beugungssignals auf 5 bis 20 nm abgeschätzt wurde.

Es wurde eine Verschiebung der (001)- und (002)-Signale zu geringeren Beugungswinkeln mit steigender Substratvorspannung bis -400 V beobachtet, die auf eine Vergrößerung des Abstandes zwischen den hexagonalen Basalebenen des TiB_2 senkrecht zur Substratebene hinweist. Der Einfluss der Substratvorspannung auf den (001)-Gitterebenenabstand ist in Abbildung 4.53 dargestellt. Ein nahezu linearer Anstieg des (001)-Gitterebenenabstandes mit steigender Substratvorspannung im Bereich von 0 bis -400 V ist zu erkennen.

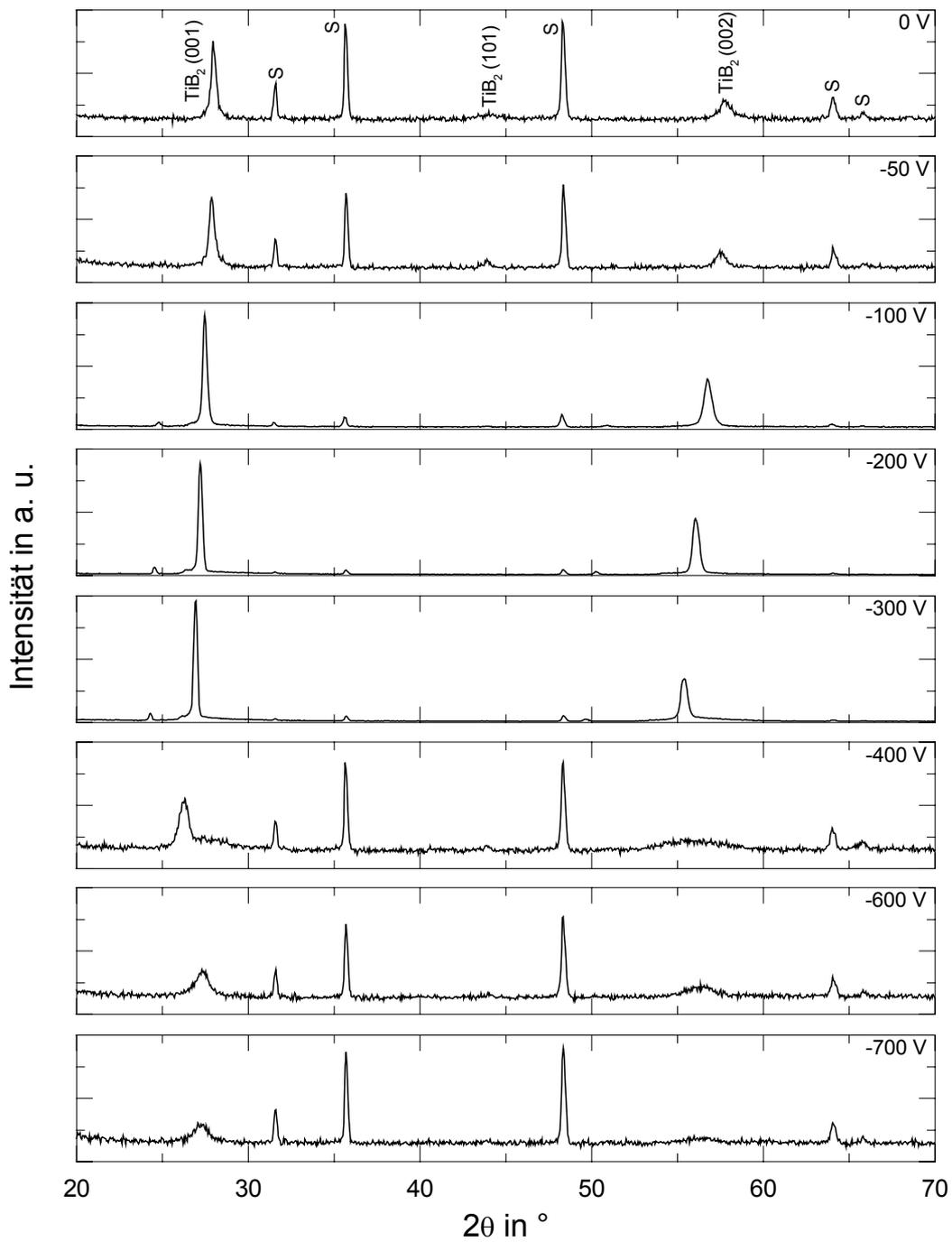


Abbildung 4.52: Röntgendiffraktogramme von TiB₂-Schichten, abgeschieden auf Hartmetall-Substraten bei unterschiedlichen Substratvorspannungen (100 % Ar, $p = 0,08$ Pa, $P_{\text{DC-Target}} = 100$ W). Signale, die vom Hartmetallsubstrat hervorgerufen werden, sind mit „S“ gekennzeichnet.

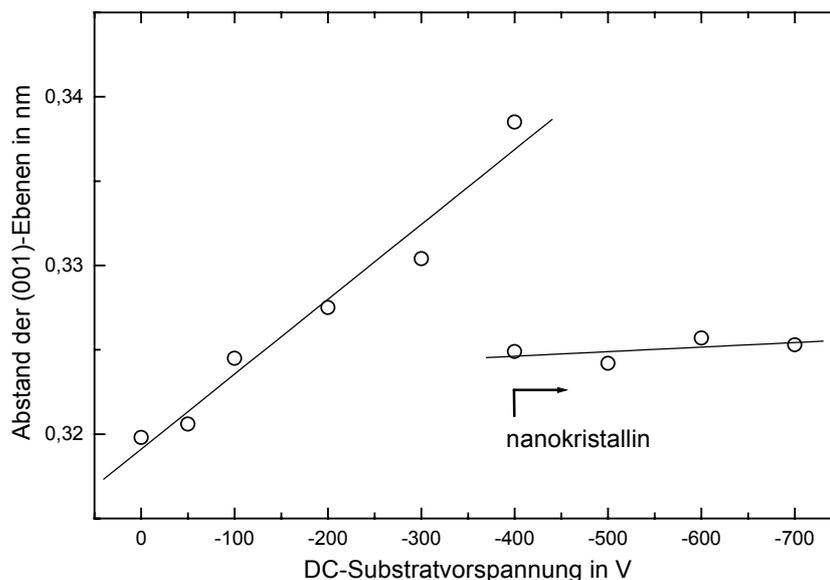


Abbildung 4.53: Einfluss der Substratvorspannung auf den Abstand der (001)-Basalebenen in der hexagonalen Struktur der TiB_2 -Schichten (100 % Ar, $p = 0,08$ Pa, $P_{\text{DC-Target}} = 100$ W).

Es zeigte sich, dass die Ausdehnung der c-Achse senkrecht zur Substratebene mit steigender Substratvorspannung mit einem Anstieg der Druckeigenstressungen korreliert, wie in Abbildung 4.54 gezeigt wird. Bei einer Substratvorspannung von -400 V, verbunden mit maximalem (001)-Gitterebenenabstand, treten maximale Druckeigenstressungen von -18 GPa auf. Die drastische Verringerung der Gitterkonstante bei Substratvorspannungen über -400 V geht mit einem nur leichten Rückgang der Eigenstressungen einher. Als eine Erklärung dafür kann die Ausbildung der nanokristallinen Phase angesehen werden. Das damit verbundene stark ansteigende Korngrenzvolumen führt anscheinend zu einer Behinderung der Gitterausdehnung senkrecht zur Substratebene.

Die Entstehung von kompressiven Eigenstressungen durch den Argon-Ionenbeschuss wird als Konsequenz indirekter Subplantationsprozesse angesehen, die auch zur strukturellen Verdichtung und einer Steigerung der Härte führen. In Abbildung 4.55 ist der Einfluss der Substratvorspannung auf die Dichte der TiB_2 -Schichten, die mittels Röntgenreflektivitätsmessungen bestimmt wurde, dargestellt. Der verdichtende Effekt des Ionenbeschusses ist klar ersichtlich. Eine maximale Verdichtung wird bei einer Substratvorspannung von -400 V in Übereinstimmung mit dem Auftreten maximaler Druckeigenstressungen beobachtet, wie im Vergleich mit Abbildung 4.54 zu erkennen ist.

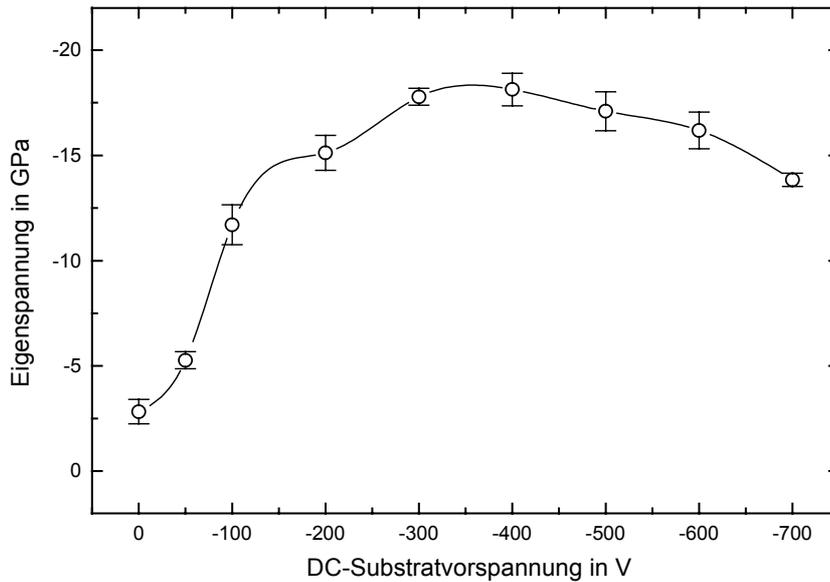


Abbildung 4.54: Eigenspannungen von TiB_2 -Schichten in Abhängigkeit von der DC-Substratvorspannung (100 % Ar, $p = 0,08 \text{ Pa}$, $P_{\text{DC-Target}} = 100 \text{ W}$).

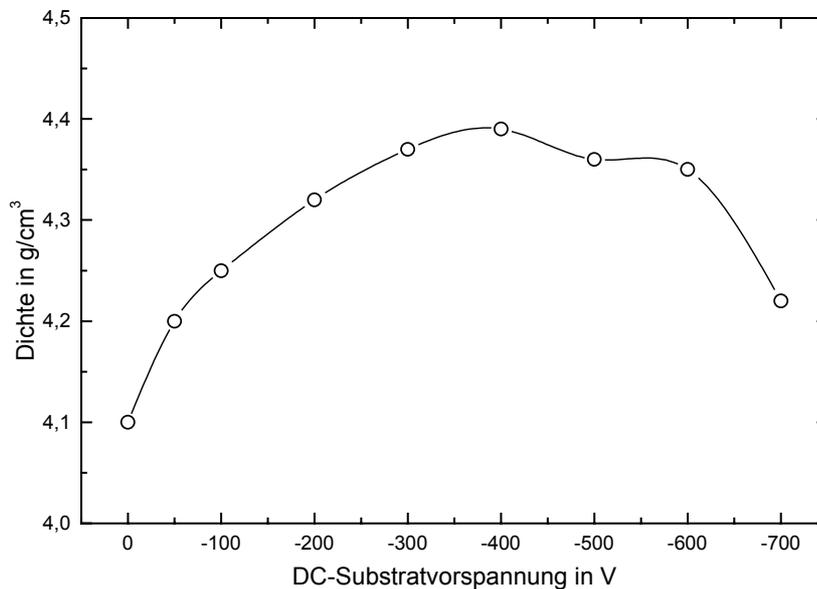


Abbildung 4.55: Einfluss der Substratvorspannung auf die Dichte von TiB_2 -Schichten (100 % Ar, $p = 0,08 \text{ Pa}$, $P_{\text{DC-Target}} = 100 \text{ W}$).

Die Abhängigkeit der Vickers-Härte von der Substratvorspannung ist in Abbildung 4.56 wiedergegeben. Alle untersuchten TiB_2 -Schichten weisen eine Härte von über 4000 HV_{0,015} auf und werden somit den superharten Materialien zugeordnet. Das Härtemaximum von bis zu

5000 HV_{0,015} zeigen Schichten, die mit einer Substratvorspannung von -200 V abgeschieden wurden. Diese Schichten besitzen die am stärksten ausgeprägte (001)-Vorzugsorientierung. Das Härtemaximum tritt also nicht, wie erwartet werden könnte, im Bereich der größten Verdichtung bei Substratvorspannungen von -400 V auf. Dieses Ergebnis belegt den hier entscheidenden Einfluss der Kristallorientierung in den Schichten auf ihre Härte.

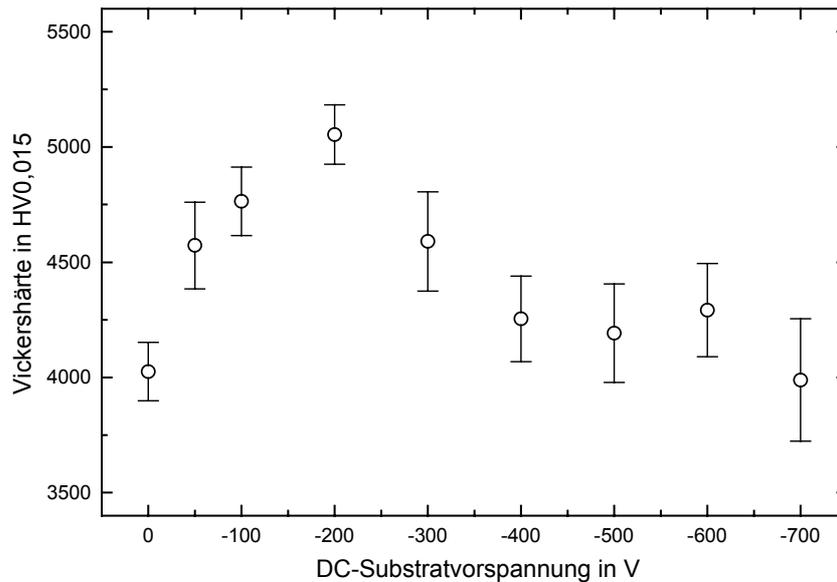


Abbildung 4.56: Abhängigkeit der Vickers-Härte von der DC-Substratvorspannung für TiB₂-Schichten (100 % Ar, $p = 0,08$ Pa, $P_{\text{DC-Target}} = 100$ W).

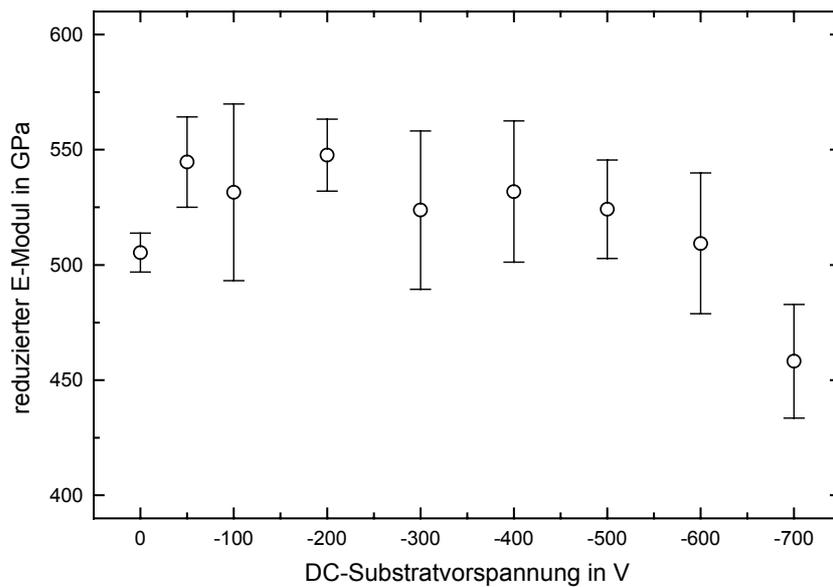


Abbildung 4.57: Einfluss der Substratvorspannung auf den reduzierten Elastizitätsmodul von TiB₂-Schichten (100 % Ar, $p = 0,08$ Pa, $P_{\text{DC-Target}} = 100$ W).

Die Abhängigkeit des reduzierten Elastizitätsmoduls von der Substratvorspannung wird in Abbildung 4.57 gezeigt und ist dem beschriebenen Verlauf der Härte sehr ähnlich. So zeigen Schichten, die bei einer Substratvorspannung von -200 V hergestellt wurden einen maximalen reduzierten Elastizitätsmodul von etwa 550 GPa. Mit einer Zunahme der (001)-Vorzugsorientierung in den Schichten kommt es zu einer Verringerung der Haftfestigkeit, wie die Ergebnisse der Scratch-Versuche, dargestellt in Abbildung 4.58, zeigen. So zeigen die Schichten, die ohne zusätzliche Substratvorspannung hergestellt wurden, mit 24 N die größte kritische Last des Versagens. Diese Schichten weisen neben einer maximalen Haftfestigkeit auf Hartmetall-Substraten minimale Eigenspannungen auf (Abbildung 4.54), so dass sie sich optimal als Vermittlerschicht zwischen Substrat und hochverspannten Schichten, wie denen aus kubischem Bornitrid, eignen sollten.

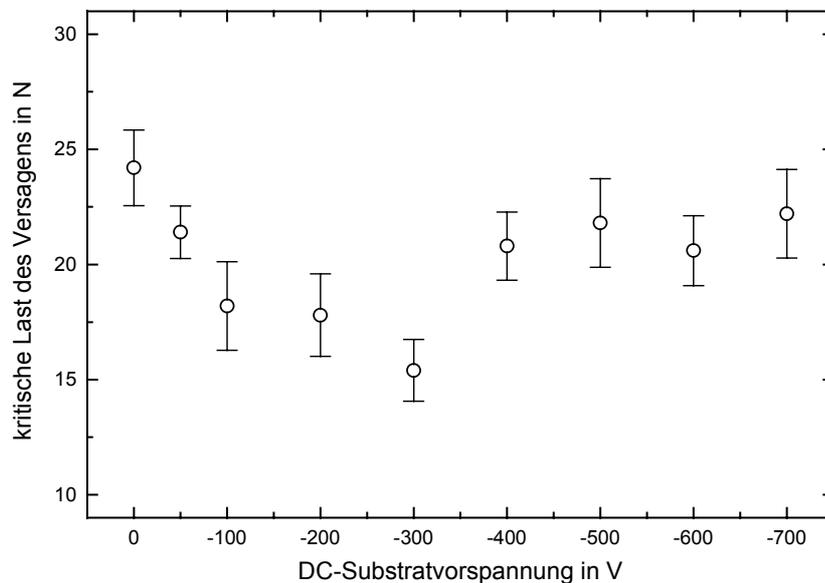


Abbildung 4.58: Kritische Last des Versagens von auf Hartmetall-Substraten abgeschiedenen TiB_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Substratvorspannung (100 % Ar, $p = 0,08$ Pa, $P_{\text{DC-Target}} = 100$ W).

4.2.4.2 Abscheidung von c-BN auf einer Titandiborid-Vermittlerschicht

Im Anschluss an die Herstellung einer hinsichtlich großer Haftfestigkeit und geringer Eigenspannungen optimierten Titandiborid-Schicht auf einem Hartmetall-Substrat unter Anwendung der in Kapitel 4.2.4.1 ermittelten Beschichtungsparameter (100 W DC-Targetleistung, 0,08 Pa Argon-Druck und geerdeter Substratelektrode) erfolgte die Abscheidung der

Bornitrid-Schicht in reiner Argon-Atmosphäre bei einem Druck von 0,08 Pa, einer HF-Targetleistung von 300 W und einer HF-Substratvorspannung von -180 V. Für diese Beschichtungsparameter wurde die Nukleation und das anschließende Wachstum von kubischem Bornitrid, wie die in Kapitel 4.1.2 dargestellten Untersuchungsergebnisse zeigen, bereits festgestellt. Als Arbeitsgas wurde reines Argon gewählt, um die Bildung einer amorphen ternären TiBN-Phase an der Grenzfläche zwischen Titandiborid und Bornitrid unter Einfluss des Ionenbeschusses zu unterbinden und den Übergangsbereich zwischen den zwei kristallinen Phasen zu minimieren.

Es zeigte sich, dass nur dann c-BN auf der TiB₂-Vermittlerschicht gebildet werden kann, wenn vor Beginn der Abscheidung der Bornitrid-Schicht eine Aufheizung der Probenoberfläche erfolgt. Da in der PVD-Beschichtungsanlage keine Substratheizung installiert werden konnte, wurde die notwendige Temperatur durch Bestrahlung mit einer fokussierenden Halogenlampe erreicht. Es ist bekannt, dass die Nukleation von kubischem Bornitrid bei der Abscheidung in reinem Argon-Plasma eine Mindesttemperatur von etwa 250 °C erfordert [Ye01].

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen an zweilagigen TiB₂-BN-Schichten dargestellt, die entsprechend der zuvor beschriebenen Parameter und Vorgehensweise hergestellt wurden.

In Abbildung 4.59 ist das FTIR-Spektrum einer Bornitrid-Schicht dargestellt, die auf einer Titandiborid-Vermittlerschicht abgeschieden wurde. Die Messung erfolgte wegen der Undurchlässigkeit der Probe gegenüber Infrarotstrahlung in Reflektion unter einem Winkel von 16° zur Probenormalen. Neben der für das kubische Bornitrid charakteristischen Reststrahlenbande bei einer Wellenzahl von 1039 cm⁻¹ sind auch die B-N-Streckschwingungsbande (1356 cm⁻¹) und B-N-B-Biegeschwingungsbande (787 cm⁻¹) vorhanden, die auf die Existenz von sp²-gebundenem Bornitrid hinweisen. Im IR-Spektrum treten außerdem Interferenzbanden auf, da die Dicke der untersuchten Bornitrid-Schicht in der Größenordnung der Wellenlänge des eingestrahnten infraroten Lichtes liegt. Diese Interferenzerscheinungen erlauben eine Bestimmung der Schichtdicke über folgende Gleichung:

$$d = \frac{\Delta m}{2 \cdot \Delta v \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}$$

Gleichung 4.2

d – Schichtdicke

- Δm – Anzahl der Perioden
 $\Delta \nu$ – Wellenzahlbereich für Δm Perioden
 n – Brechungsindex
 θ – Einfallswinkel der IR-Strahlung zur Probennormalen

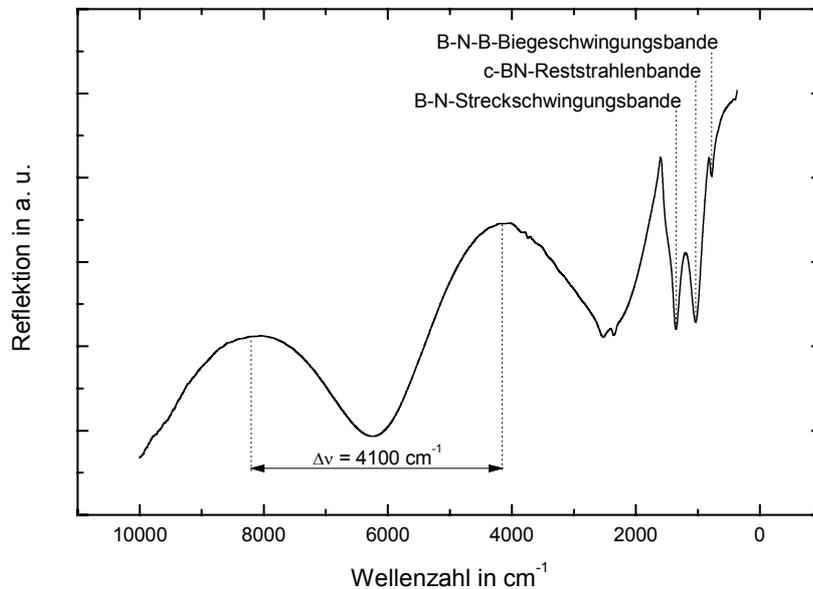


Abbildung 4.59: In Reflektionsgeometrie ermitteltes FTIR-Spektrum einer Bornitrid-Schicht, abgeschieden auf einer Titandiborid-Vermittlerschicht, das neben den typischen Bornitrid-Banden im Wellenzahlbereich zwischen 700 und 1600 cm^{-1} die durch die Schichtdicke hervorgerufenen sinusartigen Intensitätsschwankungen bei höheren Wellenzahlen zeigt.

Für die untersuchte Bornitrid-Schicht ergibt sich darüber unter der Annahme eines Brechungsindex von 2,1 eine Schichtdicke von etwa 590 nm, die eine gute Übereinstimmung mit der aus der Abscheiderate von 8,2 nm min^{-1} bei einer Substratvorspannung von -180 V (siehe Abbildung 4.48) und der Beschichtungszeit von 70 min berechneten Schichtdicke von 570 nm zeigt. Eine quantitative Auswertung des FTIR-Spektrums bezüglich Gehalt an kubischer Phase wird durch die Intensitätsschwankungen, bedingt durch die Interferenzen und deren Überlagerung mit den Bornitrid-Banden unmöglich.

Es wurden transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einer zweilagigen TiB_2 -BN-Schichten durchgeführt. Im ersten Schritt wurde die TiB_2 -Einzellage untersucht, deren Elektronenbeugungsbild sowie eine Dunkelfeldaufnahme der (101)-orientierten TiB_2 -Kristallite in Abbildung 4.60 gezeigt ist. Das Beugungsbild weist 4 Beugungsringe auf, die einem hexagonalen Kristallgitter zugeordnet werden können. Die Auswertung des Beugungsbildes ergibt Gitterkonstanten von 0,282 nm parallel und 0,324 nm senkrecht zu den

hexagonalen Basalebene (Tabelle 4.4). Der mittels Elektronenbeugung ermittelte Abstand der Basalebene liefert eine Bestätigung für den Wert, der über das Verfahren der Röntgenbeugung bestimmt wurde (siehe Abbildung 4.53).

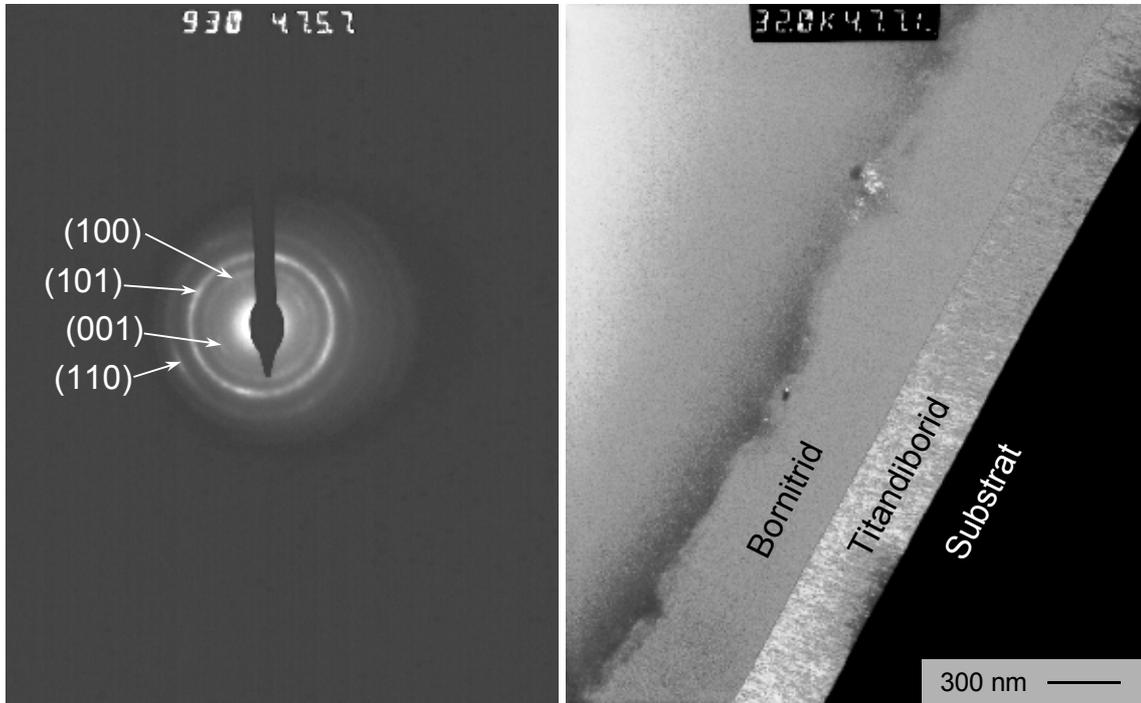


Abbildung 4.60: Elektronenbeugungsaufnahme der auf einem Hartmetall-Substrat abgeschiedenen Titandiborid-Vermittlerschicht (links) sowie das Dunkelfeldbild der (101)-orientierten TiB_2 -Kristallite (rechts).

Beugungsring-Nr. i	1	2	3	4
Durchmesser auf Vergrößerung D_V in mm	47,5	59,0	77,5	101,0
Durchmesser auf Negativ D_N in mm	12,3	15,2	20,0	26,1
Gitterebenenabstand d_{hkl} in nm	0,299	0,240	0,183	0,140
hkl	001	100	101	110
Gitterkonstante a in nm	-	0,278	0,287	0,281
Mittelwert der Gitterkonstante a in nm	0,282			
Standardabweichung der Gitterkonstante a in nm	0,005			
Gitterkonstante c in nm	0,335	-	0,312	-
Mittelwert der Gitterkonstante c in nm	0,324			
Standardabweichung der Gitterkonstante c in nm	0,016			

Tabelle 4.4: Auswertung des Elektronenbeugungsbildes Abbildung 4.60.

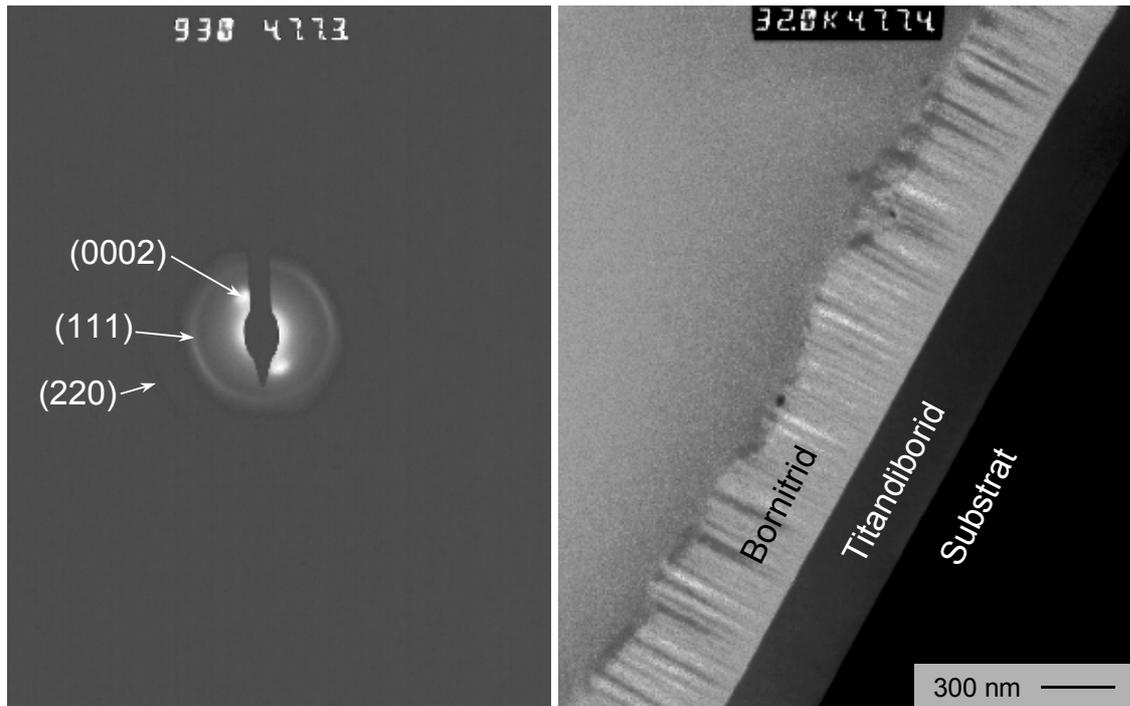


Abbildung 4.61: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer Bornitrid-Schicht, die auf einer Titandiborid-Vermittlerschicht abgeschieden wurde: Beugungsbild (links), Dunkel-feldbild der (111)-orientierten c-BN-Kristallite (rechts).

Beugungsring-Nr. i	1	2
Durchmesser auf Vergrößerung D_V in mm	76,0	126,0
Durchmesser auf Negativ D_N in mm	18,5	30,7
Gitterebenenabstand d_{hkl} in nm	0,198	0,119
hkl	111	220
Gitterkonstante a in nm	0,343	0,338
Mittelwert der Gitterkonstante a in nm	0,340	
Standardabweichung der Gitterkonstante a in nm	0,004	

Tabelle 4.5: Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahme in Abbildung 4.61.

Die Abbildung 4.61 zeigt die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von der auf der Titandiborid-Schicht abgeschiedenen Bornitrid-Schicht. Im Beugungsbild (Abbildung 4.61, links) gehören die zwei äußeren Beugungsringe zu den (111)- und (220)-Gitterebenen eines kubischen Kristallgitters mit einer Gitterkonstanten von 0,340 nm (siehe Tabelle 4.5). Neben den in Tabelle 4.5 aufgenommenen Beugungsringen des kubischen Gitters wird ein Beugungssignal von Kristallebenen mit einem Abstand von 0,342 nm beobachtet, das von (0002)-Ebenen des hexagonalen Bornitrid stammt. Das vom (111)-Signal ausgehende

Dunkelfeldbild (Abbildung 4.61, rechts) zeigt eine stengelförmige Ausbildung der betrachteten Kristallite, deren Durchmesser sich ausgehend von der Grenzschicht zum TiB_2 auf bis zu 30 nm vergrößert.

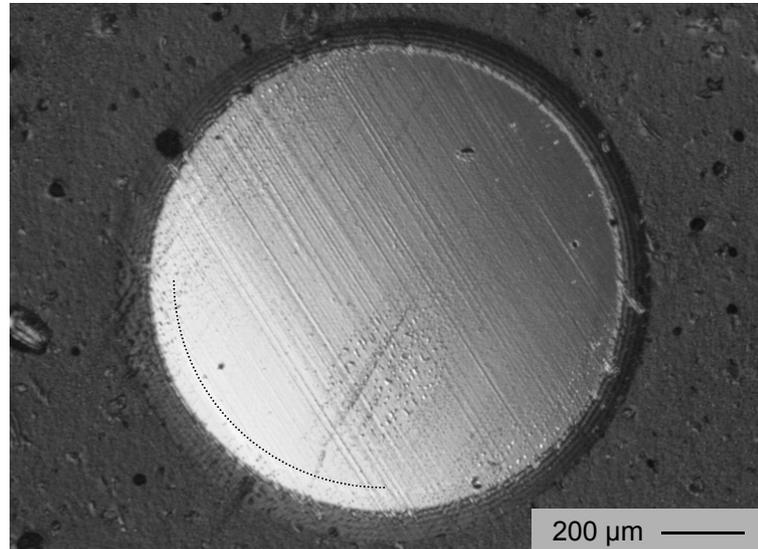


Abbildung 4.62: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Kalottenschliffes in einer auf Hartmetall abgeschiedenen zweilagigen TiB_2 -BN-Schicht.

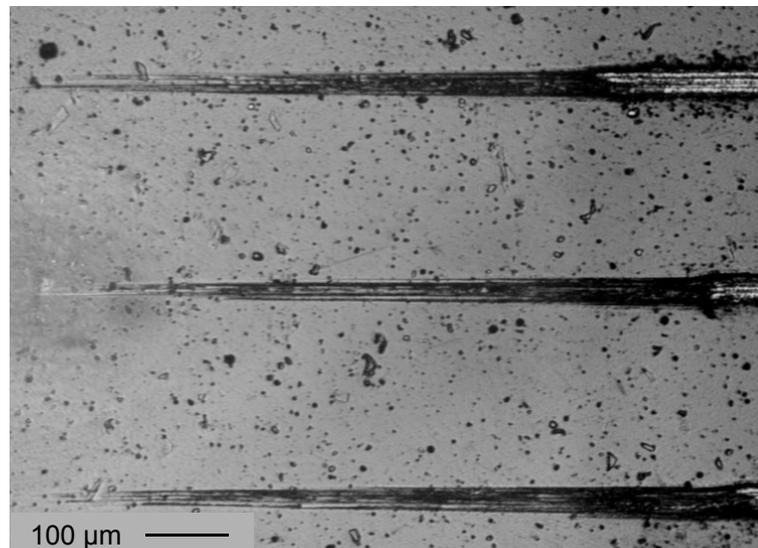


Abbildung 4.63: Lichtmikroskopische Aufnahme der beim Ritztest entstandenen Spuren auf einer auf Hartmetall abgeschiedenen zweilagigen TiB_2 -BN-Schicht.

Abbildung 4.62 zeigt einen Kalottenschliff in der auf Hartmetall abgeschiedenen zweilagigen TiB_2 -BN-Schicht. Die oberste Bornitrid-Lage ist optisch gut von dem darunterliegenden Titandiborid zu unterscheiden. Der Übergang zwischen dem Substrat und der Titandiborid-Schicht ist schwer zu erkennen und wurde zusätzlich gekennzeichnet.

An einer auf Hartmetall abgeschiedenen zweilagigen TiB_2 -BN-Schicht wurde der Ritztest durchgeführt. Die dabei verursachten Spuren sind in Abbildung 4.63 gezeigt. Die untersuchte Schicht weist eine mittlere kritische Last des Versagens von etwa 30 N bei einer Standardabweichung von 3 N auf.

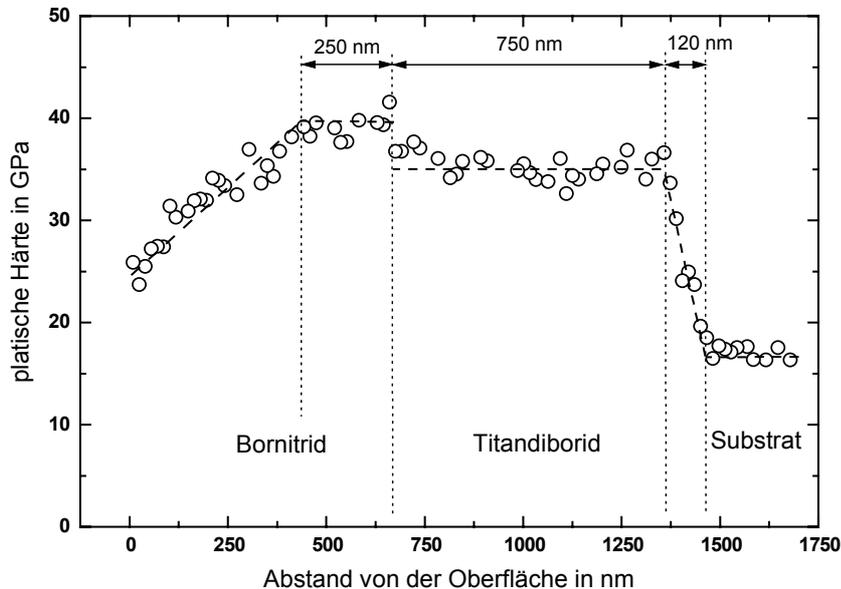


Abbildung 4.64: Durch Nanoindentierung an einem Schrägschliff ermitteltes Tiefenprofil der Härte einer zweilagigen BN- TiB_2 -Schicht auf einem Hartmetall-Substrat.

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften einer zweilagigen BN- TiB_2 -Schicht erfolgte tiefenaufgelöst durch Nanoindentierung an einem Schrägschliff, der unter einem Winkel von $0,046^\circ$ präpariert wurde. Durch den sehr kleinen Winkel des Schrägschliffes wird die abtastbare Fläche stark vergrößert, wodurch eine ausreichende Anzahl von Eindrücken erfolgen kann und eine maximale Auflösung von 16 nm erreicht wurde. Die Messmethode verlangt Proben mit sehr geringer Rauheit. Daher wurde ein Nanoschleifverfahren angewendet, das zu Rauwerten von weniger als 1 nm führt. Die Messungen erfolgten an einem Gerät vom Typ CSIRO UMIS 2000 unter Anwendung einer maximalen Prüflast von 20 mN.

Die Abhängigkeit der plastischen Härte vom Abstand zur Probenoberfläche ist in Abbildung 4.64 dargestellt. Der Übergang zwischen dem Hartmetall-Substrat und der TiB_2 -Vermittlerschicht mit einer Dicke von etwa 800 nm zeigt sich in einer 120 nm breiten Zone. In diesem Bereich steigt die Härte von etwa 17 GPa für das Substrat auf eine mittlere Härte des Titandiborid von etwa 35 GPa an. Das auf dem Titandiborid abgeschiedene Bornitrid

besitzt in einer 250 nm breiten Zone eine gleichbleibend hohe Härte von durchschnittlich 39 GPa. Im Anschluss wird bei weiterer Annäherung an die Oberfläche ein stetiger Abfall der Härte des Bornitrids auf bis zu 27 GPa gemessen. Diese Abnahme der Härte kann nur durch eine Zunahme des Gehaltes an sp^2 -gebundenem Bornitrid erklärt werden. Das vermehrte Auftreten von sp^2 -gebundenem Bornitrid wird durch einen Abfall der Oberflächentemperatur beim Fortschreiten der Beschichtung verursacht, wodurch ein Wachstum der kubischen Phase behindert wird. Der reduzierte E-Modul zeigt in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenoberfläche einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die plastische Härte, wobei die TiB_2 -Lage im Mittel einen reduzierten E-Modul von 350 GPa und das daran anschließende kubische Bornitrid einen mittleren reduzierten E-Modul von etwa 360 GPa aufweist.

4.2.5 Abscheidung mit steigender Ionenenergie

Das Schichtkonzept der stufenweisen Erhöhung der Ionenenergie während des Abscheidvorganges wurde bereits erfolgreich zur Steigerung der Haftfestigkeit von Kohlenstoff-Schichten angewendet [Hol97, Stü97, Stü99]. Es wurde versucht, dieses Schichtkonzept auf den Abscheidvorgang von Schichten aus kubischem Bornitrid-Schichten zu übertragen.

Die Herstellung der Bornitrid-Schichten erfolgte entsprechend der in Kapitel 4.1.1 angewendeten Beschichtungsparameter. In Abbildung 4.65 wird die Vorgehensweise bei der Abscheidung von mehrlagigen Bornitrid-Schichten veranschaulicht. Statt einer konstanten Substratvorspannung während der gesamten Abscheidung, wird diese stufenweise von 0 V bis auf -240 V gesteigert. Die Gesamtbeschichtungsdauer wurde mit 40 min konstant gehalten und die Anzahl der Stufen variiert. Die Substratvorspannung wurde von Lage zu Lage um den gleichen Betrag erhöht. Die oberste Lage der Mehrlagenschichten wurde immer für eine Beschichtungsdauer von 20 min unter Einfluss einer Substratvorspannung von -240 V hergestellt. Diese Substratvorspannung wurde gewählt, da sie bei der Abscheidung unter konstanten Bedingungen zu Schichten mit maximalen c-BN-Gehalten führt, wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt wurde.

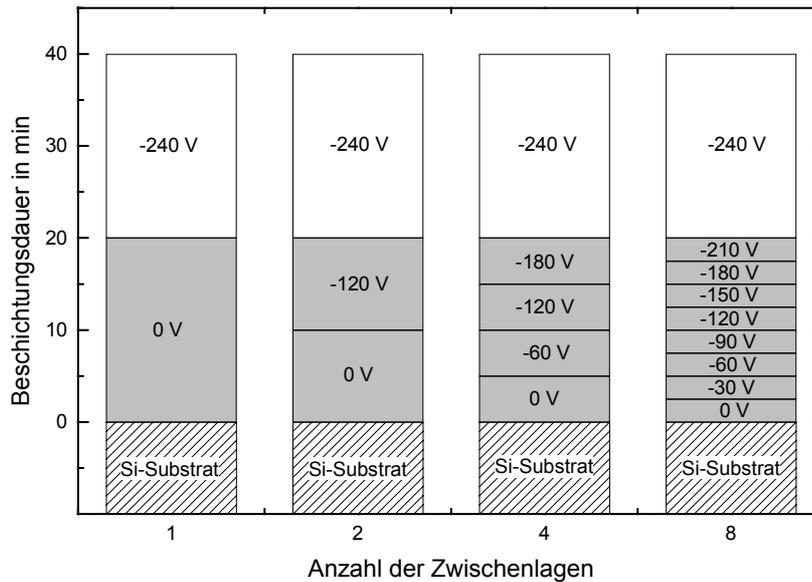


Abbildung 4.65: Angelegte HF-Substratvorspannung in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer bei der Abscheidung von mehrlagigen Bornitrid-Schichten mit unterschiedlicher Anzahl von Zwischenlagen (100 % N₂, p = 0,5 Pa, P_{HF-Target} = 300 W).

In Abbildung 4.66 wird der Einfluss der Anzahl an Zwischenlagen auf Schichtdicke, c-BN-Gehalt und Eigenspannungen dargestellt. Mit steigender Anzahl an Zwischenlagen verringern sich die Dicken der Schichten von 330 auf 270 nm, da die mittlere Ionenenergie während der Abscheidung zunimmt. Damit sinkt die durchschnittliche Abscheiderate durch eine Erhöhung der Anzahl von Rückzerstäubungsvorgängen. Die Schichten zeigen nur geringe Gehalte an kubischer Phase im Bereich zwischen 8 und 16 %. Offensichtlich behindern die Zwischenlagen eine Bildung von kubischem Bornitrid. Entsprechend niedrig sind auch die gemessenen Druckeigenspannungen, die mit der Anzahl an Zwischenlagen von -0,8 auf -3,4 GPa ansteigen. Diese Zunahme kann ebenfalls auf die mittlere Ionenenergie während der Abscheidung, die mit der Anzahl an Zwischenlagen ansteigt, zurückgeführt werden. Eine Delamination, wie sie bei Schichten mit hohem c-BN-Gehalt beobachtet wird, konnte nicht bemerkt werden. Die ausreichend hohe Haftfestigkeit ist auf die geringere Belastung des Überganges zwischen Substrat und Schicht durch die relativ geringen Druckeigenspannungen zurückzuführen. Im Vergleich zu den hier betrachteten Schichten zeigt eine Bornitrid-Schicht, die bei -240 V in 20 min ohne vorhergehende Abscheidung von Zwischenlagen hergestellt wurde, einen c-BN-Gehalt von 84 % und Eigenspannungen von -20 GPa (siehe Kapitel 4.1.1).

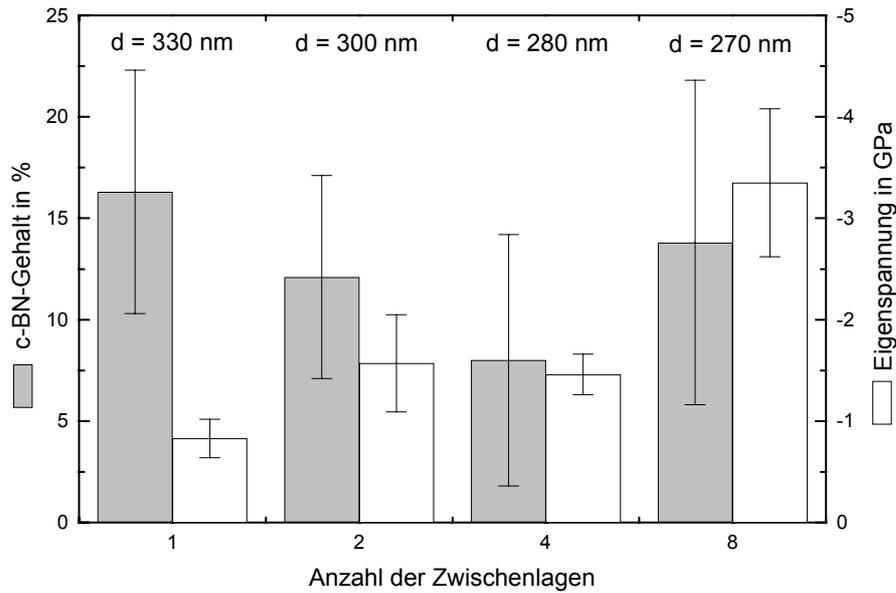


Abbildung 4.66: Schichtdicke, Gehalt an kubischer Phase (grau) und Eigenspannungen (weiß) von mehrlagigen Bornitrid-Schichten, hergestellt entsprechend der in Abbildung 4.65 veranschaulichten Vorgehensweise, in Abhängigkeit von der Anzahl der Zwischenlagen (100 % N_2 , $p = 0,5$ Pa, $P_{HF-Target} = 300$ W).

Abbildung 4.67 zeigt FTIR-Spektren von Bornitrid-Schichten mit 2 Zwischenlagen. Die Herstellungsdauer der bei -240 V abgeschiedenen obersten Lage betrug 20, 40 bzw. 100 min. Die Spektren a bis c zeigen B-N-B-Biegeschwings- und B-N-Streckschwingsbanden, deren Intensität sich mit der Beschichtungszeit vergrößert. Hingegen bleibt die Intensität der c-BN-Reststrahlenbande unabhängig von der Beschichtungszeit nahezu konstant. Durch eine Verlängerung der Beschichtungszeit kann die Behinderung der c-BN-Bildung nicht beseitigt werden.

Als Ursache für die beobachtete Behinderung des Wachstums der kubischen Phase könnte eine zu geringe Temperatur bei der Abscheidung gelten. Nach der Herstellung der Zwischenschichten ist die Temperatur niedriger als direkt nach dem Ätzvorgang bei -600 V. Diese mögliche Ursache scheint jedoch nicht entscheidend zu sein, da ein Wachstum von c-BN in reiner Stickstoff-Atmosphäre auch bei niedrigen Temperaturen stattfinden kann und die Nukleation, erkennbar am Vorhandensein der c-BN-Reststrahlenbande, bereits erfolgte. Vielmehr könnte der Aufbau des oberflächennahen Bereiches der Schicht vor Beginn der Abscheidung bei -240 V eine ausschlaggebende Rolle spielen. Nach der Herstellung der Zwischenschichten liegt ausnahmslos hexagonales Bornitrid vor, dessen Basalebenen sich meist parallel zur Oberfläche anordnen. Dieser Zustand ermöglicht keine Keimbildung der

kubischen Phase. c-BN kann jedoch auf amorphen Bereichen nukleieren, die zwischen den Kristalliten aus hexagonalem Bornitrid zu finden sind. Das schnellere Wachstum des hexagonalen Bornitrids gegenüber den c-BN-Keimen führt zu einer allmählichen Bedeckung des kubischen Bornitrids und damit zur Behinderung seines Wachstums. Diese These wird durch ein Experiment gestützt, bei dem nach der Herstellung der Zwischenlagen für nur 1 min bei einer Substratvorspannung von -600 V geätzt wurde. Eine derartig hergestellte Probe zeigte jedoch schon nach wenigen Minuten eine Delamination, wie sie bei Schichten, die unter Anwendung einer konstanten Substratvorspannung hergestellt wurden, beobachtet wird.

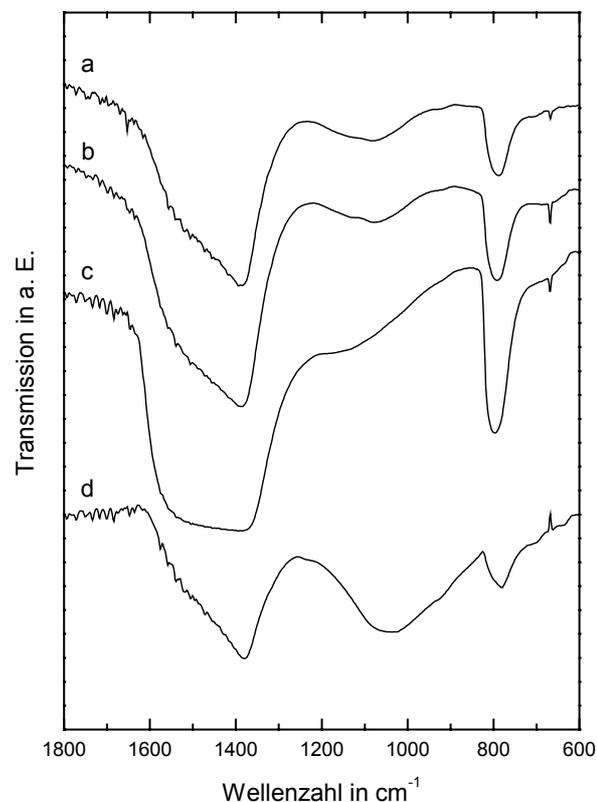


Abbildung 4.67: FTIR-Spektren von Bornitrid-Schichten mit 2 Zwischenlagen, deren 1. Lage bei geerdeter Substratelektrode für eine Beschichtungsdauer von 10 min, deren 2. Lage bei einer Substratvorspannung von -120 V für 10 min und deren oberste Lage bei -240 V für eine Beschichtungsdauer von a) 20 min, b) 40 min, c) 100 min und d) 40 min abgeschieden wurden, wobei zusätzlich nur bei d) vor der Abscheidung der 3. Lage für 1 min -600 V anlagen.

Spektrum d in Abbildung 4.67 stammt von dieser Probe. Die Reststrahlenbande zeigt eine deutlich höhere Intensität als in Spektrum a, das von einer Probe stammt, die ohne zwischengeschalteten Ätzworgang abgeschieden wurde. Der kurze hochenergetische Ionenbeschuss

bewirkt eine Zerstörung der kristallinen Struktur der Oberfläche, so dass nun eine vollständige Nukleation der kubischen Phase erfolgen kann.

4.2.6 Abscheidung dicker c-BN-Schichten

Mit dem Ziel kubische Bornitrid-Schichten mit Dicken von über 1 μm herstellen zu können, musste eine Methode zur Verringerung der Druckeigenstressungen mit einem Konzept zur Erhöhung der Haftfestigkeit kombiniert werden. Im Folgenden wird zuerst das entwickelte Schichtkonzept beschrieben und anschließend werden die Nachweise für das Vorhandensein der kubischen Phase dargelegt.

Das Schichtkonzept basiert auf der Abscheidung einer dreilagigen Schicht bestehend aus Haftvermittler-, Nukleations- und Deckschicht. Die Steigerung der Haftfestigkeit erfolgte durch Abscheidung einer borreichen Haftvermittlerschicht, bei deren Herstellung die Ionenenergie stufenweise gesteigert wurde, und einer sich anschließenden Nukleationslage, die einen Gradienten in der chemischen Zusammensetzung aufweist. Eine gezielte Zugabe von Sauerstoff im Arbeitsgas wurde zur Senkung der Eigenstressungen im c-BN ausgenutzt.

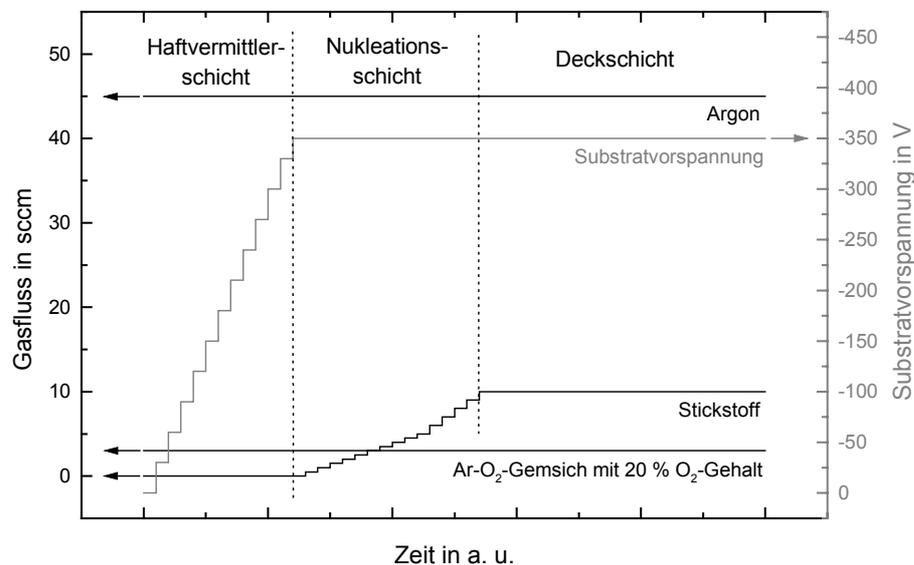


Abbildung 4.68: Schematische Darstellung der Prozessführung bei der Abscheidung der dreilagigen Schichten bei einer HF-Targetleistung von 500 W und einer Substrattemperatur von 350 °C.

Die dreilagigen Schichten wurden in der PVD-CVD-Hybridbeschichtungsanlage mit HF-Magnetronzerstäuben eines Targets aus hexagonalem Bornitrid bei einer HF-Targetleistung von 500 W und einer Substrattemperatur von 350 °C auf Silizium-Substraten abgeschieden. In Abbildung 4.68 ist die Vorgehensweise bei der Herstellung der dreilagigen Schichten schematisch wiedergegeben. Die borreiche Haftvermittlerschicht wurde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch bei einem Druck von 0,26 Pa abgeschieden. Die Zusammensetzung des Gasgemisches ergibt sich über den Argon-Gasfluss von 45 sccm und den Gasfluss eines Ar-O₂-Gemisches mit 20 % O₂-Gehalt von 3 sccm. Die Substratvorspannung wurde in gleichbleibenden Zeitabständen von 0 V in Schritten von 30 V auf -330 V und danach auf -350 V erhöht. Die sich anschließende Nukleationslage wurde bei einer konstanten Substratvorspannung von -350 V abgeschieden. Der Arbeitsgasdruck wurde dabei von 0,26 auf 0,29 Pa gesteigert, indem zu dem Gasgemisch - bestehend aus 45 sccm Ar und 3 sccm Ar-O₂-Gemisches (20 % O₂-Gehalt) - stufenweise Stickstoff zugegeben wurde. Die Steigerung des N₂-Flusses erfolgte in gleichbleibenden Zeitabständen von 0 auf 5 sccm in Schritten von 0,5 sccm und danach in Schritten von 1 sccm auf den Endwert von 10 sccm. Die Erhöhung des Stickstoff-Anteils im Arbeitsgas führt zu einer Verringerung des Bor-Gehaltes und zu einer ausgeglichenen BN-Stöchiometrie, bei der eine Nukleation der kubischen Phase möglich ist. Die Deckschicht wurde unter konstanten Abscheidebedingungen hergestellt.

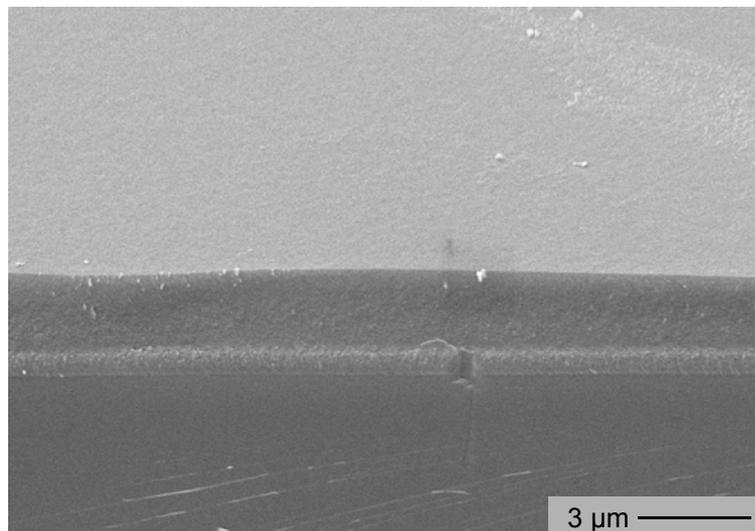


Abbildung 4.69: Repräsentative rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer 2,55 µm dicken sauerstoffhaltigen kubischen Bornitrid-Schicht.

Abbildung 4.69 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer sauerstoffhaltigen kubischen Bornitrid-Schicht (c-BN:O-Schicht) mit einer Gesamtschichtdicke von 2,55 µm. Im unteren Teil des Bildes ist die Bruchfläche des Silizium-Substrats zu erkennen. Im

mittleren Teil der Aufnahme ist die Bruchfläche der dreilagigen c-BN:O-Schicht zu sehen, die eine dichte Morphologie aufweist. Der obere Bildteil zeigt die glatte Oberfläche der etwa 2 μm dicken Deckschicht.

Die chemische Zusammensetzung der c-BN:O-Deckschicht wurde mittels Auger-Elektronenspektroskopie bestimmt. Bei der Messung nach einem Abtrag von etwa 20 nm Schicht zur Beseitigung von Oberflächenverunreinigungen ergab sich ein Bor-Gehalt von 48,6 Atom-%, ein Stickstoff-Gehalt von 46,6 Atom-% und ein Sauerstoff-Gehalt von 4,6 Atom-%.

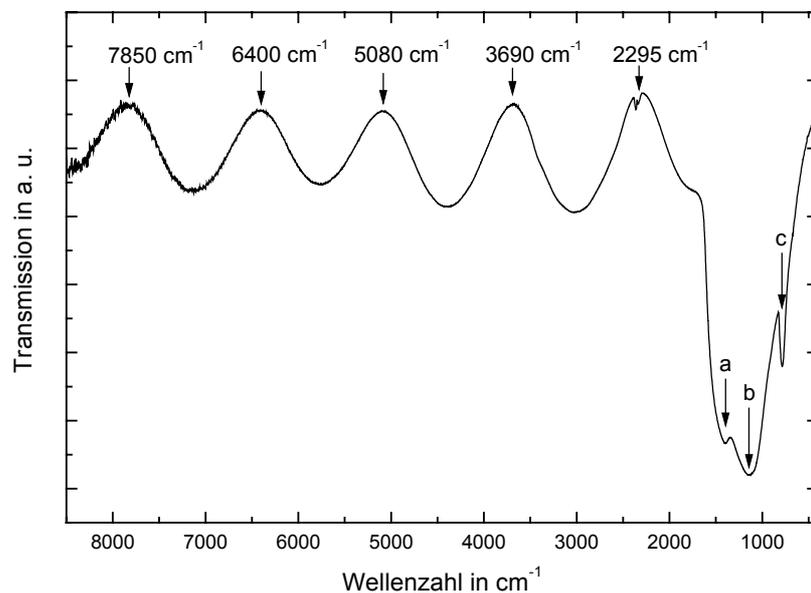


Abbildung 4.70: FTIR-Spektrum einer 1,8 μm dicken sauerstoffhaltigen kubischen Bornitrid-Schicht, in dem neben den Intensitätsmaxima durch Interferenzen a) die B-N-Streckschwingungs-, b) die c-BN-Reststrahlen- sowie c) die B-N-B-Biegeschwingungsbande auftreten.

Die Charakterisierung der Bindungszustände erfolgte mittels Infrarotspektroskopie. Abbildung 4.70 zeigt das FTIR-Spektrum einer 1,8 μm dicken c-BN:O-Schicht für den Wellenzahlbereich zwischen 400 und 8500 cm^{-1} . Zu erkennen ist die ausgeprägte Reststrahlenbande der etwa 1,4 μm dicken c-BN:O-Deckschicht bei 1080 cm^{-1} (b), die auf sp^3 -konfigurierte Bindungen schließen lässt. Weiterhin werden Absorptionsbanden infolge von B-N-Streckschwingung bei Wellenzahlen von 1400 cm^{-1} (a) und infolge von B-N-B-Biegeschwingungen bei Wellenzahlen um 790 cm^{-1} (c) registriert. Diese treten nur bei sp^2 -konfigurierten Bindungszuständen auf und werden hauptsächlich von der Haftvermittlerschicht und der Nukleationsschicht hervorgerufen. Neben den bezeichneten Absorptions-

banden werden deutliche Interferenzbanden mit Intensitätsmaxima bei Wellenzahlen von 2295, 3690, 5080, 6400 und 7850 cm^{-1} vermerkt. Über diese Positionen kann entsprechend Gleichung 4.2 eine Schichtdicke von 1,8 μm bei einem mittleren Brechungsindex von 2 berechnet werden.

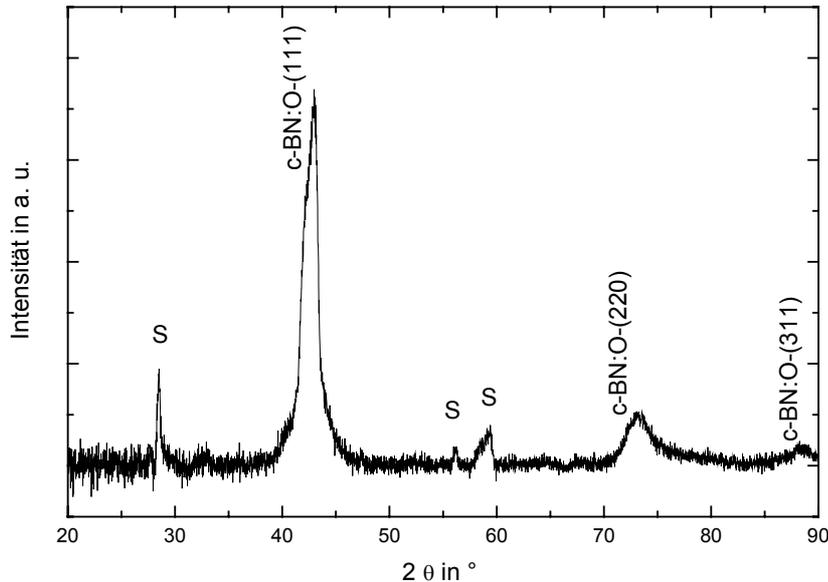


Abbildung 4.71: Röntgendiffraktogramm einer 1,8 μm dicken, sauerstoffhaltigen, kubischen Bornitrid-Schicht, wobei die mit „S“ gekennzeichneten Signale vom Silizium-Substrat stammen.

Zur Charakterisierung der Kristallstruktur wurde an einer dreilagigen c-BN:O-Schicht mit einer Gesamtschichtdicke von 1,8 μm Röntgenbeugungsuntersuchungen im streifenden Einfall unter einem Winkel von 3° durchgeführt. In Abbildung 4.71 ist das registrierte Röntgendiffraktogramm wiedergegeben. Neben den mit „S“ gekennzeichneten Signalen, die vom Silizium-Substrat stammen, sind Reflexe bei $43,3^\circ$, $74,1^\circ$ und $89,8^\circ$ zu vermerken, die den (111)-, (220)- und (311)-Ebenen eines kubischen Kristallgitters zuzuordnen sind. Der Nachweis der kubischen Phase konnte somit mittels FTIR sowie Röntgenbeugung erbracht werden.

Mit Hilfe eines Nanoindenters vom Typ Hysitron Triboscope wurden an einer dreilagigen c-BN:O-Schicht mit einer Gesamtschichtdicke von 2,55 μm , deren Deckschicht eine Dicke von etwa 2 μm aufweist, Härtemessungen durchgeführt. Bei einer maximalen Belastung von 2 mN ergab sich eine plastische Härte von $59,2 \pm 2,3$ GPa, bei 5 mN $59,6 \pm 1,9$ GPa und bei 10 mN $60,5 \pm 1,6$ GPa. Diese Härtewerte zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten für kubisches Bornitrid.

5. Zusammenfassende Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden die Abscheideprozesse bei der Herstellung von Schichten aus Bornitrid durch HF-Magnetronzerstäuben unter Einsatz eines zusätzlichen Ionenbeschusses und die Eigenschaften der Schichten untersucht. Das besondere Augenmerk galt hier, bei möglichst hohem Gehalt an kubischer Phase, einerseits die Eigenspannungen der Schichten zu minimieren und andererseits eine ausreichende Haftfestigkeit zu erlangen, um Möglichkeiten der Herstellung von dickeren Schichten mit technischem Anwendungspotential aufzuzeigen.

Im folgenden Abschnitt 5.1 sollen die Ergebnisse aus dieser Arbeit bei der Abscheidung von Bornitrid-Schichten unter konstanten Abscheidebedingungen verallgemeinert und mit den in der Literatur vorhandenen Daten verglichen werden. Anschließend werden die angewendeten Konzepte zur Herstellung von Schichten aus kubischem Bornitrid auf ihre Eignung zur Senkung der Druckeigenspannungen (Kapitel 5.2) wie auch zur Verbesserung der Haftfestigkeit (Kapitel 5.3) bewertet.

5.1 Abscheidung von Bornitrid

Als ein bestimmender Prozessparameter zur Einstellung der Phasenzusammensetzung in Bornitrid-Schichten erwies sich die über die angelegte Substratvorspannung gesteuerte Ionenenergie. Dabei waren jeweils die Targetleistung, Druck und Zusammensetzung des Arbeitsgases sowie die Substrattemperatur konstant gehalten worden. Im Folgenden wird daher der Einfluss der Ionenenergie auf die Abscheiderate, den c-BN-Gehalt und die Eigenspannungen qualitativ beschrieben.

Der Ionenbeschuss bewirkt verschiedene Prozesse infolge der Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den obersten Atomlagen der Schicht. Die Ionen übertragen ihre Energie auf die Schichtatome in linearen Stoßkaskaden. Bei den für Abscheideprozesse angewendeten typischen Ionenenergien bis 1000 eV dominieren Wechselwirkungen mit den Atomkernen. Dabei kann es zu einer Versetzung der Atome und dadurch zur Bildung von Gitterfehlern, wie Zwischengitteratomen oder Frenkel-Paaren, kommen. Diese Vorgänge führen zu Druckeigenspannungen. Die Ionen werden in die Schicht eingebaut oder gelangen während der Stoßkaskade oder durch anschließende Diffusion wieder zur Oberfläche und verlassen die Schicht. Neben der Bildung von Gitterfehlern führen die Stoßkaskaden zur Zerstäubung von

Schichtatomen. Die zu Beginn der Ion-Schicht-Wechselwirkung angestoßenen Atome können die gleichen Prozesse wie die Ionen selbst auslösen. Während einer Stoßkaskade werden zudem Gitterschwingungen erzeugt, die zu einer zeitlich wie auch lokal eng begrenzten Beweglichkeitserhöhung führen. Durch resultierende Diffusionsvorgänge kann es zu einer Ausheilung oder Rekombination von Gitterdefekten, verbunden mit einer Reduktion der Eigenspannungen kommen.

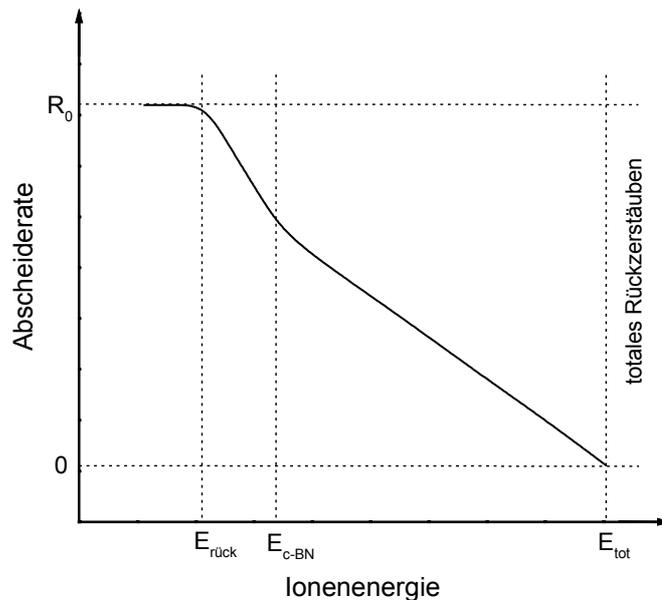


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Abscheiderate von der Ionenenergie bei der Abscheidung von Bornitrid-Schichten. $E_{\text{rück}}$, $E_{\text{c-BN}}$ bzw. E_{tot} bezeichnet die Energie, ab der Rückzerstäubungsvorgänge auftreten, eine Bildung von kubischem Bornitrid einsetzt bzw. totales Rückzerstäuben beobachtet wird. R_0 steht für die Abscheiderate ohne Rückzerstäubungsvorgänge.

In Abbildung 5.1 ist die Abhängigkeit der Abscheiderate von der Ionenenergie schematisch dargestellt. Bei geringen Ionenenergien bleibt die Aufwachsrate nahezu konstant, da hier die Energie der Spezies, die während einer Stoßkaskade an die Oberfläche gelangen, noch nicht ausreicht, um Schichtatome von der Oberfläche zu zerstäuben. Bei der Abscheidung in reinem Argon- bzw. Stickstoff-Plasma erstreckt sich dieses Plateau bis zu einer Ionenenergie von 100 bzw. 120 eV. Über Gleichung 2.14 kann damit eine Oberflächenbindungsenergie E_{OB} für das dabei abgeschiedene hexagonale Bornitrid von etwa 7-8 eV abgeschätzt werden¹. Bei der

¹

$$E_{\text{OB}}(\text{Ar}) = 100\text{eV} \cdot \left(1,9 + 3,8 \cdot \frac{40\text{gMol}^{-1}}{0,5 \cdot (10,8 + 14)\text{gMol}^{-1}} + 1,34 \cdot \left(\frac{0,5 \cdot (10,8 + 14)\text{gMol}^{-1}}{40\text{gMol}^{-1}} \right)^{1,24} \right) = 6,9\text{ eV}$$

$$E_{\text{OB}}(\text{N}_2) = \frac{120\text{eV}}{2} \cdot \left(1,9 + 3,8 \cdot \frac{14\text{gMol}^{-1}}{0,5 \cdot (10,8 + 14)\text{gMol}^{-1}} + 1,34 \cdot \left(\frac{0,5 \cdot (10,8 + 14)\text{gMol}^{-1}}{14\text{gMol}^{-1}} \right)^{1,24} \right) = 8,2\text{ eV}$$

Abscheidung im Argon-Stickstoff-Plasma tritt dieser Bereich konstanter Abscheiderate nicht eindeutig hervor, was auf eine an sich geringere Abscheiderate und eine breitere Verteilung der Ionenenergie zurückgeführt werden kann. Die generell festgestellte Verminderung der Abscheiderate mit steigender Ionenenergie beruht auf einer mit der Ionenenergie anwachsenden Zerstäubungsausbeute (Gleichung 2.15). Wird eine bestimmte Ionenenergie E_{c-BN} überschritten, tritt erstmals die Bildung von kubischem Bornitrid ein und es kann ein langsamerer Abfall der Abscheiderate mit steigender Ionenenergie beobachtet werden. Dieser Effekt beruht auf der geringeren Zerstäubungsausbeute sowie der höheren Dichte der kubischen Phase im Vergleich zu sp^2 -gebundenem Bornitrid. Ab einer kritischen Ionenenergie E_{tot} erfolgt kein Schichtwachstum mehr, da die Anzahl der Spezies, die von der Oberfläche durch Zerstäubung entfernt werden, derer, die durch den Zustrom von schichtbildenden Teilchen neu angelagerten, übersteigt.

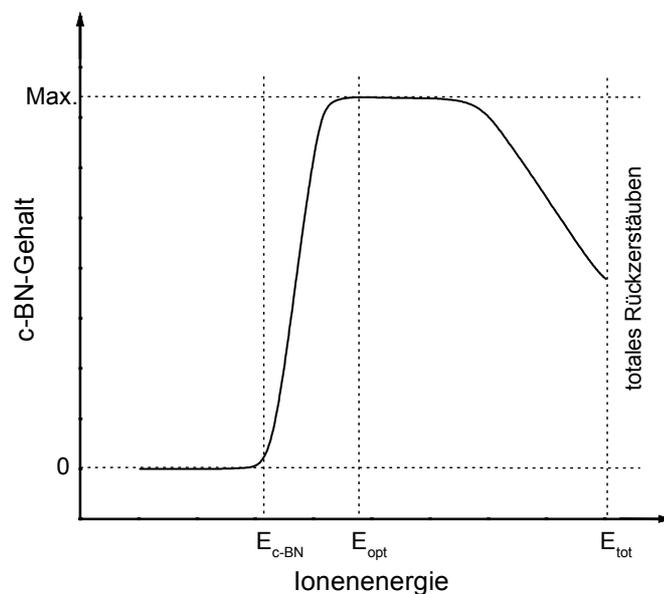


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Einflusses der Ionenenergie auf den Gehalt an kubischer Phase in Bornitrid-Schichten. E_{c-BN} , E_{opt} bzw. E_{tot} steht für die Ionenenergie, ab der eine Bildung von kubischem Bornitrid einsetzt, bei der eine maximale Verdichtung erfolgt bzw. ab der totales Rückzerstäuben auftritt.

Der Einfluss der Ionenenergie auf den c-BN-Gehalt ist in Abbildung 5.2 qualitativ wiedergegeben. Bei geringen Ionenenergien entstehen bei der Abscheidung ausschließlich sp^2 -konfigurierte Bindungen im Bornitrid bis zu einer kritischen Energie, ab der eine Bildung von kubischem Bornitrid einsetzt. Ab dieser Energieschwelle E_{c-BN} steigt der c-BN-Gehalt steil mit der Ionenenergie bis auf ein Maximum bei E_{opt} . Daran schließt sich ein Bereich, in dem der c-BN-Gehalt nahezu unabhängig von der Ionenenergie ist. In dieser Arbeit wurde ein

Energieintervall, in dem Schichten mit vergleichbar hohem Gehalt an kubischer Phase entstehen, mit der Breite von bis zu 200 eV beobachtet. Die Größe dieses Energiebereichs wirkt sich entscheidend auf die Prozesssicherheit aus. Bei weiterer Zunahme der Ionenenergie bis zur Grenze der totalen Rückzerstäubung E_{tot} verringert sich der c-BN-Gehalt kontinuierlich. Eine Zunahme von Strahlungsschäden aufgrund des starken Ionenbeschusses [Tan92, Tan92], Relaxationsprozesse infolge der deponierten Energie und die damit verbundene Zerstörung von sp^3 -gebundenen Kristalliten können als Ursachen angenommen werden. Ein weiterer Grund für die Abnahme des c-BN-Gehaltes bei Ionenenergien nahe der Rückzerstäubungsgrenze, liegt in den unterschiedlichen Zerstäubungsraten für Bor und Stickstoff [Kuh95]. Dieser Effekt des präferentiellen Zerstäubens führt zu einer borreichen Stöchiometrie und damit einer Behinderung der Bildung von c-BN [Le03, Mir97]. Insbesondere bei der nichtreaktiven Abscheidung von Bornitrid im reinen Argon-Plasma tritt dieser Effekt zu Tage. Zusätzlich spielt der Einfluss der sp^2 -gebundenen Nukleationslage eine Rolle, die eine Schichtdickenabhängigkeit des über FTIR-Messungen bestimmten integralen c-BN-Gehaltes bewirkt. Wird mit konstanter Beschichtungszeit statt mit gleichbleibenden Schichtdicken gearbeitet, nimmt durch die mit steigender Ionenenergie sinkende Abscheiderate die Dicke der untersuchten Schichten und damit der c-BN-Gehalt ab. Hinzukommt, dass die Dicke der Nukleationslage mit der Ionenenergie ansteigt [Ich96, Ili98], was ebenfalls zu einer Abnahme des Gehaltes an kubischer Phase bei einer Erhöhung der Ionenenergie führt.

Neben den durch einen Ionenbeschuss induzierten Prozessen während des Schichtwachstums, beeinflussen unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Schichtmaterial und Substratwerkstoff die Eigenspannungszustände. Die thermischen Eigenspannungen in dünnen Schichten können entsprechend Gleichung 5.1 [Cho69] berechnet werden. Für die in dieser Arbeit auftretenden Substrat-Schicht-Kombinationen sind die thermischen Eigenspannungen in der Schicht nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in Tabelle 5.1 wiedergegeben. Maximale thermische Zugeigenspannungen von 1,1 GPa zeigen sich für eine h-BN-Schicht, deren Basalebenen senkrecht zum Substrat orientiert sind. Für eine c-BN-Schicht auf Titandiborid werden die größten thermischen Druckeigenspannungen mit -0,5 GPa bestimmt. Es wird ersichtlich, dass die während des Schichtwachstums entstehenden intrinsischen Eigenspannungen bei der Abscheidung von Bornitrid-Schichten unter Einsatz eines Ionenbeschusses die thermischen Eigenspannungen bei weitem übertreffen.

$$\sigma_{\text{th}} = \frac{E}{1-\nu} (\alpha_{\text{Schicht}} - \alpha_{\text{Substrat}}) \cdot \Delta T$$

Gleichung 5.1

- σ_{th} – thermische Eigenspannung
 E – Elastizitätsmodul der Schicht
 ν – Querkontraktionszahl der Schicht
 α_{Schicht} – linearer Ausdehnungskoeffizient der Schicht
 α_{Substrat} – linearer Ausdehnungskoeffizient des Substrates
 ΔT – Differenz zwischen Abscheide- und Raumtemperatur

	Si	TiB ₂	h-BN (⊥c)	h-BN (c)	c-BN
Elastizitätsmodul in GPa	-	370	87	34	712
linearer Ausdehnungskoeffizient in 10 ⁻⁶ K ⁻¹	2,9	6,4	3,2	81	4,8
thermische Eigenspannung auf Si in GPa	-	0,6	0,01	1,1	0,6
thermische Eigenspannung auf TiB ₂ in GPa	-	-	-0,12	1,1	-0,5

Tabelle 5.1: Thermische Eigenspannungen in Schichten aus TiB₂, h-BN und c-BN auf Si- und TiB₂-Substraten bei einer Differenz zwischen Abscheide- und Raumtemperatur von 300 K, berechnet entsprechend Gleichung 5.1 unter Annahme einer einheitlichen Querkontraktionszahl von 0,3.

Abbildung 5.3 zeigt die qualitative Abhängigkeit der Eigenspannungen in Bornitrid-Schichten von der Ionenenergie während der Abscheidung. Alle hergestellten Schichten wiesen Druckeigenspannungen auf. Im Bereich bis zur Ionenenergie $E_{\text{c-BN}}$, bei der die Bildung der kubischen Phase einsetzt, werden für das hier abgeschiedene sp²-gebundene Bornitrid nur relativ geringe Eigenspannungen beobachtet, die in den meisten Fällen mit steigender Ionenenergie leicht abfallen. Dieser Effekt wird mit einer durch den Ionenbeschuss verursachten Eigenspannungsrelaxation infolge von indirekter Subplantation und der damit verbundenen kurzzeitigen lokalen Beweglichkeitserhöhung in Zusammenhang gebracht. Wird die Energieschwelle $E_{\text{c-BN}}$ überschritten, nehmen die Druckeigenspannungen erheblich mit der Ionenenergie und bei zugleich wachsendem c-BN-Gehalt bis auf ein Maximum zu (vergleiche Abbildung 5.2). Dieser steile Anstieg resultiert aus der Phasenzusammensetzung und der damit verknüpften beträchtlich Änderung der mechanischen Eigenschaften. So steigt der Quotient $E/(1-\nu)$, der bei gleichbleibender Dehnung proportional zu den Eigenspannungen ist, bei der Umwandlung von h-BN in c-BN von 124 auf 780 GPa an. Bei der Ionenenergie E_{opt} ,

die maximale Druckeigenspannungen hervorbringt, tritt gleichzeitig der maximale c-BN-Gehalt auf. Hier herrschen Bedingungen, die eine optimale Verdichtung während des Schichtwachstums hervorrufen. Werden Ionenenergien über E_{opt} angewendet, kann ein durch den Ionenbeschuss induzierter Eigenspannungsabbau infolge indirekter Subplantation, der zunehmenden Diffusion und der Ausheilung von Gitterfehlern beobachtet werden. Die Eigenspannungen fallen zunächst im Energiebereich der Schichten mit nahezu konstantem c-BN-Gehalt nur geringfügig. Bei einer weiteren Steigerung der Ionenenergie nehmen die Eigenspannungen wie auch der c-BN-Gehalt stark ab. Dabei ist die Verminderung der Eigenspannungen in Relation zu der des c-BN-Gehaltes stärker ausgeprägt. Es wird also mehr von der durch den Ionenbeschuss deponierten Energie für Relaxationsvorgänge aufgewendet. Daher sollte unter der Annahme, dass c-BN gegenüber sp^2 -gebundenem Bornitrid thermodynamisch stabiler ist, die Aktivierungsenergie zur Eigenspannungsrelaxation kleiner als die zur Umwandlung von c-BN in sp^2 -gebundenes Bornitrid sein.

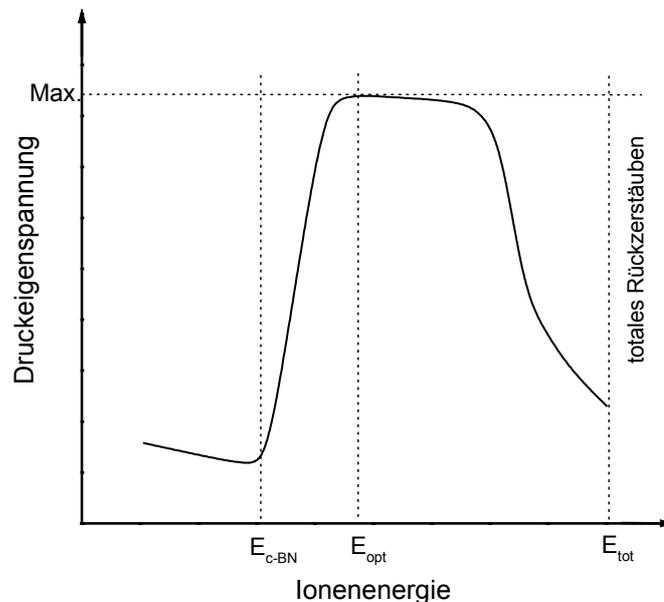


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen den in Bornitrid-Schichten auftretenden Druckeigenspannungen und der während der Herstellung wirksamen Ionenenergie. Dabei bezeichnet E_{c-BN} , E_{opt} bzw. E_{tot} die Ionenenergie, bei der eine Bildung von kubischem Bornitrid einsetzt, bei der eine maximale Verdichtung erfolgt bzw. ab der kein Schichtwachstum mehr erfolgt.

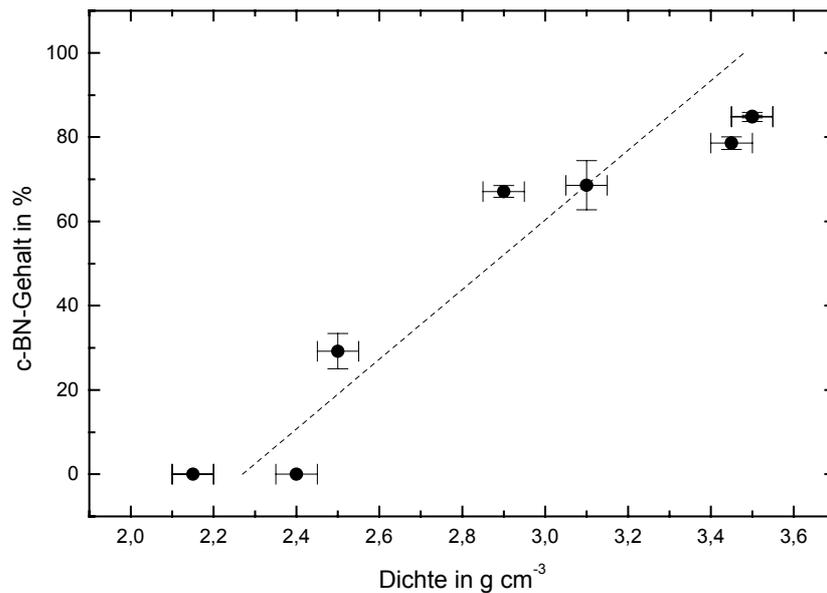


Abbildung 5.4: Zusammenhang zwischen Dichte und c-BN-Gehalt von Bornitrid-Schichten (90 % Ar + 10 % N₂, p = 0,3 Pa, P_{HF-Target} = 500 W, T_{Substrat} = 350 °C), wobei die eingezeichnete Gerade den theoretischen Zusammenhang unter Berücksichtigung von Literaturwerten für die Dichte von h-BN (2,27 g cm⁻³) und c-BN (3,48 g cm⁻³) wiedergibt.

In Abbildung 5.4 ist der Zusammenhang zwischen Dichte und c-BN-Gehalt von Bornitrid-Schichten dargestellt. Die zu erwartende enge Korrelation der beiden aufgetragenen Größen tritt deutlich hervor. Die Proben, die ausschließlich sp²-hybridisierte Bindungen aufweisen, zeigen die geringsten Dichten mit Werten zwischen 2,15 und 2,4 g cm⁻³. Die Schichten mit einem c-BN-Gehalt zwischen 30 und 70 % wurden bei Ionenenergien über der Energie, die zu einer optimalen Verdichtung führt, hergestellt. Sie zeigen einen höheren c-BN-Gehalt, als bei der über Röntgenreflektivitätsmessung bestimmten Dichte zu erwarten war. Hier müssen die enthaltenen sp²-gebundenen Bereiche eine geringere Dichte besitzen als der Referenzwert von kristallinem h-BN. Für die Schichten mit maximalen Dichten von 3,5 g cm⁻³ wurden geringere c-BN-Gehalte gemessen als der theoretische Zusammenhang vorhersagt. Diese Abweichungen sind verfahrensbedingt, da die FTIR-Messungen, die zur Bestimmung der c-BN-Gehalte dienen, Signale des kompletten Schichtvolumens einschließlich der sp²-gebundenen Nukleationszone registrieren. Hingegen werden bei der Bestimmung der Dichte über Röntgenreflektivitätsmessungen oberflächennahe Bereiche charakterisiert. Die maximalen Dichten von 3,5 g cm⁻³ sind geringfügig größer als der Literaturwert eines unverspannten c-BN-Einkristalls (Tabelle 2.1), was über die Druckeigenstressungen der Schichten zu erklären ist. Desgleichen spiegeln sich diese Eigenstressungen in den über Elektronenbeugung ermittelten Gitterparametern der kubischen Phase mit Werten zwischen

0,340 und 0,347 nm wieder, die unter dem eines unverspannten Einkristalls mit 0,361 nm liegen. In den FTIR-Spektren äußern sich die Druckeigenstressungen durch eine Verschiebung der c-BN-Reststrahlenbande um bis zu 50 cm^{-1} in Richtung höherer Wellenzahlen im Bezug zum Referenzwert von 1065 cm^{-1} [Gie67].

Im Folgenden werden Ergebnisse dieser Arbeit zusammen mit den in der Literatur vorhandenen Daten zu Bornitrid-Schichten, die ebenfalls über Magnetronzerstäubung abgeschieden wurden [Hah96, Kou98, Ulr96b, Ye00b], anhand der Abscheidparameter Ionenenergie und Teilchenflussverhältnis der Ionen zu den schichtbildenden Teilchen Φ_{Ion}/Φ_0 bewertet. Die einzelnen Abscheidprozesse unterscheiden sich hinsichtlich mehrerer Bedingungen, wie z. B. Arbeitsgaszusammensetzung (Argon, Stickstoff oder Argon-Stickstoff-Gemische), Arbeitsgasdruck (0,08 – 0,5 Pa), Targetmaterial (h-BN, B_4C), Targetleistung (300 – 600 W) und Substrattemperatur (200 – 600 °C).

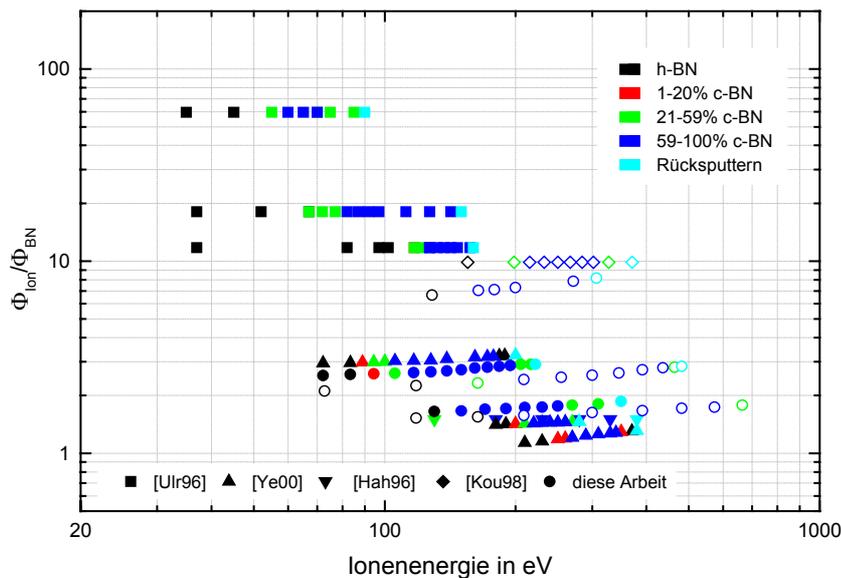


Abbildung 5.5: Phasenzusammensetzung von Bornitrid-Schichten, in Abhängigkeit von der Ionenenergie und dem Teilchenflussverhältnis. Die Schichten wurden über Magnetronzerstäubung abgeschieden unter Einwirkung einer HF-Substratvorspannung, mit Ausnahme der Schichten, deren Datenpunkte durch offene Symbole gekennzeichnet sind. Diese Schichten wurden mittels einer DC-Substratvorspannung hergestellt. Die Daten stammen von Ulrich [Ulr96b], Ye [Ye00b], Hahn et al. [Hah96], Kouptsidis et al. [Kou98] sowie aus dieser Arbeit.

In Abbildung 5.5 ist die Phasenzusammensetzung der Bornitrid-Schichten in Abhängigkeit von der Ionenenergie und dem Teilchenflussverhältnis dargestellt. Dabei sind im

Wesentlichen drei Bereiche zu unterscheiden: Abscheidung von vollständig sp^2 -gebundenem Bornitrid, Bildung von kubischem Bornitrid sowie vollständige Rückzerstäubung. Die Position der einzelnen Bereiche verschiebt sich mit steigender Ionenenergie stetig zu geringeren Teilchenflussverhältnissen. Die besondere Lage der Datenpunkte der Schichten, die unter Anwendung einer DC-Substratvorspannung abgeschieden wurden, resultiert möglicherweise aus einer elektrischen Aufladung der gut isolierenden Bornitrid-Schichten an ihrer Oberfläche und der damit verbundenen Überschätzung der Ionenenergie.

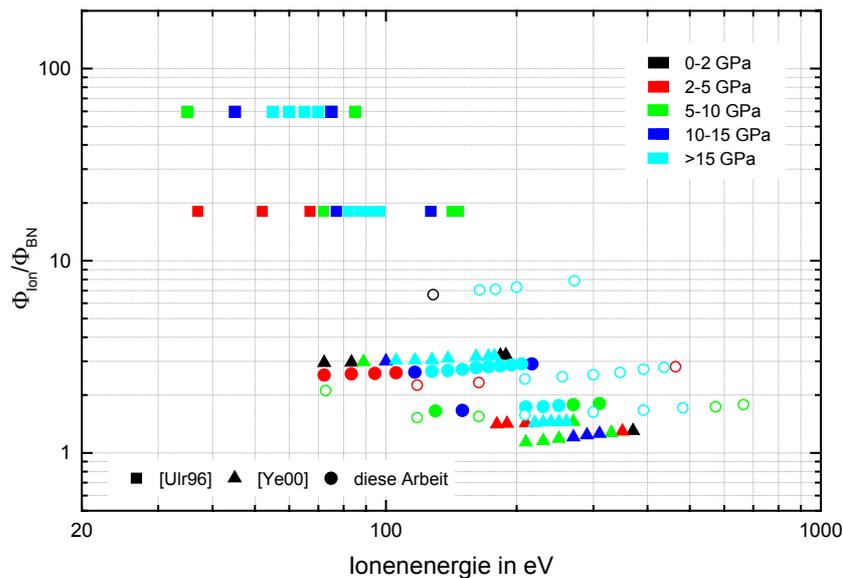


Abbildung 5.6: Einfluss der Ionenenergie und des Teilchenflussverhältnisses auf die Druckeigenspannungen in Bornitrid-Schichten, die über Magnetronzerstäuben hergestellt wurden. Die geschlossenen bzw. offenen Symbole repräsentieren Schichten, die unter Einfluss einer HF- bzw. einer DC-Substratvorspannung abgeschieden wurden. Die Daten stammen von Ulrich [Ulr96b], Ye [Ye00b] sowie aus dieser Arbeit.

Der Einfluss der Abscheideparameter Ionenenergie und Teilchenflussverhältnis auf die Druckeigenspannungen in Bornitrid-Schichten ist in Abbildung 5.6 wiedergegeben. Die höchsten Eigenspannungen bewegen sich mit steigender Ionenenergie stetig zu geringeren Teilchenflussverhältnissen und zeigen damit einen ähnlichen qualitativen Zusammenhang wie die Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung in Abbildung 5.5.

Die Beziehung zwischen c-BN-Gehalt und Eigenspannungen ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Trotz der großen Streuung der Datenpunkte infolge von experimentellen Ungenauigkeiten oder Fehlerquellen, wie z. B. unterschiedliche Schichtdicken, kann tendenziell eine Zunahme der Eigenspannungen mit dem Gehalt an kubischer Phase verzeichnet werden. Nahezu phasenreine c-BN-Schichten zeigen die höchsten Eigenspannungen im Bereich zwischen

-10 und -30 GPa. Schichten, die einen großen Anteil sp^2 -koordinierter Bindungen aufweisen, sind im Mittel geringere Eigenspannungen zuzuordnen. Jedoch zeigen überdurchschnittlich hoch verspannte Schichten aus hexagonalem Bornitrid mitunter höhere Eigenspannungen als einige Schichten mit Anteilen von kubischem Bornitrid. Diese Gegenüberstellung legt den Schluss nahe, dass allein die Erzeugung von Druckeigenspannungen zur Bildung von kubischem Bornitrid nicht ausreicht.

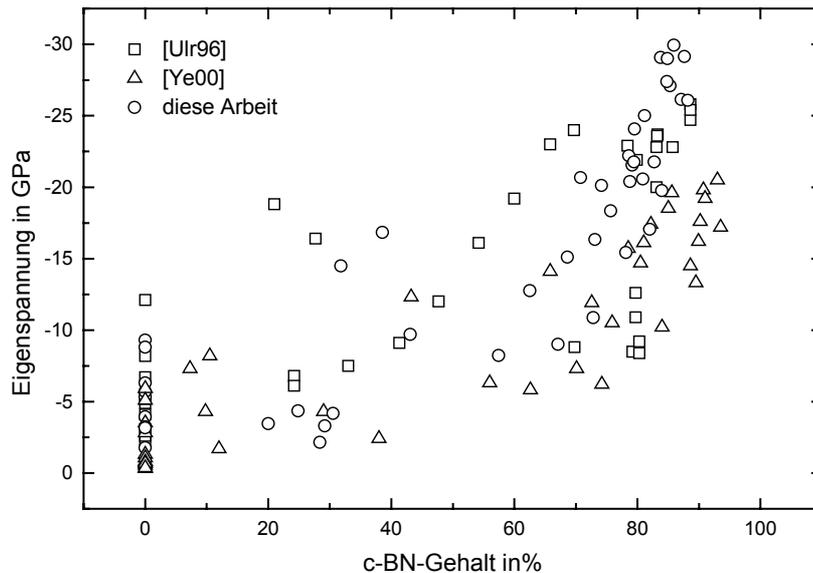


Abbildung 5.7: Zusammenhang zwischen c-BN-Gehalt und Druckeigenspannungen von Bornitrid-Schichten, die über Magnetronzerstäubung abgeschieden wurden. Die Daten stammen von Ulrich [Ulr96b], Ye [Ye00b] sowie aus dieser Arbeit.

Ungeachtet der benannten Unterschiede in den Abscheidebedingungen lassen sich alle Daten, unter Berücksichtigung der Art der Substratvorspannung, mit Hilfe der essentiellen Abscheideparameter Ionenenergie und Teilchenflussverhältnis systematisch einordnen.

Die Datenpunkte in Abbildung 5.5 wie auch in Abbildung 5.6 stützen den durch das Subplantationsmodell vorhergesagten Zusammenhang zwischen Teilchenflussverhältnis und der Ionenenergie, die zu einer optimalen Verdichtung und damit zu maximalem c-BN-Gehalt bzw. Eigenspannungen führt (Gleichung 2.3). Bei der Zielsetzung, Schichten mit hohem c-BN-Gehalt abzuschneiden, kann demnach entweder eine zu geringe Ionenenergie durch eine Erhöhung des Teilchenflussverhältnisses oder ein zu großes Teilchenflussverhältnis durch eine Senkung der Ionenenergie ausgeglichen werden.

Im Vergleich mit anderen Datensammlungen [Kul03, Rei94, Rei95b], die sich auf unterschiedliche Verfahren zur Abscheidung von kubischem Bornitrid beziehen, zeigt sich

Übereinstimmung mit dem beschriebenen Einfluss der Ionenenergie und des Teilchenflussverhältnisses auf die Phasenzusammensetzung von Bornitrid-Schichten.

5.2 Senkung der Eigenspannungen

Im Kapitel 4.2.1 wurden die Untersuchungsergebnisse zur Senkung der Ionenenergie nach der Nukleation von kubischem Bornitrid ausführlich beschrieben. Es konnte dabei gezeigt werden, dass es möglich ist, auch bei Ionenenergien, die bei der Abscheidung unter konstanten Bedingungen nur zu Schichten aus hexagonalem Bornitrid führen, Schichten mit einem c-BN-Gehalt herzustellen, der zuvor nur bei höheren Ionenenergien erreicht wurde. Die Nukleation der kubischen Phase muss dazu vollständig durchgeführt werden, um das weitere Wachstum von c-BN aufrechterhalten zu können. Gleichzeitig zeigten Schichten, die unter Einsatz einer reduzierten Ionenenergie nach der Nukleation abgeschieden wurden, um bis zu 30 % geringere Eigenspannungen, als die unter konstanten Bedingungen hergestellten Proben, bei gleichzeitig maximalem c-BN-Gehalt.

Über ein Wachstum von kubischem Bornitrid bei verringerter Ionenenergie nach der Nukleation wird auch von anderen Autoren berichtet [Ama97, Hah97, Lit97, Ye01]. Diese Beobachtungen sollen hier auf der Grundlage des Subplantationsmodells erklärt und mittels Abbildung 5.8 verdeutlicht werden. Vor der Nukleation besteht die Schicht vollständig aus sp^2 -gebundenem Bornitrid (Abbildung 5.8 links). Ist die Nukleation bereits erfolgt, wurde die Schicht unterhalb der mehrere Monolagen dicken sp^2 -gebundenen Oberflächenlage bereits maximal zu einer sp^3 -koordinierten Kristallstruktur verdichtet (Abbildung 5.8 rechts). Eine weitere Komprimierung von Atomanordnungen während des Ionenbeschusses ist ausschließlich in der weniger dichten sp^2 -gebundenen Oberflächenlage möglich. Das nukleierte kubische Bornitrid bewirkt vermehrt Rückstreuvorgänge sowie eine Verringerung der Reichweite der Ionen. Die deponierte Energie der einfallenden Ionen wird damit in einem kleineren Volumen an der Oberflächen konzentriert, als bei einer vollständig sp^2 -gebundenen Schicht. Auf diese Weise wird der Energieeintrag in Hinsicht auf die Bildung der kubischen Phase effektiver, so dass die notwendige Energiedichte zur weiteren Erzeugung von sp^3 -koordinierten Bindungen auch bei einer reduzierten Ionenenergie erreicht werden kann. Daraus resultieren gleichzeitig die geringeren Eigenspannungen, da die deponierte Energie optimal zur Verdichtung und Bildung von c-BN ausgenutzt wird und weniger überschüssige Energie zur Defektbildung in bereits vorhandener kubischer Phase verfügbar ist.

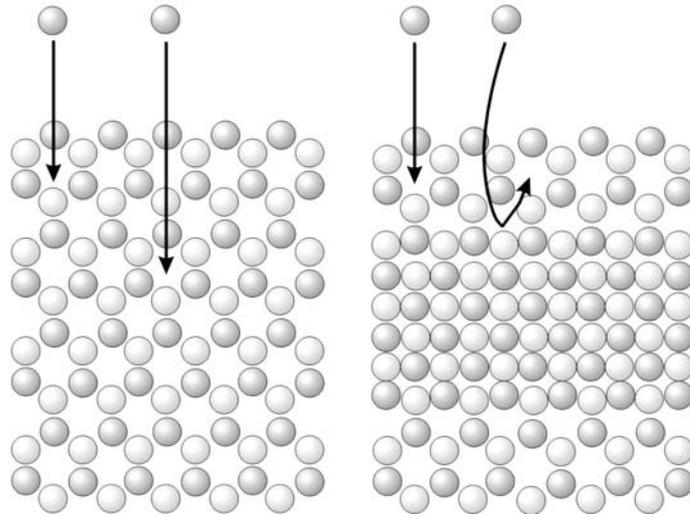


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der beim Ionenbeschuss auftretenden Subplantation vor der Nukleation der kubischen Phase (links) sowie nach einer Nukleation von c-BN (rechts).

Diese Erklärung des Mechanismus zum Wachstum von kubischem Bornitrid nach der Nukleation unter reduziertem Ionenbeschuss basiert auf der durch das Subplantationsmodell vorhergesagten sp^2 -gebundenen Oberflächenlage. Diese konnte mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie auf Schichten aus kubischem Bornitrid nachgewiesen werden. Es wurde festgestellt, dass die Dicke der sp^2 -gebundenen Oberflächenlage sich durch eine Senkung der Ionenenergie nach der Nukleation der kubischen Phase verringert.

Für hohe Ionenenergien nahe zur Grenze der vollständigen Rückzerstäubung wurde im Vergleich zum c-BN-Gehalt für die Eigenspannungen eine stärkere Abnahme beobachtet. Daher konnten in diesem Energiebereich Bornitrid-Schichten abgeschieden werden, die ein günstigeres, d. h. größeres Verhältnis von c-BN-Gehalt zu Eigenspannungen zeigen, als Schichten, die bei optimal verdichtender Ionenenergie mit maximalem c-BN-Gehalt aber gleichzeitig auch maximalen Eigenspannungen entstehen. Die bei relativ hohen Ionenenergien hergestellten Schichten weisen zudem im Vergleich zu Schichten, die im Energiebereich der optimalen Verdichtung abgeschieden wurden, ein großes Potential zum Eigenspannungsabbau durch eine auf den Beschichtungsprozess folgende Temperaturbehandlung auf. Diese nachträgliche Verringerung der Eigenspannungen führte jedoch zu keiner Absenkung des c-BN-Gehaltes. Die Ausnutzung dieser Erkenntnisse ermöglichte die Herstellung und

Charakterisierung einer infolge der geringen Druckeigenstressungen gut haftenden Bornitrid-Schicht mit einer Dicke von 690 nm und einem c-BN-Gehalt von etwa 80 %.

5.3 Steigerung der Haftfestigkeit

Eine Verbesserung der Haftung kann einerseits durch die Senkung der Eigenstressungen in der Schicht, was zu einer geringeren Grundbelastung des Übergang zwischen Substrat und Schicht führt, und andererseits durch Veränderungen der Mikrostruktur und der chemischen Zusammensetzung direkt am Übergang zwischen Substrat und Schicht erfolgen.

Kubisches Bornitrid wird nicht direkt auf dem Substrat gebildet. Der Übergang zwischen Substrat und Schicht aus kubischem Bornitrid ist in seinem Aufbau nicht homogen und besteht aus drei charakteristischen Bereichen [Kes93]. Abbildung 5.9 zeigt schematisch die typische Mikrostruktur eines solchen Übergangs.

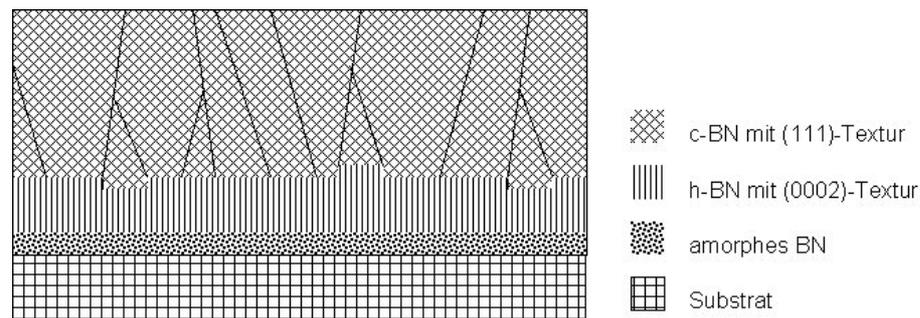


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der typischen Mikrostruktur am Übergang zwischen Substrat und kubischen Bornitrid.

Auf dem Substrat bildet sich ein Bereich aus amorphem Bornitrid, dem eine Lage aus stark texturiertem hexagonalem Bornitrid folgt, dessen Basalebene senkrecht zu der Substratebene angeordnet sind. Diese Orientierung stellt unter Druckeigenstressungen den thermodynamisch günstigsten Zustand dar [McK96] und bildet den Ausgangspunkt zur Nukleation der kubischen Phase. Dabei gehen zwei (0002)-Gitterebenen des hexagonalen in drei (111)-Ebenen des kubischen Bornitrids über, so dass sich infolge des Ionenbeschusses eine nanokristalline Schicht mit (111)-Textur bildet. Dieser Aufbau wird allgemein bei Schichten aus kubischem Bornitrid unabhängig von dem angewendeten Abscheidungsverfahren beobachtet

[Med94, Tsu95, Yos96]. Als Schwachstelle mit der geringsten mechanischen Festigkeit gilt bei diesem Übergang die aus (0002)-orientiertem hexagonalem Bornitrid bestehende Lage. Mit Hilfe eines Bor-Gradienten am Übergang zwischen Silizium-Substrat und Schicht aus kubischem Bornitrid - ausgehend von einer borreichen zu einer stöchiometrischen Zusammensetzung - wurde die Haftfestigkeit soweit gesteigert, dass diese die Scherfestigkeit des Silizium-Substrates überschritt und der Schichtverbund infolge der Druckeigenstresspannungen innerhalb des Substrates versagte. Ein großer Bor-Überschuss verhindert anfänglich die Bildung von kubischem Bornitrid. Diese für die c-BN-Nukleation ungünstigen Bedingungen werden langsam verändert, bis eine Bildung der kubischen Phase möglich wird, indem mittels Steuerung von Druck und Zusammensetzung des Arbeitsgases ein kontinuierlicher Gradient der Bor-Konzentration in der Schicht erzeugt wird. Die Keimbildung des c-BN erfolgt damit innerhalb eines größeren Schichtvolumens, so dass die Bereiche des texturierten hexagonalen Bornitrids nicht in einer Ebene liegen, sondern eine Verzahnung innerhalb des Übergangs zwischen Substrat und Schicht entsteht, wie es in Abbildung 5.10 veranschaulicht wird.

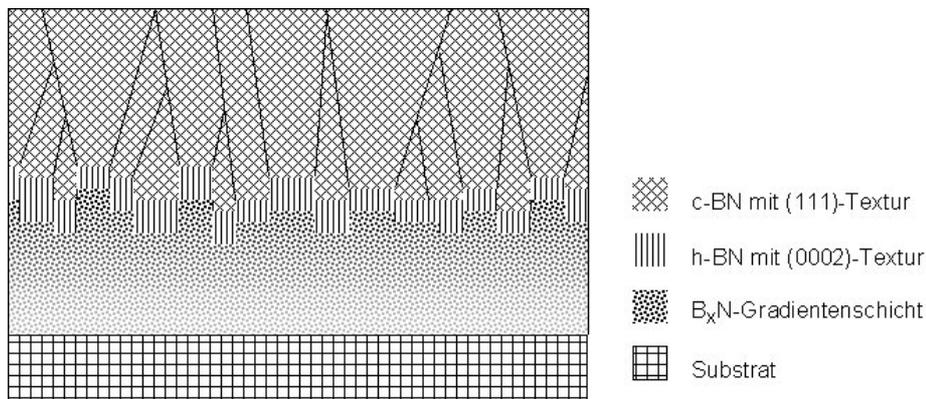


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der Mikrostruktur einer Bornitrid-Schicht, die am Übergang zwischen Substrat und kubischer Phase einen Gradienten in der chemischen Zusammensetzung von einer borreichen Zusammensetzung zu einer BN-Stöchiometrie aufweist.

Es wird eine nur allmähliche Steigerung des c-BN-Gehaltes mit der Schichtdicke hervorgerufen. Dies führt zu einer langsamen Steigerung der Druckeigenstresspannungen und damit zu einer günstigeren Eigenspannungsverteilung, als bei Schichten, deren Nukleation sich durch konstante Bedingungen relativ zeitgleich vollzieht.

Auf einer optimierten Titandiborid-Schicht konnten gut haftende Schichten aus kubischem Bornitrid hergestellt werden, die eine kritische Last des Versagens von etwa 30 N aufweisen. Die Vermittlerschicht aus TiB_2 verfügt einerseits über eine gute Haftfestigkeit zum Hartmetall-Substrat und andererseits wird mit dem hohen Bor-Gehalt und der hohen Affinität des Titans zum Stickstoff eine ausgezeichnete Grundlage zur chemischen Anbindung des Bornitrids sichergestellt. Außerdem besteht die Möglichkeit zur Bildung eines teilkohärenten Übergangs zwischen den zur Substratebene senkrecht stehenden (110)-Ebenen des TiB_2 und den (111)-Ebenen des kubischen Bornitrids ohne die Ausbildung von texturiertem hexagonalem Bornitrid. Dabei gehen 4 (110)-Ebenen des TiB_2 ($d=0,152$ nm) in 3 (111)-Ebenen des c-BN ($d=0,209$ nm) über. Mirkarimi et al. beschrieben eine positive Korrelation zwischen der Härte von Substraten, die auf deren Bindungscharakter zurückzuführen ist, und dem maximal erreichbaren c-BN-Gehalt [Mir96]. Danach bietet die TiB_2 -Haftvermittlerschicht mit einer Härte von etwa 36 GPa günstige Ausgangsbedingungen für die Abscheidung von Bornitrid-Schichten mit hohem kubischen Phasenanteil.

Es wurde versucht das ursprünglich für amorphe Kohlenstoff-Schichten entwickelte Schichtkonzept zur Steigerung der Haftfestigkeit, das eine stufenweise Erhöhung der Ionenenergie während des Abscheidvorganges beinhaltet, auf die Herstellung von Schichten aus kubischem Bornitrid zu übertragen. Dabei wurde eine Senkung der Eigenspannungen sowie eine damit verbundene Steigerung der Haftfestigkeit im Vergleich zu Schichten, die unter Einwirkung einer konstanten Substratvorspannung hergestellt wurden, festgestellt. Jedoch konnten nur geringe c-BN-Gehalte von maximal 16 % erreicht werden. Daher eignet sich dieses Schichtkonzept nicht, gut haftende Schichten bei gleichzeitig hohen c-BN-Gehalten herzustellen. Die Schwierigkeiten, die sich bei der Anwendung dieses Schichtkonzeptes für die Herstellung von Schichten aus kubischem Bornitrid ergeben, beruhen auf der Notwendigkeit einer vollständigen Keimbildung der kubischen Phase. Diese gelingt nur, wenn sich Abscheidebedingungen wie z. B. Ionenenergie, Teilchenflussverhältnisse, Temperatur oder Oberflächenzustand in bestimmten Parameterbereichen bewegen. Im Gegensatz dazu, muss bei der Abscheidung von DLC-Schichten wegen ihres amorphen Zustandes keine Keimbildung erfolgen.

Über die Kombination eines Konzeptes zur Verbesserung der Haftfestigkeit durch eine borreiche Haftvermittlerschicht und Nukleationsschicht, die einen Gradienten in der chemischen Zusammensetzung aufweist, mit der gezielten Zugabe von Sauerstoff zur

Senkung der Eigenspannungen konnten Schichten aus kubischem Bornitrid mit Dicken von bis zu 2 μm hergestellt werden. Das entwickelte Schichtkonzept kann mit allen gängigen PVD- und plasmagestützten CVD-Verfahren realisiert werden und ist in seinem Potential zur Übertragung auf industrielle Beschichtungsprozesse einzigartig. Es gibt mehrere Arbeitsgruppen, die bislang dicke c-BN-Schichten abscheiden konnten. Die beschriebenen Prozesse weisen aber gegenüber dem in dieser Arbeit entwickelten Schichtkonzept unterschiedliche Nachteile auf, die im folgenden erläutert werden.

Die Gruppe um Matsumoto scheidet kubische Bornitrid-Schichten mit einer Plasmafackel ab [Mat00, Zha00]. Dabei können nur kleine Flächen von wenigen Quadratmillimetern beschichtet werden. Zudem sind innerhalb dieses kleinen Beschichtungsbereichs die Abscheidebedingungen sehr inhomogen. Es gibt Bereiche, in denen keine Schicht aufwächst, sowie Bereiche, in denen kein kubisches Bornitrid gebildet wird. Des Weiteren zeigt die Aufwachsrate große Schwankungen, weshalb auch die Reproduzierbarkeit schlecht ist. Hinsichtlich der Werkzeug- und Bauteilbeschichtung ist die erforderliche gezielte Rasterung des Plasmafackelstrahls entsprechend der komplexen Werkzeug- und Bauteilgeometrien extrem aufwendig oder teilweise nahezu unmöglich. Substrattemperaturen von 1040 $^{\circ}\text{C}$ erschweren ebenfalls eine technische Anwendung. Die Gruppe um Bewilogua stellt dicke, kubische Bornitrid-Schichten über Diodenzerstäuben eines Borkarbid-Targets her [Yam00]. Die Schichten weisen sehr hohe Eigenspannung von bis zu -17 GPa auf, was sich negativ auf die mechanische Stabilität der Schichten unter Einsatzbedingungen auswirkt. Litvinov et al. scheidet dicke kubische Bornitrid-Schichten bei hohen Temperaturen von typischerweise 1200 $^{\circ}\text{C}$ ab [Lit98]. Dabei werden die Eigenspannung durch beginnendes Fließen des Silizium-Substrats abgebaut. Dieser Mechanismus zum Abbau der Eigenspannungen sowie die hohen Substrattemperaturen schließen die Beschichtung von Werkzeugen aus. Ziemann et al. stellten kubische Bornitrid-Schichten her, wobei die Eigenspannungen durch hochenergetische Argon-Ionenimplantation mit einer Energie von 300 keV abgebaut wurde [Boy00]. Durch alternierendes Beschichten und Ionenimplantieren, was in zwei verschiedenen Apparaturen stattfindet, konnten kubische Bornitrid-Schichten mit Dicken von 1,3 μm hergestellt werden. Die angewendete Vorgehensweise eignet sich aus mehreren Gründen nicht zur Übertragung auf industrielle Prozesse. Die Substratfläche, die der Ionenimplantation ausgesetzt werden kann, beträgt typischerweise nur 1 cm^2 . Das Substratvolumen ist auf lediglich 1 cm^3 begrenzt. Dazu kommt, dass die Reichweite der hochenergetischen Ionen ungefähr 180 nm beträgt. So werden für die Abscheidung einer 1,3 μm dicken Schicht mit einer Fläche von 1 cm^2 7 Zyklen (bestehend aus Beschichten,

Ionenimplantieren und Wärmenachbehandlung) benötigt, die zusammen etwa einen halben Monat dauern.

Zukünftige Arbeiten müssen auf eine Übertragung des entwickelten Schichtkonzeptes zur Abscheidung dicker eigenspannungsarmer sauerstoffhaltiger Schichten aus c-BN auf andere Substratwerkstoffe, wie z. B. Hartmetall und Werkzeugstähle, die bei der Herstellung von Werkzeugen zur Metallbearbeitung zum Einsatz kommen, abzielen. Hierbei wird die Verwendung einer Haftvermittlerschicht unumgänglich sein, da borreiches Bornitrid keine ausreichende Haftfestigkeit gegenüber diesen Werkstoffen bietet. Denkbar sind Zwischenschichten aus Titannitrid, Titankarbid oder Titandiborid, da die Eignung dieser Schichtmaterialien als Haftvermittlerschicht zwischen vorwiegend kovalent gebundenen Hartstoffschichten und den für Werkzeuge üblicherweise verwendeten Werkstoffen bereits gezeigt werden konnte [Kra99, Stü97]. Darüber hinaus muss eine Optimierung des Abscheidungsprozesses für eine Beschichtung von nichtebenen Substraten erfolgen. Für eine Beschichtung von realen Werkzeugen und Bauteilen wird eine Rotation der Substrate um mehrere Achsen notwendig, um eine homogene Rundumbeschichtung zu gewährleisten. Bei der Umsetzung muss besonderes Augenmerk auf die Einstellung von Beschichtungsparametern gerichtet werden, die trotz sich periodisch ändernder Teilchenflüsse infolge der Substratrotation ein kontinuierliches Wachstum der kubischen Phase ermöglichen.

6. Literaturverzeichnis

- [Acq00] S. Acquaviva, G. Leggieri, A. Luches, A. Perrone, A. Zocco, N. Laidani, G. Speranza, M. Anderle: "Cubic boron nitride deposition on silicon substrates at room temperature by KrF excimer laser ablation of h-BN" *Appl. Phys. A* 70 (2000) S. 197-201.
- [Alb97] K. Albe: "Theoretical study of boron nitride modifications at hydrostatic pressures" *Phys. Rev. B* 55 (1997) S. 6203-6210.
- [Ama97] S. Amagi, D. Takahashi, T. Yoshida: "Threshold sheath potential for the nucleation and growth of cubic boron nitride by inductively coupled plasma enhanced chemical-vapor deposition" *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) S. 946-948.
- [Ang98] B. Angleraud, M. Cahoreau, I. Jauberteau, J. Aubreton, A. Catherinot: "Nitrogen ion beam-assisted pulsed laser deposition of boron nitride films" *J. Appl. Phys.* 83 (1998) S. 3398-3403.
- [Aug25] P. Auger: "Sur l'effect photoélectrique composé" *J. Phys. Radium* 6 (1925) S. 205-208.
- [Bar96] K.-L. Barth, A. Neuffer, J. Ulmer, A. Lunk: "Deposition of *c*-BN films in a hollow cathode arc evaporation device" *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) S. 1270-1274.
- [Bar97] K.-L. Barth, A. Lunk, J. Ulmer: "Influence of the deposition parameters on boron nitride growth mechanisms in a hollow cathode arc evaporation device" *Surface & Coatings Technology* 92 (1997) S. 96-103.
- [Beh93] H.-H. Behncke: "Bestimmung der Universalhärte und anderer Kennwerte dünner Schichten, insbesondere Hartstoffschichten" *HTM* 28 (1993) S. 304-311.
- [Ben99] M. Ben el Mekki, M. A. Djouadi, V. Mortet, E. Guiot, G. Nouet, N. Mestres: "Synthesis and characterization of *c*-BN films prepared by ion beam assisted deposition and triode sputtering" *Thin Solid Films* 355-356 (1999) S. 89-95.
- [Ber96] D. H. Berns, M. A. Cappelli: "Cubic boron nitride synthesis in low-density supersonic plasma flows" *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) S. 2711-2713.

- [Bew93] K. Bewilogua, J. Buth, H. Hübsch, M. Grieschke: "Preparation of c-BN containing films by r. f. sputtering" *Diamond and Related Materials* 2 (1993) S. 1206-1210.
- [Boy00] H.-G. Boyen, P. Widmayer, D. Schwertberger, N. Deyneka, P. Ziemann: "Sequential ion-induced stress relaxation and growth: A way to prepare stress-relieved thick films of cubic boron nitride" *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) S. 709-711.
- [Bri90] D. Briggs, M. P. Seah: "Practical Surface Analysis" 2. Auflage ed Band 1 Verlag Salle & Sauerländer 1990.
- [Bun63] F. P. Bundy, R. H. Wentorf: "Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser forms" *J. Chem. Phys.* 38 (1963) S. 1144-1149.
- [Cao01] Z. X. Cao: "Electron cyclotron wave resonance plasma assisted deposition of cubic boron nitride thin films" *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) S. 485-489.
- [Cha88] A. Chayahara, H. Yakoyama, T. Imura, Y. Osaka: "Properties of BN thin films deposited by plasma CVD" *Appl. Surf. Sci.* 33/34 (1988) S. 561-566.
- [Cha99] K. K. Chattopadhyay, S. Matsumoto, Y.-F. Zhang, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, T. Ando: "Cubic boron nitride thin film synthesis on silica substrates by low-pressure inductively-coupled r.f. plasma chemical vapor deposition" *Thin Solid Films* 354 (1999) S. 24-28.
- [Che96] H. Chen, Y. He, R. H. Prince: "Synthesis of cubic boron nitride thin films by ion-assisted pulsed laser deposition" *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) S. 552-555.
- [Cho69] K. L. Chopra: "Thin film phenomena" McGraw-Hill, New York 1969.
- [Cor75] F. R. Corrigan, F. P. Bundy: "Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressures and temperatures" *J. Chem. Phys.* 63 (1975) S. 3812-3820.
- [Dav93] C. A. Davis: "A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment" *Thin Solid Films* 226 (1993) S. 30-34.
- [Dem93] G. Demazeau: "Growth of cubic boron nitride by chemical vapor deposition and high-pressure high-temperature synthesis" *Diamond and Related Materials* 2 (1993) S. 197-200.

- [Dem95] G. Demazeau: "High pressure diamond and cubic boron nitride synthesis" *Diamond and Related Materials* 4 (1995) S. 284-287.
- [DIN93a] MEV: "Manuskript für die Europäische Vornorm DIN V ENV 1071 Teil 2: Bestimmung der Schichtdicke mit dem Kalottenschleifverfahren", in DIN-Fachbericht 39, Charakterisierung dünner Schichten, 1. Auflage 1993.
- [DIN93b] MEV: "Manuskript für die Europäische Vornorm DIN V ENV 1071 Teil 3: Bestimmung der Haftung mit dem Ritztest", in DIN-Fachbericht 39, Charakterisierung dünner Schichten, 1. Auflage 1993.
- [DIN97] DIN: "50359-1 Universalhärteprüfung Teil 1: Prüfverfahren" Oktober 1997.
- [Dwo94] W. Dworschak, K. Jung, H. Ehrhardt: "Growth of cubic boron nitride coatings in a magnetic field enhanced r. f. glow discharge" *Diamond and Related Materials* 3 (1994) S. 337-340.
- [Dwo95] W. Dworschak, K. Jung, H. Ehrhardt: "Growth mechanism of cubic boron nitride in a r.f. glow discharge" *Thin Solid Films* 254 (1995) S. 65-74.
- [Edd95] C. R. Eddy Jr., B. D. Sartwell: "Boron nitride thin film deposition from solid borane ammonia using an electron cyclotron resonance microwave plasma source" *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) S. 2018-2022.
- [Edg92] J. H. Edgar: "Prospects for device implementation of wide band gap semiconductors" *J. Mater. Res.* 7 (1992) S. 235-252.
- [Fis95] Fis: "Benutzerhandbuch Fischerscope H-100: Härtebestimmung unter Prüfkraft", Sindelfingen 1995.
- [Fri92] T. A. Friedmann, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. Boehme, W. M. Clift, H. A. Johnsen, M. J. Mills, D. K. Ottesen: "Cubic boron nitride formation on Si (100) substrates at room temperature by pulsed laser deposition" *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) S. 2406-2408.
- [Fuk00] O. Fukunaga: "The equilibrium phase boundary between hexagonal and cubic boron nitride" *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) S. 7-12.

- [Gei66] R. Geick, C. H. Perry, G. Riupprecht: "Normal modes in hexagonal boron nitride" *Phys. Rev.* 146 (1966) S. 543-547.
- [Gie67] P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendl, R. D. Griffis, L. C. Mansur, R. Marshall, E. A. Pascoe: "Lattice infrared spectra of boron nitride and boron monophosphide" *Phys. Rev.* 155 (1967) S. 1039-1046.
- [Gim96] S. Gimeno, J. L. Andujar, E. Bertran, A. Lousa: "Growth of boron nitride thin films by tuned substrate RF magnetron sputtering" *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) S. 535-538.
- [Glo71] R. Glocker: "Materialprüfung mit Röntgenstrahlen" (1971), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. S. 403-417.
- [Goe98] J. Goenna, H. J. Meurer, G. Nover, T. Peun, D. Schoenbohm, G. Will: "In-situ investigations of the reversible hBN-cBN-hBN-transformation in the Li₃N-BN catalyst system using synchrotron radiation" *Mater. Lett.* 33 (1998) S. 321-326.
- [Gra85] M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel: "Angewandte Oberflächenanalyse" Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
- [Gri94] M. Grimsditch, E. S. Zouboulis, A. Polian: "Elastic constants of boron nitride" *J. Appl. Phys.* 76 (1994) S. 832-834.
- [Hae87] R. Haefer: "Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie Teil 1: Beschichtungen und Oberflächen" Springer-Verlag Berlin 1987.
- [Hah96] J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller, N. Kahl, D. R. T. Zahn, F. Richter: "Cubic boron nitride films by d.c. and r.f. magnetron sputtering: layer characterization and process diagnostics" *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) S. 1103-1112.
- [Hah97] J. Hahn, F. Richter, R. Pintaske, M. Röder, E. Schneider, T. Welzel: "Formation of c-BN thin films under reduced ion impact" *Surf. Coat. Technol.* 92 (1997) S. 129-134.
- [Hau02] R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, B. Lux: "Boron Nitrides – Properties, Synthesis and Applications" in "High Performance Non-Oxide Ceramics II" (2002), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. S. 1-46.

- [Hee96] C. Heermant, D. Dengel: "Klassische Werkstoffkennwerte abschätzen" *Materialprüfung* 38 (1996) S. 374-378.
- [Her58] A. Herold, B. Marzluf, P. Perio: *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 246 (1958) S. 1866-1868.
- [Hil92] G. Hilz: "Zum Einfluß innerer Grenzflächen auf Aufbau und Eigenschaften mehrphasiger Hartstoffschichten", Dissertation Universität Karlsruhe (1992).
- [Hof95] H. Hofsäss, C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, S. Reinke, M. Kuhr: "Cubic boron nitride films grown by low energy B⁺ and N⁺ ion beam deposition" *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) S. 46-48.
- [Hof95] H. Hofsäss, C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, S. Reinke, M. Kuhr, J. Zweck, R. Fischer: "Characterization of cubic boron nitride films grown by mass separated ion beam deposition" *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 106 (1995) S. 153-158.
- [Hof97] H. Hofsäss, H. Feldermann, M. Sebastian, C. Ronning: "Thresholds for the phase formation of cubic boron nitride thin films" *Phys. Rev. B* 55 (1997) S. 13230-13233.
- [Hol86] H. Holleck: "Material selection for hard coatings" *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) S. 2661-2669.
- [Hol89] H. Holleck: "Advanced concepts in PVD hard coatings" *Metall* 43 (1989) S. 614-624.
- [Hol97] H. Holleck, M. Stüber: "Stoffverbund und Verfahren zu dessen Herstellung" Patent WO 97/49840 (1997).
- [Ich90] Y. Ichinose, H. Saitoh, Y. Hirotsu: "Synthesis of cubic BN from the gas phase by new plasma chemical vapour deposition method using r. f. waves and a tungsten filament" *Surface & Coatings Technology* 43/44 (1990) S. 116-127.
- [Ich94] T. Ichiki, T. Yoshida: "Preparation of cubic boron nitride films by low pressure inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition" *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) S. 851-853.

- [Ich94] T. Ichiki, T. Momose, T. Yoshida: "Effects of the substrate bias on the formation of cubic boron nitride by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition" *J. Appl. Phys.* 75 (1994) S. 1330-1334.
- [Ich96] T. Ichiki, S. Amagi, T. Yoshida: "Initial stage of cubic boron nitride film growth from vapor phase" *J. Appl. Phys.* 79 (1996) S. 4381-4387.
- [Ike90] T. Ikeda, Y. Kawate, Y. Hirai: "Formation of cubic boron nitride films by arc-like plasma-enhanced ion plating method" *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) S. 3168-3174.
- [Ike92] T. Ikeda: "Cubic boron nitride films synthesized by low-energy ion-beam-enhanced vapor deposition" *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) S. 786-788.
- [Ili98] S. Ilias, V. Stambouli, J. Pascallon, D. Bouchier, G. Nouet: "Microstructure and stress investigations of cubic boron nitride thin films" *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) S. 391-396.
- [Ili99] S. Ilias, V. Stambouli, D. Bouchier: "Evidence for the layered structure of c-BN films by in situ REELS analyses and depth profiling" *Appl. Surf. Sci.* 152 (1999) S. 70-76.
- [Ina87] K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohson, K. Saitoh, A. Itoh: "Preparation of cubic boron nitride film by activated reactive evaporation with a gas activation nozzle" *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) S. 2696-2700.
- [Jac66] R. J. Jaccodine, W. A. Schlegel: "Measurement of strains at Si-SiO₂ Interface" *J. Appl. Phys.* 37 (1966) S. 2429-2434.
- [Jen95] H. Jensen, U. M. Jensen, G. Sorensen: "Deposition of boron-nitride films by nitrogen sputtering from a boron-metal target" *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) S. 1489-1491.
- [Ker99] G. Kern, G. Kresse, J. Hafner: "Ab initio calculation of the lattice dynamics and phase diagram of boron nitride" *Phys. Rev. B* 59 (1999) S. 8551-8559.
- [Kes92] D. J. Kester, R. Messier: "Phase control of cubic boron nitride thin films" *J. Appl. Phys.* 72 (1992) S. 504-513.

- [Kes93] D. J. Kester, K. S. Ailey, R. F. Davis, K. L. More: "Phase evolution in boron nitride thin films" *Journal of Materials Research* 8 (1993) S. 1213-1216.
- [Kes94] D. J. Kester, K. S. Ailey, D. J. Lichtenwalner, R. F. Davis: "Growth and characterization of cubic boron nitride thin films" *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) S. 3074-3081.
- [Kid94] S. Kidner, C. A. Taylor II, R. Clarke: "Low energy kinetic threshold in the growth of cubic boron nitride films" *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) S. 1859-1861.
- [Kie95] G. Kienel, H. Oechsner: "Ionenzerstäuben von Festkörpern" in "Vakuumbeschichtung Teil 2: Verfahren und Anlagen" (1995), VDI-Verlag.
- [Kou98] S. Kouptsidis, H. Lüthje, K. Bewilogua, A. Schütze, P. Zhang: "Deposition of *c*-BN films by DC magnetron sputtering" *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) S. 26-31.
- [Kra99] A. Kratzsch: "Entwicklung von magnetron-gesputterten B-C-N-Schichten", Dissertation Universität Karlsruhe (1999).
- [Kuh95] M. Kuhr, S. Reinke, W. Kulisch: "Deposition of cubic boron nitride with an inductively coupled plasma" *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995) S. 806-812.
- [Kul03] W. Kulisch, S. Ulrich: "Parameter spaces for the nucleation and the subsequent growth of cubic boron nitride films" *Thin Solid Films* 423 (2003) S. 183-195.
- [Kul99] W. Kulisch: "Deposition of diamond-like superhard materials" Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1999.
- [Lan26] I. Langmuir: "The theory of collectors in gaseous discharges" *Physical Review* 28 (1926) S. 727-763.
- [Lan78] J. I. Langford, A. J. C. Wilson: "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size" *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) S. 102-113.
- [Lan82] Landolt-Börnstein: "Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik", Herausgeber: H. Weiss, Band 17 Halbleiter, Teilband A: Physik der Elemente der IV. Gruppe und der III-V Verbindungen Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1982.

- [Le03] Y. K. Le: "Stoichiometry of BN-films and its influence on the cubic phase formation", Dissertation Universität Kaiserslautern (2003).
- [Leo87] V. Y. Leonidov, I. V. Timofeev, V. L. Solozhenko, R. I. V.: Russ. J. Phys. Chem. 61 (1987) S.
- [Lif89] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais: "Subplantation model for film growth from hyperthermal species: application to diamond" Phys. Rev. Lett. 62 (1989) S. 1290-1293.
- [Lif90] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, W. Eckstein: "Subplantation model for film growth from hyperthermal species" Phys. Rev. B 41 (1990) S. 10468-10480.
- [Lis74] H. List: "Binäre Bor-Stickstoff-Verbindungen" in "Gmelin - Handbuch der anorganischen Chemie" (1974), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. S. 1-86.
- [Lit97] D. Litvinov, R. Clarke: "Reduced bias growth of pure-phase cubic boron nitride" Appl. Phys. Lett. 71 (1997) S. 1969-1971.
- [Lit98] D. Litvinov, C. A. Taylor II, R. Clarke: "Semiconducting cubic boron nitride" Diamond Relat. Mater. 7 (1998) S. 360-364.
- [Lüt95] H. Lühje, K. Bewilogua, S. Daaud, M. Johansson, L. Hultman: "Preparation of cubic boron nitride films by use of electrically conductive boron carbide targets" Thin Solid Films 257 (1995) S. 40-45.
- [Mai70] L. I. Maissel, R. Glang: "Handbook of thin film technology" McGraw-Hill, New York 1970.
- [Mat00] S. Matsumoto, W. J. Zhang: "High-rate deposition of high-quality, thick cubic boron nitride films by bias-assisted DC jet plasma chemical vapor deposition" Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters 39 (2000) S. L442-L444.
- [McK90] D. R. McKenzie, W. G. Sainty, D. Green: Mat. Sci. Forum 54/55 (1990) S. 193-206.

- [McK93] D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis, R. E. Collins: "Compressive stress induced formation of cubic boron nitride" *Diamond and Related Materials* 2 (1993) S. 970-976.
- [McK96] D. R. McKenzie, W. D. McFall, S. Reisch, B. W. James, I. S. Falconer, R. W. Boswell, H. Persing, A. J. Perry, A. Durandet: "Synthesis of cubic boron nitride thin films" *Surface and Coatings Technology* 78 (1996) S. 255-262.
- [Med94] D. L. Medlin, T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, P. Rez, M. J. Mills, K. F. McCarty: "Microstructure of cubic boron nitride thin films grown by ion-assisted pulsed laser deposition" *J. Appl. Phys.* 76 (1994) S. 295-303.
- [Mes84] R. Messier, A. P. Giri, R. Roy: "Revised structure zone model for thin film physical structure" *Journal of Vacuum Science and Technology A* 2 (1984) S. 500-503.
- [Mic95] A. Michalski, A. Sokolowska: "Photovoltaic cell with an a-cBN layer" *Thin Solid Films* 266 (1995) S. 110-112.
- [Mie90] M. Mieno, T. Yoshida: "Preparation of cubic boron nitride films by rf sputtering" *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) S. L1175-L1177.
- [Min90] S. Mineta, M. Kohata, N. Yasunaga, Y. Kikuta: "Preparation of cubic boron nitride film by CO₂ laser physical vapour deposition with simultaneous nitrogen ion supply" *Thin Solid Films* 189 (1990) S. 125-138.
- [Mir94] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, W. G. Wolfer, T. A. Friedmann, E. J. Klaus, G. F. Cardinale, D. G. Howitt: "On the role of ions in the formation of cubic boron nitride films by ion-assisted deposition" *J. Mater. Res.* 9 (1994) S. 2925-2938.
- [Mir96] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, G. F. Cardinale, D. L. Medlin, D. K. Ottesen, H. A. Johnsen: "Substrate effects in cubic boron nitride film formation" *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996) S. 251-255.
- [Mir97] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin: "Review of advances in cubic boron nitride film synthesis" *Mater. Sci. Eng. R* 21 (1997) S. 47-100.

- [Mis88] O. Mishima, K. Era, J. Tanaka, S. Yamaoka: "Ultraviolet light-emitting diode of a cubic boron nitride pn junction made at high pressure" *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) S. 962-964.
- [Mol89] E. Moll, R. Buhl, H. K. Pulker, E. Bergmann: "Activated reactive ion plating (ARIP)" *Surface and Coatings Technology* 39/40 (1989) S. 475-486.
- [Mov69] B. A. Movchan, A. V. Demchishin: "Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium oxide" *Fizika Metalov i Metalovedeniye* 28 (1969) S. 653-660.
- [Mur90] M. Murakawa, S. Watanabe: "The synthesis of cubic BN films using a hot cathode plasma discharge in a parallel magnetic field" *Surface & Coatings Technology* 43/44 (1990) S. 128-136.
- [Oec01] H. Oechsner, S. Westermeyr, J. Ye: "Characterization of sputter deposited cBN-films by low energy electron loss spectroscopy LEELS" *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) S. 88-94.
- [Oka90] M. Okamoto, Y. Utsumi, Y. Osaka: "Formation of cubic boron nitride films on diamond by plasma CVD technique" *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) S. L1004-L1006.
- [Paf90] M. T. Paffett, R. J. Simonson, P. Papin, R. T. Paine: "Borazine adsorption and decomposition at Pt(111) and Ru(001) surfaces" *Surface Science* 232 (1990) S. 286-296.
- [Par54] L. G. Parratt: "Surface studies of solids by total reflection of x-rays" *Phys. Rev.* 95 (1954) S. 359-369.
- [Pau60] L. Pauling: "The nature of the chemical bond" (1960), Cornell University Press, Ithaca, New York. S. 64-107.
- [Pea52] R. S. Pease: "An X-ray study of boron nitride" *Acta Cryst.* 5 (1952) S. 356-361.
- [Pen36] F. M. Penning: "Introduction of an axial magnetic field in the discharge between two coaxial cylinders" *Physica* 3 (1936) S. 873-894.

- [Pow95] M. J. Powers, M. C. Benjamin, L. M. Porter, R. J. Nemanich, R. F. Davis, J. J. Cuomo, G. L. Doll, S. J. Harris: "Observation of a negative electron affinity for boron nitride" *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) S. 3912-3914.
- [Rei94] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch: "Mechanisms in ion induced *c*-BN growth" *Diamond and Related Materials* 3 (1994) S. 341-345.
- [Rei95a] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch, R. Kassing: "Recent results in cubic boron nitride deposition in light of the sputter model" *Diamond Relat. Mater.* 4 (1995) S. 272-283.
- [Rei95b] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch: "Critical test of the *c*-BN sputter model" *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995) S. 723-728.
- [Rei96] S. Reinke: "Modellierung der Dünnschichtabscheidung von kubischem Bornitrid", Dissertation Universität-Gesamthochschule Kassel (1996).
- [Rei99] G. Reisse, S. Weissmantel: "Pulsed laser deposition of hexagonal and cubic boron nitride films" *Appl. Phys. A* 69 (1999) S. S749-S753.
- [Rit57] R. H. Ritchie: "Plasmon losses by fast electrons in thin films" *Phys. Rev. B* 106 (1957) S. 874-881.
- [Rob93] J. Robertson: "Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon" *Diamond and Related Materials* 2 (1993) S. 984-989.
- [Rog01] P. Rogl: "Materials science of ternary metal boron nitrides" *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) S. 201-209.
- [Rot86] B. Rother, H. D. Zscheile, C. Weissmantel, C. Heiser, G. Holzhüter, G. Leonhardt, P. Reich: *Thin Solid Films* 142 (1986) S. 88-99.
- [Sai89] H. Saitoh, T. Hirose, H. Matsui, Y. Hirotsu, Y. Ichinose: "Synthesis of BN films by the plasma CVD with various solids: BH_3NH_3 , H_3BO_3 and $NaBH_4$ " *Surf. Coat. Technol.* 39/40 (1989) S. 265-273.
- [Sea79] M. P. Seah, W. A. Dench: "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces" *Surf. Interface Anal.* 1 (1979) S. 2-11.

- [Sol88] V. L. Solozhenko, V. Y. Leonidov: Russ. J. Phys. Chem. (1988) S. 1646-1647.
- [Sol93] V. L. Solozhenko: "Thermodynamics of dense boron nitride modifications and a new phase P,T diagram for BN" Thermochemica Acta 218 (1993) S. 221-227.
- [Sol94] V. L. Solozhenko: "New concept of BN phase diagram: an applied aspect" Diamond and Related Materials 4 (1994) S. 1-4.
- [Sol95] V. L. Solozhenko, G. Will, F. Elf: "Isothermal compression of hexagonal graphite-like boron nitride up to 12 GPa" Solid State Commun. 96 (1995) S. 1-3.
- [Sol99] V. L. Solozhenko, V. Z. Turkevich, W. B. Holzapfel: "Refined Phase Diagram of Boron Nitride" J. Phys. Chem. B 103 (1999) S. 2903-2905.
- [Sto09] G. G. Stoney: "The tension of metallic films deposited by electrolysis" Proc. Roy. Soc. London A 82 (1909) S. 172-175.
- [Stu69] R. V. Stuart, G. K. Wehner, G. S. Andersen: "Energy distribution of atoms sputtered from polycrystalline metals" Journal of Applied Physics 40 (1969) S. 803-812.
- [Stü97] M. Stüber: "Magnetron-gesputterte superharte, amorphe Schichten mit gradiertem Schichtaufbau", Dissertation Universität Karlsruhe (1997).
- [Stü99] M. Stüber, S. Ulrich, H. Leiste, A. Kratzsch, H. Holleck: "Graded layer design for stress-reduced and strongly adherent superhard amorphous carbon films" Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) S. 591-598.
- [Tan92] N. Tanabe, T. Hayashi: "Substrate temperature influence of c-BN thin film formation by IBED" Diamond and Related Materials 1 (1992) S. 151-156.
- [Tan92] N. Tanabe, T. Hayashi, M. Iwaki: "Deposition of cubic boron nitride thin films by ion-beam-enhanced deposition" Diamond and Related Materials 1 (1992) S. 883-890.
- [Tho68] W. M. Thomson: "The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold" Phil. Mag. 18 (1968) S. 377-414.

- [Tho74] J. A. Thornton: "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topology of thick sputtered coatings" *Journal of Vacuum Science and Technology* 11 (1974) S. 666-670.
- [Tho77] J. A. Thornton: "High rate thick film growth" *Annual Review of Materials Science* 7 (1977) S. 239-260.
- [Tsu95] O. Tsuda, Y. Yamada, T. Fujii, T. Yoshida: "Preparation of cubic boron nitride films by radio frequency bias sputtering" *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) S. 2843-2847.
- [Ulr96a] S. Ulrich, J. Scherer, J. Schwan, I. Barzen, K. Jung, M. Scheib, H. Ehrhardt: "Preparation of cubic boron nitride films by radio frequency magnetron sputtering and radio frequency ion plating" *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) S. 909-911.
- [Ulr96b] S. Ulrich: "Herstellung superharter Materialien durch Magnetronzerstäuben und Ionenplattieren", Dissertation Universität Kaiserslautern (1996).
- [Vel91] L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau: "Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications" *Mat. Sci. Engin. B* 10 (1991) S. 149-164.
- [Wad92] T. Wada, Y. N.: "Formation of *c*BN films by ion beam assisted deposition" *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) S. 515-520.
- [Web93] A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski, C.-P. Klages: "Electron cyclotron resonance plasma deposition of cubic boron nitride using N-trimethylborazine" *Diamond and Related Materials* 2 (1993) S. 201-206.
- [Wei98] S. Weissmantel, G. Reisse, B. Keiper, A. Weber, U. Falke, M. Röder: "Pulsed laser deposition and modification of cubic boron nitride films" *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998) S. 444-450.
- [Wen57] R. H. Wentorf: "Cubic form of boron nitride" *J. Chem. Phys.* 26 (1957) S. 956.
- [Wen59] R. H. Wentorf: "Condensed systems at high pressures" *J. Phys. Chem.* 63 (1959) S. 1934-1940.

- [Wen61] R. H. Wentorf: "Synthesis of the cubic form of BN" *J. Chem. Phys.* 34 (1961) S. 809-812.
- [Wen62] R. H. Wentorf: "Preperation of semiconducting cubic boron nitride" *J. Chem. Phys.* 36 (1962) S. 1990-1991.
- [Wid97] P. Widmayer, P. Ziemann, S. Ulrich, H. Ehrhardt: "Phase stability and stress relaxation effects of cubic boron nitride thin films under 350 keV ion irradiation" *Diamond Relat. Mater.* 6 (1997) S. 621-625.
- [Wid97] J. Widany: "Density-Functional Tight-Binding Calculations on the Structure of Complex Boron Nitride Systems", Dissertation Technische Universität Chemnitz-Zwickau (1997).
- [Wid98] P. Widmayer, P. Ziemann, H.-G. Boyen: "Electron energy loss spectroscopy-an additional tool to characterize thin films of cubic boron nitride" *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) S. 385-390.
- [Wil00] G. Will, G. Nover, J. Goenna: "New experimental results on the phase diagram of boron nitride" *J. Solid State Chem.* 154 (2000) S. 280-285.
- [Yam00] K. Yamamoto, M. Keunecke, K. Bewilogua: "Deposition of well adhering cBN films up to 2 μm thickness by B-C-N gradient layer system" *Thin Solid Films* 377-378 (2000) S. 331-339.
- [Yar91] W. A. Yarbrough: "Current research problems and opportunities in the vapor phase synthesis of diamond and cubic boron nitride" *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991) S. 1145-1152.
- [Ye00a] M. Ye, M. P. Delplancke-Ogletree: "Formation of cubic boron nitride thin films using ECR plasma enhanced CVD" *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) S. 1336-1341.
- [Ye00b] J. Ye: "Deposition of cubic boron nitride thin films by radio frequency bias sputtering", Dissertation Universität Kaiserslautern (2000).
- [Ye01] J. Ye, H. Oechsner, S. Westermeyr: "Effect of substrate temperature and ion bombardment on the formation of cubic boron nitride films: A two-step deposition approach" *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) S. 2294-2300.

-
- [Yok91] H. Yokohama, M. Okamoto, Y. Osaka: "Effects of negative self-bias on the growth of cubic boron nitride prepared by plasma chemical vapor deposition" Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) S. 344-348.
- [Yos96] T. Yoshida: "Vapour phase deposition of cubic boron nitride" Diamond Relat. Mater. 5 (1996) S. 501-507.
- [Zha00] W. J. Zhang, S. Matsumoto: "The effects of dc bias voltage on the crystal size and crystal quality of cBN films" Applied Physics a-Materials Science & Processing 71 (2000) S. 469-472.
- [Zha97] X.-A. Zhao, C. W. Ong, K. F. Chan, Y. M. Ng, Y. C. Tsang, C. L. Choy, P. W. Chan: "Physical properties of dual ion beam deposited $(B_{0.5-x}Si_x)N_{0.5}$ films" J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) S. 2297-2306.