

Kubische Bornitridschichten – Ein Durchbruch mit Hilfe der Nanotechnologie

S. Ulrich, E. Nold, K. Sell, M. Stüber, J. Ye, C. Ziebert, IMF

Einleitung

Die Oberflächenveredelung von Werkzeugen und Bauteilen mit nanoskaligen 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 dem Eigenschaftsprofil einer leistungsfähigen Hartstoffschicht zählen eine hohe Härte bei gleichzeitig ausreichender Zähigkeit, ein großer Verschleißwiderstand, thermische und chemische Beständigkeit sowie eine gute Haftung auf dem Substratwerkstoff. Diese Multifunktionalität kann nur durch die Umsetzung eines Schichtdesigns mit einem nanoskaligen Schichtaufbau realisiert werden. Besonders eignen sich für Hartstoffschichten die Verbindungen aus der Gruppe der superharten Materialien, zu denen neben Diamant und Bor-karbid auch das kubische Bornitrid (c-BN) gehört. Kubisches Bornitrid besitzt im Vergleich zum Diamant durch seine höhere Oxidationsbeständigkeit und thermische Stabilität sowie seine geringere Reaktionsneigung gegenüber eisenhaltigen Legierungen bei Temperaturen bis zu 1000 °C bedeutende Vorteile. Zusätzlich bewirkt die sehr gute thermische Leitfähigkeit eine effiziente Ablei-

tung entstehender Prozesswärme im Einsatz.

Neben den Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren kann c-BN in Form dünner Schichten über plasmagestützte Verfahren der 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 Druckeigenstressungen entstehen lässt [1-6]. Erschwerend kommt hinzu, 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 Eigenstressungen zu einem Versagen des Schicht-Substrat-Verbundes schon bei geringen Schichtdicken führt, was eine technische Anwendung bis zum jetzigen Zeitpunkt verhindert. Nur durch die Kontrolle aller Oberflächenprozesse auf der Nanometerskala während des Schichtwachstums kann hier ein technologischer Durchbruch erzielt werden.

Schichtherstellung

Die kubischen Bornitridschichten wurden mittels reaktivem H.F.-Magnetronzerstäuben eines hexagonalen Bornitrid-Targets (11,4 W/cm²) in einem Argon/Stickstoff- (Beschichtungskonzept 1) und einem Argon/Stickstoff/Sauerstoff-Niederdruckplasma (Beschichtungskonzept 2) bei einem Druck von 0,3 Pa auf

Siliziumsubstraten hergestellt. Die Substrattemperatur betrug 350 °C.

Teilchenflüsse und Oberflächenprozesse

Generell ist für die gezielte Einstellung der gewünschten Schichtkonstitution die Kenntnis der Teilchenflüsse, die auf das zu beschichtende Substrat treffen, sowie die Kontrolle aller Oberflächenprozesse während des Schichtwachstums auf der Nanometerskala von zentraler Bedeutung (Abb. 1). Bei dem verwendeten Abscheideverfahren bestehen die schichtbildenden Teilchen hauptsächlich aus zerstäubten Bor- und Stickstoffatomen mit einigen eV kinetischer Energie sowie aus Stickstoffmolekülonen und Stickstoffionen mit variabel einstellbarer Energie. Der Ionenfluss besteht hauptsächlich aus Argonionen, Stickstoffmolekülonen und Stickstoffionen, deren Energie sich ebenfalls durch Anlegen eines Substratbias gezielt einstellen lässt (hier: 30 - 730 eV) [7]. Bei einem konstanten Flussverhältnis von Ionen zu schichtbildenden Teilchen $\Phi_{\text{ion}} / \Phi_{\text{BN}}$ von 1,8 sind ab einer Ionenenergie von 180 eV die Verdichtungseffekte und damit verbunden der Übergang von sp²-hybridisierten B-N-Bindungen zu sp³-hybridisierten B-N-Bindungen, d.h. der Anstieg des c-BN-Gehaltes, sowie die Erzeugung von Eigenstressungen dominant und bei 330 eV Ionenenergie am stärksten ausgeprägt. Bei höherer Ionenenergie überwiegen dann die oberflächennahen Relaxations- und Diffusionsprozesse, bevor es bei ungefähr

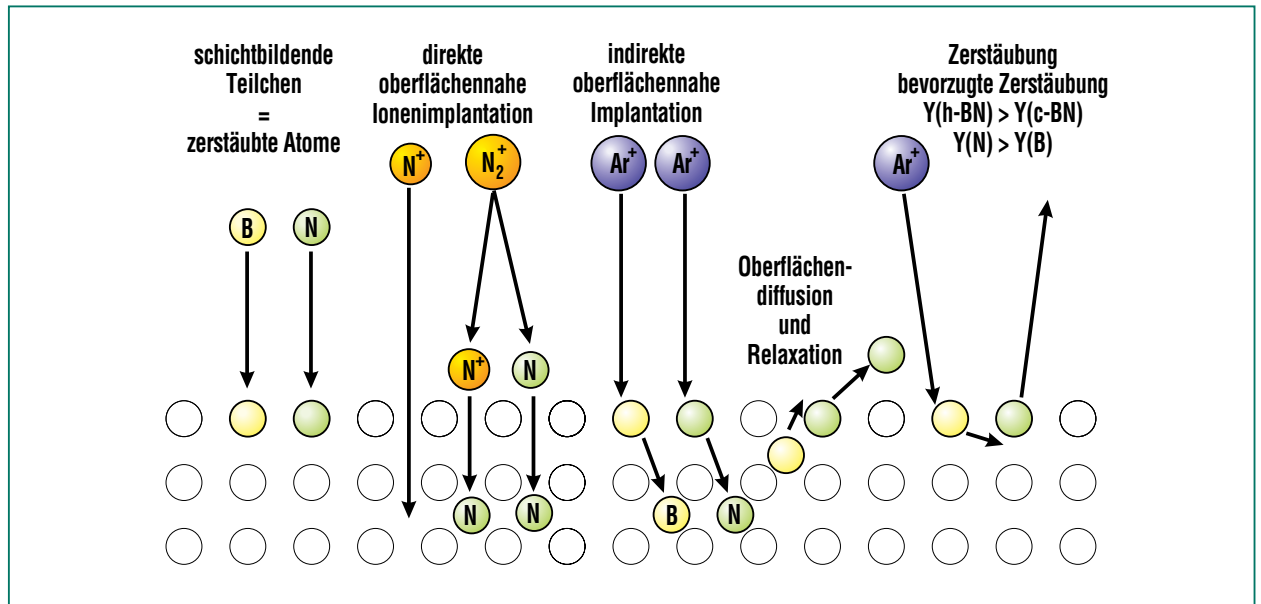


Abb. 1: Teilchenflüsse und Oberflächenprozesse bei der Abscheidung kubischer Bornitridschichten mittels reaktivem Magnetronzerstäuben.

750 eV zum vollständigen Rückzerstäuben kommt (Abb. 2) [7-11]. Zwischen dem Verdichtungsmaximum und der Rückzerstäubungsgrenze kommt es zum bevorzugten Rückzerstäuben ei-

ner Phase ($Y(h-BN) > Y(c-BN)$) und eines Elements ($Y(N) > Y(B)$). Um eine Anreicherung des Bors weitgehend zu vermeiden, wird im reaktiven Beschichtungsmodus gearbeitet.

Beschichtungskonzept 1

Bei diesem Konzept [12,13] wird ausgenutzt, dass nach dem Verdichtungsmaximum die Eigenspannungen stärker abgebaut werden als der c-BN-Gehalt (Abb. 2). Also müssten sich in der Nähe der Rückzerstäubungsgrenze eigenspannungsarme BN-Schichten mit einem möglichst hohen c-BN-Gehalt abscheiden lassen. Eine Voraussetzung ist, dass das Verhältnis von Bor zu Stickstoff in den Schichten auch nahe dieser Grenze stöchiometrisch bleibt. Der c-BN-Gehalt sinkt dann im Vergleich zu den optimalen Plattierbedingungen von 85% auf 76% ab, während die Eigenspannungen wesentlich stärker von 29 GPa auf 9 GPa reduziert werden. Durch eine zusätzliche Wärmebehandlung lassen sich die Eigenspannungen sogar auf 3 GPa absenken. Unter diesen Bedingungen konnten er-

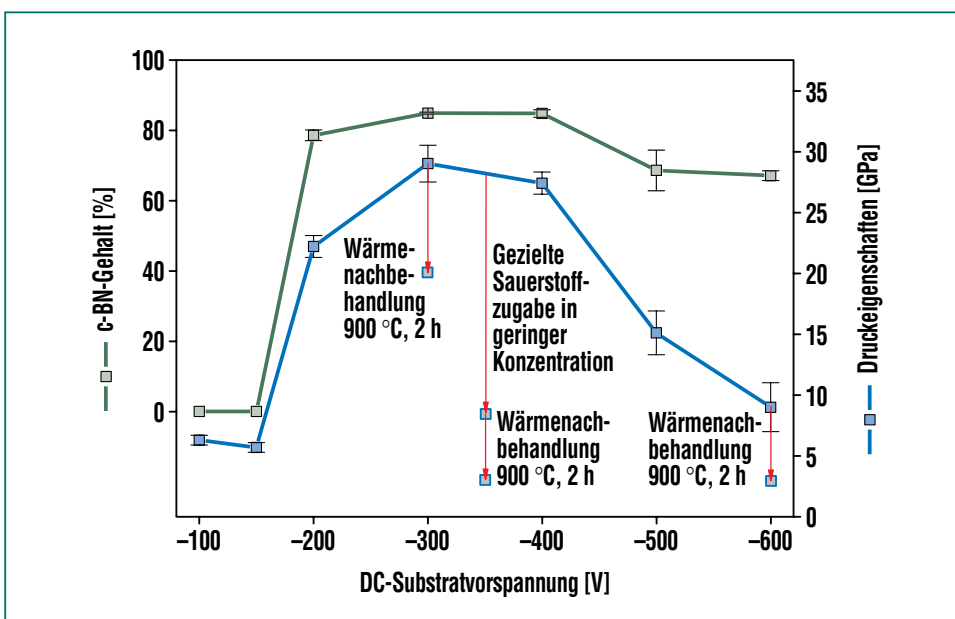


Abb. 2: Druckeigenspannung und c-BN-Gehalt von Bornitridschichten in Abhängigkeit von der angelegten D.C.-Substratvorspannung.

folgreich 700 nm dicke c-BN-Schichten hergestellt werden. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der geringen Aufwachsrate durch die Abscheidung nahe der Rückzerstäubungsgrenze.

Beschichtungskonzept 2

Das zum Patent eingereichte Schichtkonzept [14] 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 Eigenspannungen im c-BN ausgenutzt.

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-Gemisch (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 bei konstanten Abscheidebedingungen hergestellt.

Die chemische Zusammensetzung der c-BN:O-Deckschicht wurde mittels Auger-Elektronenspektroskopie bestimmt (Abb. 3). Bei der Messung nach einem Ab-

trag von etwa 20 nm Schicht zur Beseitigung von Oberflächenverunreinigungen ergab sich ein Bor-Gehalt von 48,6 Atom-%, ein Stickstoff-Gehalt von 46,5 Atom-% und ein Sauerstoff-Gehalt von 4,9 Atom-%. Abb. 4 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer sauerstoffhaltigen kubischen Bornitrid-Schicht (c-BN:O-Schicht) mit einer Gesamtschichtdicke von 2,55 µm.

Die Existenz der kubischen Phase konnte mittels Röntgendiffraktometrie sowie durch FTIR-Untersuchungen nachgewiesen werden, wie im folgenden dargestellt wird.

Zur Charakterisierung der Kristallstruktur wurden an einer dreilagigen c-BN:O-Schicht mit einer Gesamtschichtdicke von 1,8 µm Röntgenbeugungsuntersuchungen im streifenden Einfall unter

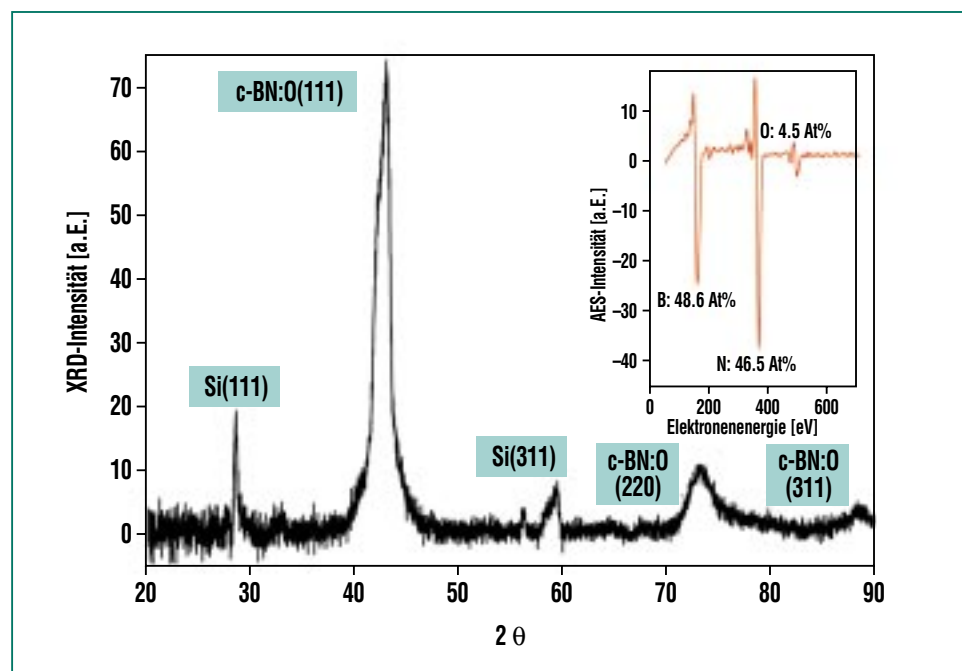


Abb. 3: Röntgendiffraktogramm und AES-Spektrum einer nach dem Beschichtungskonzept 2 abgeschiedenen, sauerstoffhaltigen, kubischen Bornitridschicht.

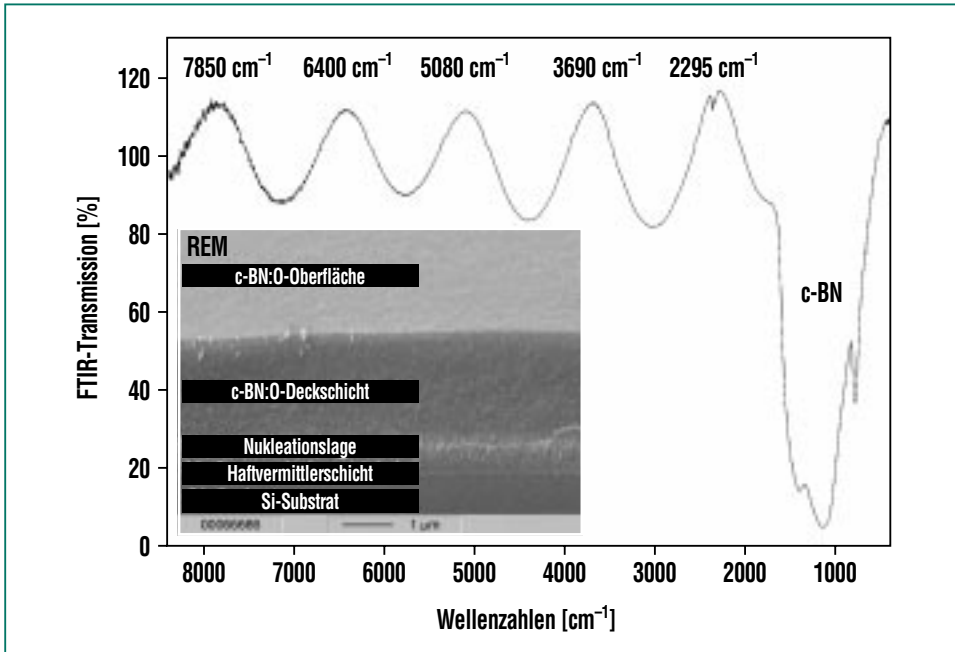


Abb. 4: Infrarot-Transmissionsspektrum und REM-Aufnahme einer nach dem Beschichtungskonzept 2 abgeschiedenen, sauerstoffhaltigen, kubischen Bornitridschicht.

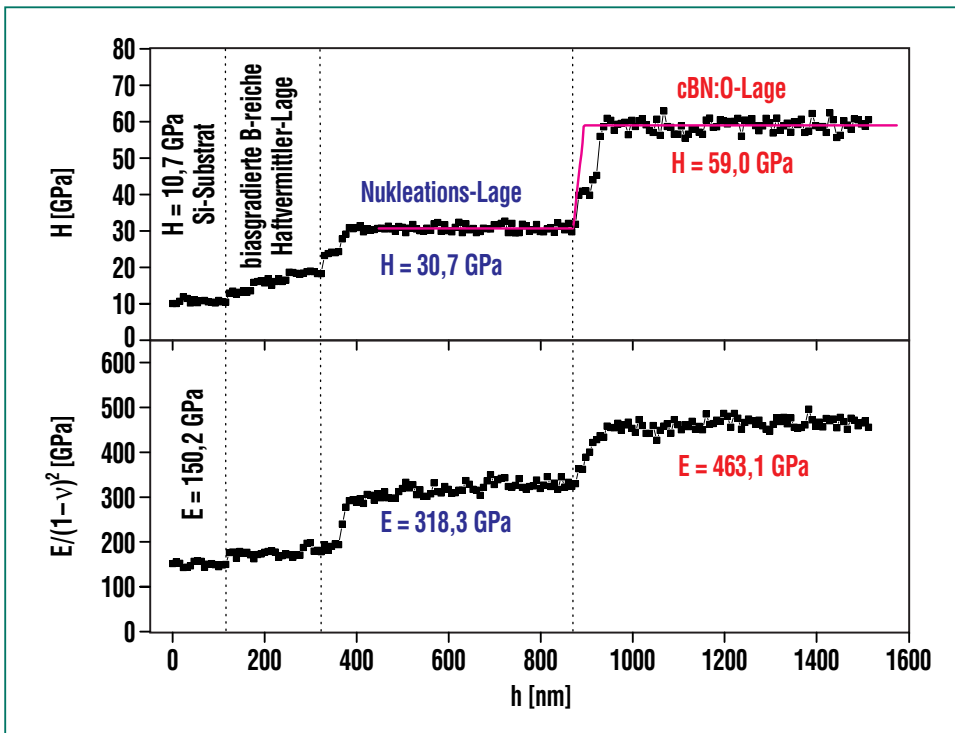


Abb. 5: Härte und reduzierter Elastizitätsmodul einer nach dem Beschichtungskonzept 2 abgeschiedenen, sauerstoffhaltigen, kubischen Bornitridschicht.

einem Winkel von 3° durchgeführt. In Abb. 3 ist das Röntgendiffraktogramm wiedergegeben. Neben den Signalen des Silizium-Substrats, sind Reflexe bei $43,3^\circ$, $74,1^\circ$ und $89,8^\circ$ zu beobachten die den (111)-, (220)- und (311)-Ebenen eines kubischen Kristallgitters zuzuordnen sind.

Die Charakterisierung der Bindungszustände erfolgte mittels Infrarotspektroskopie. Abb. 4 zeigt das FTIR-Spektrum einer $1,8 \mu\text{m}$ dicken c-BN:O-Schicht für den Wellenzahlbereich zwischen 400 und 8500 cm^{-1} . Zu erkennen ist die ausgeprägte Reststrahlenbande der etwa $1,4 \mu\text{m}$ dicken c-BN:O-Deckschicht bei 1080 cm^{-1} , die auf sp^3 -konfigurierte Bindungen schließen lässt. Weiterhin werden Absorptionsbanden infolge von B-N-Streckschwingungen bei Wellenzahlen von 1400 cm^{-1} und infolge von B-N-Biegeschwingungen bei Wellenzahlen um 790 cm^{-1} registriert. Diese treten nur bei sp^2 -konfigurierten Bindungszuständen auf und werden hauptsächlich von der Haftvermittlerschicht und der Nukleationsschicht hervorgerufen. Neben den bezeichneten Absorptionsbanden zeigen sich deutliche Interferenzbanden mit Intensitätsmaxima bei Wellenzahlen von 2295 , 3690 , 5080 , 6400 und 7850 cm^{-1} . Über diese Positionen kann eine Schichtdicke von $1,8 \mu\text{m}$ bei einem mittleren Brechungsindex von 2 berechnet werden.

Abb. 5 zeigt die mit Hilfe des Schrägschliff-Nanoindentierverfahrens [15, 16] an einem UMIS-Nanoindenter bei einer Maximallast von 5 mN aufgenommenen Tiefenprofile der Härte

und des E-Moduls einer 2,5 µm dicken c-BN:O-Schicht. Es lassen sich bei beiden mechanischen Größen von links nach rechts betrachtet deutlich das Si-Substrat, die biasgradierte B-reiche Haftvermittlerlage, die aus h-BN und c-BN bestehende Nukleationslage und die ersten 600 nm der superharten c-BN:O-Toplage (Härte 59 GPa) unterscheiden.

Zusammenfassung

Bis zu 2 µm dicke, nanoskalige, multifunktionale, superharte, eigenspannungsarme, kubische Bornitridschichten können erfolgreich mittels reaktivem H.F.-Magnetronzerstäuben durch die

Umsetzung maßgeschneiderter, nanoskaliger Schichtkonzepte sowie durch die Kontrolle der Teilchenflüsse und der Oberflächenprozesse auf der Nanometerskala abgedruckt werden. Die Multifunktionalität der kubischen Bornitridschichten liegt in der Kombination der hohen Härte, der chemischen Beständigkeit gegenüber eisenhaltigen Legierungen bei erhöhten Temperaturen im Einsatz, der hohen Temperaturbeständigkeit und der großen thermischen Leitfähigkeit. Gerade im Bereich der Zerspanung sind hinsichtlich größerer Standzeiten und Schnittgeschwindigkeiten große Fortschritte zu erwarten.

Ausblick

Die nächsten Entwicklungsschritte zielen auf die Übertragung der Schichtkonzepte auf ebene Hartmetallsubstrate und auf die Optimierung des Abscheideprozesses für nicht ebene Substrate ab.

Literatur

- [1] W. Kulisch, S. Ulrich, *Thin Solid Films* 423 (2003) 183-195
- [2] K. Yamamoto, M. Keunecke, K. Bewilogua, *Thin Solid Films* 377/378 (2000) 331
- [3] S. Matsumoto, W.J. Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L442-L444
- [4] H.-G. Boyen, P. Widmayer, D. Schwertberger, N. Deyneka, P. Ziemann, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 709-711
- [5] K.-L. Lunk, J. Ulmer, *Surf. Coat. Technol.* 92 (1997) 96-103
- [6] D. Litvinov, C.A. Taylor II, R. Clarke, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 360-364
- [7] S. Ulrich, T. Theel, J. Schwan, H. Ehrhardt, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 45-59
- [8] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 1290
- [9] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 519-524
- [10] C.A. Davis, *Thin Solid Films* 226 (1993) 30-34
- [11] S. Ulrich, J. Schwan, W. Donner, H. Ehrhardt, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 548-551
- [12] K. Sell, S. Ulrich, E. Nold, J. Ye, H. Leiste, M. Stüber, H. Holleck, *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 1121-1125
- [13] K. Sell, H. Holleck, H. Leiste, M. Stüber, S. Ulrich, J. Ye, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 1272-1275
- [14] S. Ulrich, J. Ye, K. Sell, M. Stüber, *Patentanmeldung*, 102004042407.1, *Schichtverbund aus kubischem Bornitrid*, Anmeldetag: 02.09.2004
- [15] C. Ziebert, S. Ulrich, M. Stüber, E. Nold, H. Holleck, *Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7008, Juni 2004*
- [16] S. Ulrich, C. Ziebert, M. Stüber, E. Nold, H. Holleck, M. Göken, E. Schweitzer, P. Schloßmacher, *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 331-337