

**Herstellung und Untersuchung
von TiAlN/ZrN Übergitterschichten
für die Glasheißformgebung**

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Mirko Hock

aus Leonberg

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2004

Hauptreferent: Prof. Dr. E. Sommer

Korreferent: Prof. Dr. P. Gumbsch

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Heißformgebung anorganischer Gläser	3
2.2	Mehrkomponentige und mehrphasige Schichtwerkstoffe	5
3	Schichtherstellung	10
3.1	Sputterprozesse	10
3.1.1	HF-Magnetron-Sputterprozeß	12
3.2	Schichtabscheidung	14
3.2.1	Substratauswahl und Substratreinigung	14
3.2.2	Abscheideparameter von TiAlN/ZrN Übergitterschichten	15
3.2.3	Abschätzungen zur Schichtabscheidung	16
4	Schichtwachstumsraten	20
4.1	Bestimmung der Schichtdicke	20
4.2	Bestimmung der Schichtwachstumsraten	21
4.2.1	Schichtwachstumsraten bei unterschiedlichen Übergitterperioden	22
4.2.2	Schichtwachstumsraten bei unterschiedlichen Dickenverhältnissen $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ in den Doppellagen	24
4.2.3	Schichtwachstumsraten bei unterschiedlichen Gesamtschichtdicken	26
4.3	Diskussion der Ergebnisse	27
5	Schichteigenstressungen	29
5.1	Grundlagen zur Bestimmung der Schichteigenstressung	29
5.1.1	Intrinsische Schichteigenstressungen	32

5.1.2	Thermisch induzierte Schichteigenspannungen	34
5.2	Schichteigenspannungen direkt nach der Beschichtung	36
5.2.1	Schichteigenspannungen bei unterschiedlichen Übergitterperioden	37
5.2.2	Schichteigenspannungen bei unterschiedlichen Dickenverhältnissen $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ in den Doppellagen	38
5.2.3	Schichteigenspannungen bei unterschiedlichen Gesamtschichtdicken	40
5.2.4	Bestimmung der Schichtdichte ρ	41
5.3	Schichteigenspannung bei Temperaturen bis zur Einsatztemperatur	42
5.3.1	Experimentelle Bestimmung von thermisch induzierten Schichteigenspannungen	42
5.3.2	Schichteigenspannung bei Raumtemperatur nach Auslagern im Va- kuum bis zur Einsatztemperatur	44
5.3.3	Schichtdicke nach Auslagern im Vakuum	46
6	Untersuchungen zur Schichtstruktur	48
6.1	TEM-Untersuchungen	48
6.2	XRD-Untersuchungen	51
6.3	Diskussion der Ergebnisse	55
7	Untersuchungen zum Oxidationsverhalten	62
7.1	Versuchsdurchführung	62
7.2	Experimentelle Ergebnisse	64
7.2.1	Schichtzusammensetzung der Einzelschichten TiAlN und ZrN	64
7.2.2	Oxidationskinetik, Dynamische Versuche	65
7.2.3	Oxidationskinetik, Isotherme Versuche	68
7.3	Diskussion der Ergebnisse	69
8	Verhalten von Schichten unter Einsatzbedingungen	74
8.1	Glaskontaktexperimente unter inerten, isothermen Bedingungen	74
8.2	Oberflächen beschichteter Substrate	78
8.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	82
8.4	Versuche zur Heißformgebung mikrooptischer und mikrotechnischer Kompo- nenten	84

8.4.1	V-Gruben-Arrays	84
8.4.2	SAC-Linsenarrays	85
8.4.3	Hybride Achromaten	86
9	Zusammenfassung und Ausblick	89

Abbildungsverzeichnis

2.1	Anforderungen an Beschichtungen für Werkzeuge zur Heißformgebung von Komponenten für die abbildende Optik aus anorganischen Gläsern.	4
2.2	Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur für ausgewählte optische Glasarten.	5
2.3	Schematische Darstellung der Struktur dreidimensional vernetzter Composite und von Übergitterschichten.	6
2.4	Schematische Darstellung der Kristallstruktur von ZrN (NaCl-Gitter).	8
3.1	Schematische Darstellung der Schichtabscheidung beim HF-Magnetron-Sputtern.	11
3.2	Schemabild zur reaktiven Abscheidung von TiAlN/ZrN Übergitterschichten durch Co-Sputtern.	12
3.3	Fotografie eines brennenden Plasmas in der in dieser Arbeit verwendeten HF-Magnetron-Sputteranlage.	13
3.4	Schemabild zur reaktiven Abscheidung von TiAlN/ZrN Übergitterschichten durch wechselweise Positionierung des Substrates über einem TiAl- und einem Zr-Target.	14
3.5	Schematische Darstellung für die Variation der Übergitterperiode Λ bei konstantem Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ der Einzellagen.	17
3.6	Schematische Darstellung für die Variation der Dickenverhältnisse $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ bei konstanter Übergitterperiode Λ	18
4.1	Oberflächenprofil für eine profilometrische Schichtdickenbestimmung.	21
4.2	Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN(B) über experimentell bestimmten Übergitterperioden.	23
4.3	Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN(E) über experimentell bestimmten Übergitterperioden.	23
4.4	Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN(B) über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}}+d_{\text{ZrN(B)}}}$ von TiAlN in jeder Doppellage.	24

4.5	Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN(E) über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}}+d_{\text{ZrN(E)}}}$ von TiAlN in jeder Doppellage.	25
4.6	Schichtwachstumsraten in Abhängigkeit von der Anzahl der Doppellagen und damit von der Gesamtschichtdicke von TiAlN/ZrN(B).	26
5.1	Schematische Darstellung des zur Messung des Verwölbungsradius benutzten Fizeau-Interferometers.	31
5.2	Schematischer Verlauf der Schichteigenspannungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke.	32
5.3	Schematische Darstellung für den Aufbau von intrinsischen Zugeigenspannungen bei dünnen Schichtlagen.	33
5.4	Berechnete thermisch induzierte Schichteigenspannungen $\sigma_{\text{th}}(T)$ für ZrN auf Substratmaterialien mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{st} aufgetragen über der Meßtemperatur T_{M}	35
5.5	Schichteigenspannungen σ_{r} von TiAlN/ZrN(B) über experimentell bestimmten Übergitterperioden Λ	37
5.6	Schichteigenspannungen σ_{r} von TiAlN/ZrN(E) über experimentell bestimmten Übergitterperioden Λ	38
5.7	Schichteigenspannungen von TiAlN/ZrN(B) über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}}+d_{\text{ZrN(B)}}}$ von TiAlN in jeder Doppellage.	39
5.8	Schichteigenspannungen von TiAlN/ZrN(E) über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}}+d_{\text{ZrN(E)}}}$ von TiAlN in jeder Doppellage.	39
5.9	Schichteigenspannungen σ_{r} in Abhängigkeit von der Anzahl der Doppellagen und damit von der Gesamtschichtdicke von TiAlN/ZrN(B).	40
5.10	Schichteigenspannungen σ_{r} von TiAlN/ZrN(B) bei unterschiedlichen Temperaturen T_{M}	43
5.11	Schichteigenspannungen σ_{r} von TiAlN/ZrN(E) bei unterschiedlichen Temperaturen T_{M}	44
5.12	Schichteigenspannungen σ_{r} von TiAlN/ZrN(B) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer t für verschiedene Auslagerungstemperaturen T_{A}	45
5.13	Schichteigenspannungen σ_{r} von TiAlN/ZrN(B) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur T_{A}	46
5.14	Oberflächenprofil zur Bestimmung der Schichtdicke d von TiAlN/ZrN(E) vor dem Auslagern und nach Auslagern bei 500 °C.	47
6.1	TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(B) im Zustand vor dem Auslagern.	49
6.2	TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(E) im Zustand vor dem Auslagern.	50

6.3	TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(B) im Zustand nach 60 min Auslagern an Luft bei 600 °C.	50
6.4	TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(E) im Zustand nach 60 min Auslagern an Luft bei 600 °C.	51
6.5	XRD-Spektrum von TiAlN.	52
6.6	XRD-Spektrum von ZrN(B).	52
6.7	XRD-Spektrum von ZrN(E).	53
6.8	XRD-Spektrum von TiAlN/ZrN(B).	53
6.9	XRD-Spektrum von TiAlN/ZrN(E).	54
6.10	Anzahl der Teilchen einer Monolage bei glatter und rauher Oberfläche.	57
7.1	Schematischer Verlauf einer TGA.	63
7.2	TGA im Temperaturbereich bis 600 °C (Versuchsreihe 1) von unterschiedlichen TiAlN/ZrN Schichten.	66
7.3	Gesamte Massenänderung $\frac{\Delta m}{A}$ bei TGA bis 600 °C (Versuchsreihe 1) von TiAlN/ZrN aufgetragen über der Übergitterperiode Λ	67
7.4	TGA im Temperaturbereich bis 700 °C (Versuchsreihe 2) von unterschiedlichen TiAlN/ZrN Schichten.	67
7.5	Gesamte Massenänderung $\frac{\Delta m}{A}$ bei TGA bis 700 °C (Versuchsreihe 2) von TiAlN/ZrN aufgetragen über der Übergitterperiode Λ	68
7.6	Quadratische Massenänderung pro Fläche $(\frac{\Delta m}{A})^2$ über der Auslagerungsdauer t von TiAlN/ZrN(B) bei vier verschiedenen Temperaturen.	69
7.7	Arrhenius Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a für die Oxidation von TiAlN/ZrN.	72
8.1	Schematische Darstellung der Preßapparatur zur Durchführung von Glaskontaktversuchen unter inerten, isothermen Bedingungen.	75
8.2	Beispiel für das Verkleben zwischen Glas und Schichtmaterial.	76
8.3	Einfluss der Schichtdicke auf das Glaskontaktverhalten.	78
8.4	AFM-Aufnahmen einer Quarzglasoberfläche vor und nach dem Beschichten mit TiAlN/ZrN(B).	79
8.5	AFM-Aufnahmen einer Siliciumoberfläche vor und nach dem Beschichten mit TiAlN/ZrN(E).	80
8.6	Intensität der 1. Beugungsordnung eines geblazten Gitters in Abhängigkeit von der Strukturhöhe.	81
8.7	AFM-Aufnahmen einer in Quarzglas geätzten Struktur.	81

8.8	Mikroskop-Aufnahme eines in BGG31 heißgeformten V-Gruben-Arrays. . . .	85
8.9	Mikroskop-Aufnahme eines in B270 heißgeformten SAC-Zylinderlinsenarrays.	86
8.10	Mikroskop-Aufnahme der diffraktiven Struktur eines hybriden Achromaten. .	87

Tabellenverzeichnis

2.1	Kristallstruktur und Gitterparameter von $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ und von ZrN	8
3.1	Abscheideparameter der im angewendeten HF-Magnetron-Sputterprozeß hergestellten TiAlN , ZrN(B) und ZrN(E) Schichten.	16
4.1	Schichtwachsumsraten W_j der im HF-Magnetron-Sputterprozeß hergestellten Einfachschichten TiAlN , ZrN(B) und ZrN(E)	22
5.1	Thermischer Ausdehnungskoeffizient α und Elastizitätsmodul E der eingesetzten Substratmaterialien sowie von TiAlN und ZrN	35
5.2	Schichteigenstressungen der Einfachschichten TiAlN , ZrN(B) und ZrN(E)	36
5.3	Schichtdichten ρ der Einfachschichten TiAlN , ZrN(B) und ZrN(E) sowie von TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E)	41
7.1	Schichtmassen der untersuchten TiAlN , ZrN(B) und ZrN(E) Schichten vor und nach der Oxidation.	65
7.2	Experimentell bestimmte Schichtzusammensetzung von TiAlN , ZrN(B) und ZrN(E) Einfachschichten.	65
7.3	Freie Bindungsenthalpie ΔH_{298}° und Entropie S_{298}° ausgewählter Oxide und Nitride für das Schichtsystem TiAlN/ZrN	71
8.1	Die in den Kontaktexperimenten untersuchten Glassorten, deren Übergangstemperatur T_G , die in inerten Glaskontaktversuchen angewendete Preßtemperatur T_P sowie der Brechungsindex n	75
8.2	Zusammensetzung der in inerten, isothermen Glaskontaktversuchen untersuchten Glassorten.	76
8.3	Ergebnisse der Glaskontaktversuche unter inerten, isothermen Bedingungen für die untersuchten Glassorten.	77

Kapitel 1

Einleitung

Die Herstellung optischer Komponenten aus anorganischen Gläsern durch Heißformverfahren stellt eine Alternative zur konventionellen Herstellung durch mechanische Bearbeitungsverfahren dar. Die Auswahl der Formwerkzeugmaterialien richtet sich nach Kriterien wie Bearbeitbarkeit und Strukturierbarkeit sowie deren mechanische Beständigkeit und Oberflächengüte. Zur Herstellung diffraktiver oder mikrostrukturierter optischer Komponenten wie beispielsweise Mikrolinsenarrays müssen Werkzeugmaterialien eingesetzt werden, die mit der für solche Bauteile notwendigen Oberflächengüte strukturiert werden können. Zur Strukturierung werden dabei im wesentlichen lithographische Verfahren und Ätztechniken angewendet. Diese Verfahren werden momentan nur bei den Materialien Quarzglas und Silicium gut beherrscht. Aus diesem Grund werden Formwerkzeuge für diffraktive optische Komponenten oder für Mikrolinsenarrays bisher vor allem aus Quarzglas, teilweise auch aus Silicium, hergestellt.

Quarzglas und Silicium weisen jedoch eine hohe Klebneigung zu Schmelzen anorganischer Gläser auf, so daß es im Heißformprozeß zu einem dauerhaften Verkleben zwischen Glas und Formwerkzeug kommt. Die Anwendung von anderen Werkzeugmaterialien wie beispielsweise von Stahllegierungen, Hartmetallen oder Neusilber, die teilweise eine geringere Klebneigung zu Schmelzen anorganischer Gläser aufweisen, ist zur Herstellung der oben genannten Bauteile bisher nicht möglich, da eine präzise Strukturierung mit der notwendigen Oberflächengüte in diesen Materialien noch nicht erreicht werden kann.

Die Entwicklung von Schichtmaterialien, die konturgenau auf strukturierten Formwerkzeugen aus Quarzglas oder Silicium abgeschieden werden und eine wesentlich geringere Klebneigung zu Schmelzen anorganischer Gläser als Quarzglas und Silicium aufweisen, ist somit das Hauptelement im Lösungsansatz für die Heißformung diffraktiver oder mikrostrukturierter optischer Komponenten. Schichtmaterialien für diese Anwendungen müssen ein komplexes Anforderungsprofil erfüllen, wobei vor allem eine gute Oxidationsbeständigkeit und ein hoher Korrosionswiderstand im Kontakt mit Schmelzen der jeweils verwendeten Glassorte zu erfüllende Bedingungen sind.

Aus der Literatur ist bekannt, daß es möglich ist, durch Kombination verschiedener Materialien bestimmte Schichteigenschaften wie beispielsweise Härte, Hochtemperaturbeständigkeit oder auch Oxidationsbeständigkeit zu verbessern. In [1] werden Untersuchungen zum Oxidationsverhalten im System Ti-Cr-N beschrieben. Für ein Verhältnis $\text{Ti}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}\text{N}$

wurde eine geringere Oxidation beobachtet als bei CrN oder bei TiN. In [2] werden Untersuchungen zur Beständigkeit der Schichthärte im System Ti-B-N bei hohen Temperaturen beschrieben. Die Härte von reinem TiN reduzierte sich nach einstündigem Auslagern bei 700 °C an Luft auf ein Drittel des Ausgangswertes. Durch Einbau eines geringen Anteils an B (1 at.%) in TiN blieb die Härte auch nach Auslagern bei 700 °C an Luft nahezu erhalten. In [3] werden Untersuchungen zur Härte von TiN/V_{0,3}Nb_{0,7}N Übergitterschichten beschrieben. Abhängig von der Übergitterperiode wurden unterschiedliche Schichthärten bestimmt, wobei für eine Übergitterperiode von etwa 10 nm eine maximale Härte gemessen wurde. Diese ist bedeutend höher als die jeweilige Härte von TiN und von V_{0,3}Nb_{0,7}N. In [4, 5] werden Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von TiAlN/CrN Übergitterschichten beschrieben. In diesen Untersuchungen wurde eine Erhöhung des Oxidationswiderstandes von TiAlN/CrN im Vergleich zu TiAlN und zu CrN beobachtet.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Schichten, und zwar TiAlN/ZrN Übergitterschichten, entsprechend dieser Systematik herzustellen und Untersuchungen von TiAlN/ZrN vor allem im Hinblick auf deren Eignung und Anwendbarkeit für das Heißformen diffraktiver und mikrostrukturierter optischer Komponenten aus anorganischen Gläsern durchzuführen. Hierzu wurden TiAlN/ZrN Schichten in einem reaktiven HF-Magnetron-Sputterprozeß abgeschieden und bezüglich verschiedener Eigenschaften untersucht. In Kapitel 2 wird zuerst kurz auf die Entwicklung der Heißformgebung anorganischer Gläser eingegangen (Abschnitt 2.1). Anschließend werden einige in der Literatur beschriebene Eigenschaften mehrkomponentiger und mehrphasiger Schichtmaterialien, speziell von Übergitterschichten, vorgestellt (Abschnitt 2.2). Der zur Abscheidung von TiAlN/ZrN eingesetzte HF-Magnetron-Sputterprozeß wird in Kapitel 3 beschrieben.

Untersuchungen zu Schichtwachstumsraten (Kapitel 4) und Schichteigenspannungen (Kapitel 5) von TiAlN/ZrN bilden einen Schwerpunkt dieser Arbeit. Dabei war von Interesse, wie sich die periodische Abscheidung dünner Einzellschichten bei der Herstellung von Übergitterschichten auf das Schichtwachstumsverhalten (Kapitel 4) sowie auf den Aufbau von Schichteigenspannungen (Kapitel 5) auswirkt. Darüber hinaus wurden Untersuchungen von Schichteigenspannungen im für den Einsatz in der Heißformgebung anorganischer Gläser relevanten Temperaturbereich bis 700 °C durchgeführt (Abschnitt 5.3). In Kapitel 6 sind Untersuchungen zur Schichtstruktur von TiAlN/ZrN beschrieben. Durchgeführt wurden Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (Abschnitt 6.1) und mittels Röntgenbeugung (XRD) (Abschnitt 6.2). Dabei wurden jeweils Schichten im Zustand nach der Abscheidung und nach Auslagerung im Temperaturbereich bis 700 °C untersucht.

Wichtig für den Einsatz von Schichtmaterialien in der Heißformgebung ist eine hohe Oxidationsbeständigkeit. Quantitative Untersuchungen hierzu wurden mit Hilfe thermogravimetrischer Analysen (TGA) durchgeführt (Kapitel 7). Dabei wurden sowohl dynamische Versuche als auch Versuche unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Das Verhalten, vor allem die Klebneigung, von TiAlN/ZrN im Kontakt mit Schmelzen heißer anorganischer Gläser wurde unter inerten Bedingungen mit langen Kontaktzeiten getestet. Untersucht wurden verschiedene anorganische Gläser (Abschnitt 8.1). Untersuchungen zur konturenreuen Abscheidung von TiAlN/ZrN auf strukturierten Werkzeugen wurden mit mikroskopischen Verfahren (AFM) durchgeführt (Abschnitt 8.2). Abschließend werden in Abschnitt 8.4 anhand ausgewählter Beispiele erste heißgeformte Komponenten vorgestellt.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Heißformgebung anorganischer Gläser

Die Anwendung von Heißformgebungsverfahren zur Herstellung von optischen Komponenten im Bereich der Halbfertigfabrikate- und Beleuchtungsoptikfertigung ist von wirtschaftlich hoher Bedeutung. Als Formwerkzeugmaterialien werden vorzugsweise Metalle und Stähle eingesetzt [6, 7, 8]. Um das Anhaften und vor allem das dauerhafte Verkleben der heißen Glasschmelzen mit den Formwerkzeugen zu verhindern, werden diese auf möglichst niedriger Temperatur gehalten und zusätzlich spezielle Trenn- und Schmiermittel eingesetzt. Dies hat zur Folge, daß die Oberflächenqualität so gefertigter Komponenten nicht den Ansprüchen der abbildenden Optik genügt. Je nach Prozeßausgestaltung, vor allem wenn man zur besonderen Schonung der Werkzeuge sehr niedrige Werkzeugtemperaturen vorgibt, erhält man bisweilen lediglich durchscheinende Glaskörper, die erst durch vielstufige Schleif- und Poliervorgänge optische Qualität erhalten. Diese Prozesse sind mit hohem Kostenaufwand verbunden, vor allem wenn es darum geht, komplizierte asphärische Konturen anzuarbeiten, oder durch zusätzliche Ätz- und Strukturierschritte komplexe refraktiv und diffraktiv wirksame Konturen zu erzeugen, da jeweils Einzelstückfertigung nötig ist.

Von großem Interesse ist deshalb die Herstellung von präzisionsoptischen Komponenten direkt im Heißformgebungsprozeß mit einer Oberflächenqualität, die den Ansprüchen der abbildenden Optik genügt. Zum Erreichen der notwendigen Oberflächenqualität direkt im Heißformgebungsprozeß muß auf den Einsatz von Schmier- und Trennmitteln verzichtet werden und die Temperatur der Werkzeugoberflächen muß zumindest für eine bestimmte Zeit im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g liegen. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß viele Formwerkzeugmaterialien, die im Bereich der Halbfertigfabrikate und der Beleuchtungsoptik eingesetzt werden, nicht in der für die abbildende Optik notwendigen Oberflächenqualität bearbeitbar sind. Besonders hoch sind die Anforderungen an Werkzeugmaterialien für diffraktive und mikrostrukturierte Komponenten. Wie bereits in der Einleitung beschrieben, müssen für diese Anwendungen gut strukturierbare Materialien wie Quarzglas oder Silicium eingesetzt werden, die jedoch eine hohe Klebeneigung zu Schmelzen anorganischer Gläser aufweisen.

Anfang der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts wurden erstmals Linsen für fotooptische Systeme direkt in einem Heißformgebungsprozeß gefertigt. Die dafür eingesetzten Formwerkzeuge

wurden mit SiC beschichtet. Diese Beschichtungen wurden im CVD-Verfahren hergestellt und mußten nachbearbeitet werden [9]. Dennoch markierte diese auf die amerikanische Firma Kodak zurückgehende Entwicklung einen großen technischen und wirtschaftlichen Erfolg.

Die weitere Materialentwicklung für den Bereich der abbildenden Optik war zunächst gekennzeichnet durch die Einbeziehung von PVD-Abscheidetechniken, durch die Schichten nachbearbeitungsfrei auf Werkzeugen aufgebracht werden konnten. Darüber hinaus wurden Schichteigenschaften wie mechanische und thermische Anpassung an das jeweilige Werkzeugmaterial, Hochtemperaturbeständigkeit und chemische Inertheit mit den zu verarbeitenden Glasarten untersucht. Wesentliche Anforderungsmerkmale an Schichtmaterialien für die Herstellung von Komponenten für die abbildende Optik durch Heißformgebung anorganischer Gläser sind in Abbildung 2.1 anschaulich dargestellt.

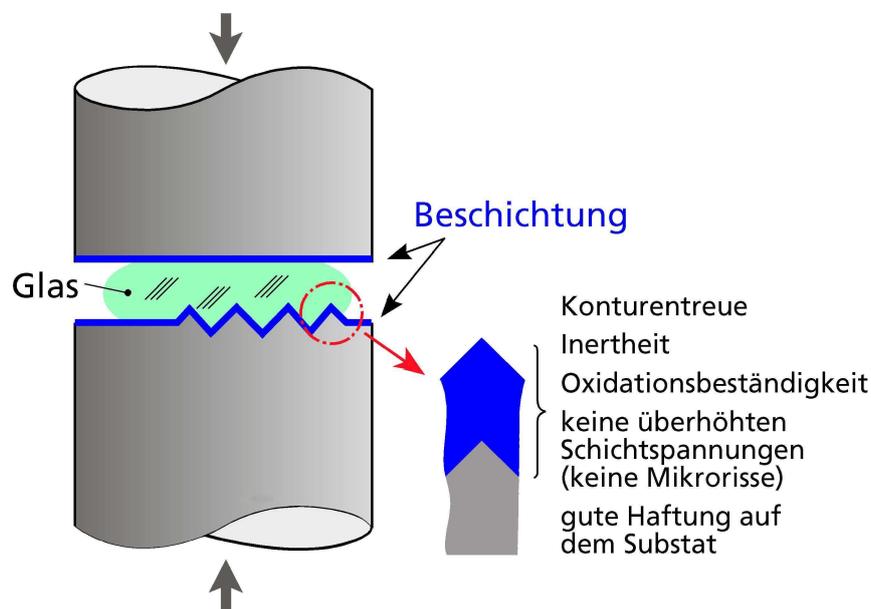


Abbildung 2.1: Anforderungen an Beschichtungen für Werkzeuge zur Heißformgebung von Komponenten für die abbildende Optik aus anorganischen Gläsern.

Bei der Beschichtung von Formwerkzeugen für refraktive optische Komponenten wurden bisher unter anderem Materialien aus dem Ti-Al-N-System untersucht [10, 11]. Mit solchen Materialien beschichtete Formwerkzeuge werden heute bereits industriell zur Heißformgebung asphärischer Linsen aus den Glasarten B270 und F2 eingesetzt. Die so beschichteten Werkzeuge weisen gegenüber unbeschichteten Werkzeugen über 6 mal höhere Standzeiten und ein wesentlich besseres Abformverhalten auf [12].

In [13] wurde der Ausformungsgrad beim Prägen eines Kunststoffes (Polycarbonat) in Abhängigkeit von der Temperatur des Kunststoffes für spezielle Strukturen (300 nm Periode, 200 nm Tiefe) simuliert. Dabei zeigte sich, daß, bei sonst konstanten Prägeparametern, die Temperatur und damit letztendlich die Viskosität des Kunststoffes entscheidenden Einfluß auf den Ausformungsgrad hat. Wichtig für die Heißformgebung mikrostrukturierter Komponenten ist, daß der Ausformungsgrad mit abnehmender Viskosität des Kunststoffes zunimmt. Es wird im folgenden angenommen, daß sich die in der zitierten Arbeit berechne-

ten Ergebnisse prinzipiell auf den Heißformungsprozeß anorganischer Gläser übertragen lassen. Entsprechend müßten für die Heißformgebung diffraktiver oder mikrostrukturierter optischer Komponenten niedrigere Glasviskositäten als für die Heißformgebung asphärischer Linsen angewendet werden. Dies hätte zur Folge, daß dafür das jeweilige Glas, und auch die Oberflächen der Formwerkzeuge, auf höhere Temperaturen als bei der Heißformgebung asphärischer Linsen gebracht werden müßten. Anhand der in Abbildung 2.2 aufgetragenen Viskositäts-Temperatur-Verläufe ausgewählter Glassorten (BGG31, D263, SF11) wird der Zusammenhang zwischen der Glasviskosität und der Glastemperatur dargestellt. Erfahrungswerte in der Glasverarbeitung zeigen, daß höhere Temperaturen von Glas und Werkzeug zu einer drastischen Erhöhung der Beanspruchung für die Werkzeugoberflächen bzw. für die Schichtmaterialien auf den Werkzeugoberflächen führen, sowohl hinsichtlich mechanischer (thermisch induzierte Eigenspannungen) als auch oxidativer und korrosiver Mechanismen [14].

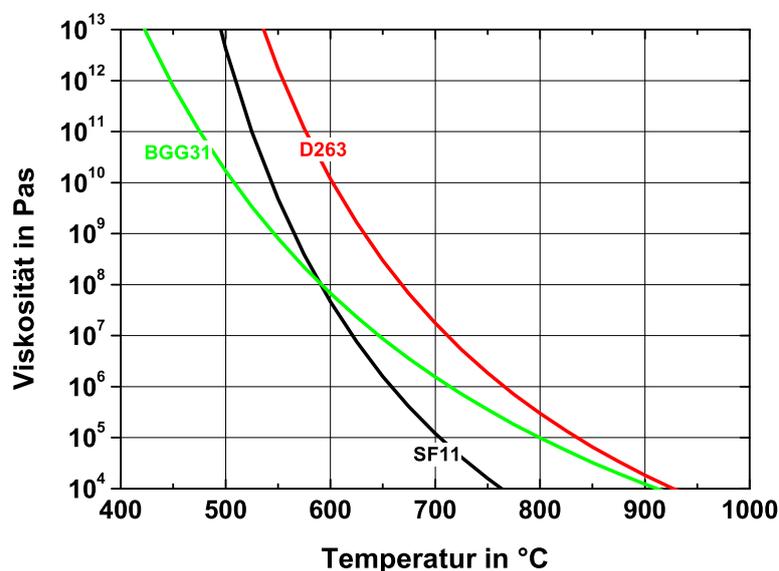


Abbildung 2.2: Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur für ausgewählte optische Glasarten (BGG31, D263, SF11).

2.2 Mehrkomponentige und mehrphasige Schichtwerkstoffe

Zur Herstellung mehrkomponentiger Hartstoffe (z.B. $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{N}$) in PVD-Verfahren können entweder mehrere einkomponentige Sputtertargets (z.B. Me_1N und Me_2N bzw. Me_1 und Me_2) oder ein mehrkomponentiges Sputtertarget (z.B. $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{N}$ bzw. Me_1Me_2) eingesetzt werden, sowie zusätzlich entsprechende Reaktivgase (z.B. N_2). Abhängig von den verwendeten Komponenten und den Abscheidebedingungen können sich entweder einpha-

sige Mischkristalle (z.B. $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{N}$) oder mehrphasige Schichtwerkstoffe (z.B. Me_1N und Me_2N) bilden.

Anhaltspunkte über die sich bildenden Phasen können anhand von Gleichgewichts-Phasendiagrammen abgeleitet werden. Da in PVD-Verfahren Abschreckraten von etwa 10^{13} K/s bei Kondensation aus der Gasphase vorliegen, siehe hierzu [15], gilt für PVD-Schichten jedoch nicht die Gleichgewichtschemie. In der zitierten Arbeit schätzt Holleck Phasendiagramme für PVD-Schichten, sogenannte PVD-Phasenfelder, für die Systeme TiN-AlN, ZrN-AlN und HfN-AlN ab. Für die meisten Systeme liegen solche PVD-Phasenfelder oder ähnliche Phasendiagramme jedoch nicht vor, so daß zur Orientierung der sich bildenden Phasen bei mehrkomponentigen Schichtmaterialien die Gleichgewichts-Phasendiagramme angewendet werden müssen.

Binäre und ternäre Carbide und Nitride der Übergangsmetalle wie z.B. $(\text{Ti,Cr})\text{N}$ sind in festem Zustand meist vollkommen mischbar [16]. Es bildet sich ein Mischkristall in dem das Metall der Komponente A (z.B. Ti) im Kristallgitter entsprechend der Konzentrationsverhältnisse durch das Metall der Komponente B (z.B. Cr) ersetzt wird. Wichtige Voraussetzungen für diese substitutionelle Mischkristallbindung sind die gleiche Kristallstruktur der Komponenten A und B sowie ein ähnliches chemisches Verhalten.

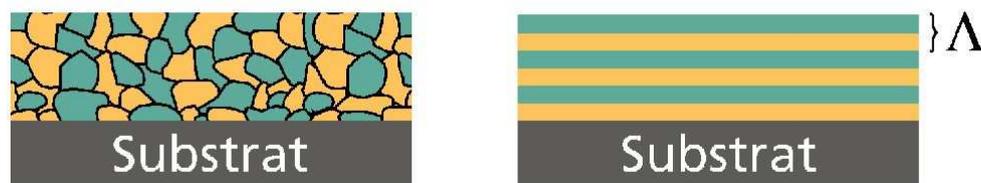


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Struktur dreidimensional vernetzter Composite (links) und von Übergitterschichten (rechts). Als Übergitter wird die periodische Folge dünner Doppellagen bezeichnet, wobei die Dicke einer Doppellage als Übergitterperiode Λ bezeichnet wird.

Existieren jedoch Mischungslücken wie dies beispielsweise bei der Mischung von Nitriden und Boriden (z.B. Ti-B-N) der Fall ist [17] oder bei der Zugabe von Silicium zu Metallnitriden (z.B. Ti-Al-N-Si), so bilden sich mehrphasige Schichtmaterialien. Für die ausgewählten Beispiele wurden in der Literatur folgende Phasen beobachtet: TiAlN, Si_3N_4 [18] im System Ti-Al-N-Si, sowie TiN, BN, TiB_2 [19] im System Ti-B-N. Abhängig von den Schichtabscheidebedingungen können hierbei die einphasigen Bestandteile der mehrphasigen Schicht (z.B. TiAlN, Si_3N_4) in der Schicht jeweils im Größenbereich weniger Nanometer liegen. Diese Bestandteile sind im Schichtverbund in allen drei Dimensionen regellos durchmischt angeordnet. Solche mehrphasigen Schichtmaterialien werden als Composit-Schichtwerkstoffe bezeichnet. Eine schematische Darstellung dreidimensional vernetzter Composit-Schichtwerkstoffe ist in Abbildung 2.3 (links) zu sehen.

Zur Herstellung mehrphasiger Schichtmaterialien, bei denen keine Mischungslücke vorliegt, bieten PVD-Verfahren eine elegante Möglichkeit. Durch wechselweise Abscheidung von Einzellschichten jeweils nur einer Komponente (in dieser Arbeit TiAlN und ZrN) wird die Bildung

einer möglichen Mischphase aufgrund der räumlichen Trennung der Komponenten verhindert. Werden die jeweiligen Einzellagen im periodischen Wechsel abgeschieden, so bezeichnet man die Schichten als Übergitterschichten, wobei die Dicke einer Doppellage als Übergitterperiode Λ bezeichnet wird. Übergitterschichten sind spezielle Composit-Schichtwerkstoffe, bei denen die verschiedenen einphasigen Bestandteile aufgrund der speziellen Schichtabscheidung nicht in drei Dimensionen vernetzt sondern nur in Wachstumsrichtung voneinander getrennt sind. Eine schematische Darstellung von Übergitterschichten ist in Abbildung 2.3 (rechts) zu sehen.

Ein wichtiger Unterschied zwischen mehrkomponentigen, einphasigen Schichtwerkstoffen und mehrphasigen Schichtwerkstoffen, wie dreidimensional vernetzte Composite oder Übergitterschichten, besteht darin, daß bei mehrphasigen Schichtwerkstoffen Phasengrenzen vorhanden sind. Eine günstige Ausbildung von Grenzflächen, vor allem Kohärenzeigenschaften, können sich in positiver Weise auf tribologische Eigenschaften wie Haftfestigkeit, Härte oder Zähigkeit solcher Schichten auswirken [20].

In der vorliegenden Arbeit wurden TiAlN/ZrN Übergitterschichten abgeschieden und untersucht. Die Auswahl der Schichtmaterialien TiAlN und ZrN wurde durch deren gute Oxidations- bzw. Korrosionseigenschaften motiviert. So weist TiAlN beispielsweise eine hohe Oxidationsbeständigkeit auf [21], ZrN wird unter anderem aufgrund seiner hohen Beständigkeit gegen Diffusion von Silicium und Aluminium in der Halbleitertechnologie als Barrierschicht eingesetzt [22]. Sowohl TiAlN als ZrN werden der Gruppe der Hartstoffe zugerechnet. Als Hartstoffe werden vor allem Boride, Carbide, Nitride und Oxide der Übergangsmetalle, aber auch BN, AlN oder Diamant bezeichnet [23].

Im System $Ti_xAl_{1-x}N$ hängt die Bildung der Kristallstruktur vom relativen Anteil der Metallbestandteile Ti und Al zueinander ab. In [15] wird dieser Zusammenhang mit Hilfe thermodynamischer Abschätzungen in PVD-Phasenfeldern dargestellt. Im Bereich von reinem TiN bis zu einem Anteil von 70% AlN ist die kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur am stabilsten. Zwischen 70% AlN und 90% AlN ergeben sich zwei feste Phasen, eine kubisch flächenzentrierte und eine hexagonale, von 90% AlN bis zu reinem AlN ist die hexagonale Phase am stabilsten. In [24] wurden experimentelle Untersuchungen zur Kristallstruktur von $Ti_xAl_{1-x}N$ durchgeführt. Mit steigendem Aluminium-Gehalt in den Schichten bis $Ti_{0,37}Al_{0,63}N$ wurde nur eine kubische Kristallstruktur, ab $Ti_{0,25}Al_{0,75}N$ nur eine hexagonale Kristallstruktur beobachtet. Zwischen $Ti_{0,37}Al_{0,63}N$ und $Ti_{0,25}Al_{0,75}N$ wurde sowohl eine kubische als auch eine hexagonale Phase identifiziert. Diese experimentellen Ergebnisse stimmen recht gut mit den in [15] abgeschätzten PVD-Phasenfeldern überein.

In dieser Arbeit wurde ein TiAl-Target der Zusammensetzung $Ti/Al = 50/50$ eingesetzt (vgl. Abschnitt 3.1.1). Bei den abgeschiedenen Schichten wird, gemäß der in [25] beschriebenen Untersuchungen zur Target- und Schichtzusammensetzung, der gleiche relative Anteil $Ti/Al = 50/50$ angenommen. Die Zusammensetzung von TiAlN, das mit diesem Target abgeschieden wurde, ist dann $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$. Bei dieser Zusammensetzung liegt nach [24] eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur (NaCl-Struktur) vor, bei der die Na-Gitterplätze gleichmäßig von Ti und Al Atomen und die Cl-Gitterplätze von N Atomen besetzt sind. Im folgenden werden die in der Arbeit abgeschiedenen $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ Schichten vereinfachend als TiAlN bezeichnet. Die Kristallstruktur von ZrN ist ebenfalls die kubisch flächenzentrierte NaCl-Struktur, sie ist in Abbildung 2.4 dargestellt [26]. Die Kristallstruktur von TiAlN und ZrN sowie deren Gitterparameter sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

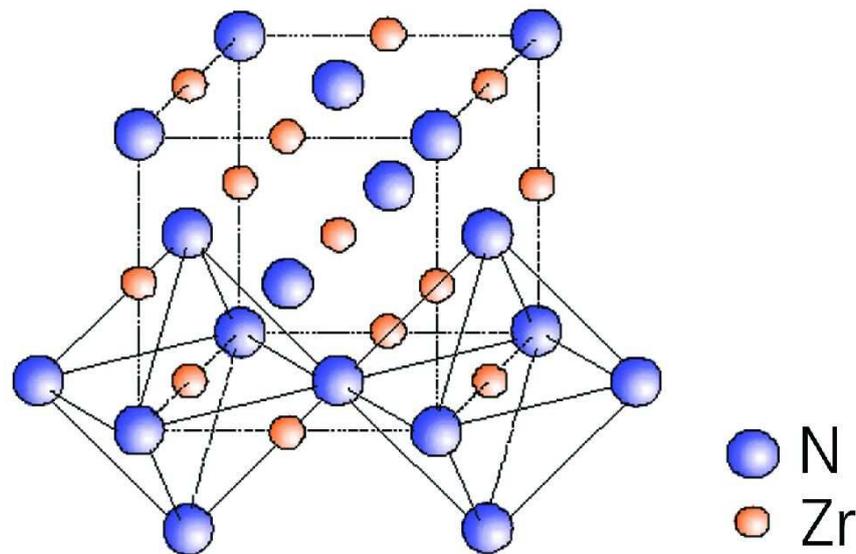


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von ZrN (NaCl-Gitter).

Schichtmaterial	Kristallstruktur	Gitterparameter
$\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$	kfz	0,417 nm [25]
ZrN	kfz	0,458 nm [26]

Tabelle 2.1: Kristallstruktur und Gitterparameter von $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ und von ZrN.

Bisher werden Übergitterschichten hauptsächlich für tribologische Anwendungen eingesetzt, da es bei geeigneter Materialauswahl möglich ist Schichten hoher Härte abzuscheiden. Anhand von Beispielen aus der Literatur soll das Potential für solche Anwendungen demonstriert werden. Hartes CrN, das eine kubische Kristallstruktur aufweist, kann in $\text{CrN}_{0,6}/\text{TiN}$ Übergitterschichten für bestimmte Übergitterperioden hergestellt werden, obwohl die Stöchiometrie eine hexagonale Kristallstruktur, die typisch für vergleichsweise weiches CrN ist, erwarten läßt [27]. Durch Abscheidung von CN_x/TiN [28] und CN_x/ZrN [29] Übergitterschichten ist es für bestimmte Übergitterperioden möglich, eine kristalline CN-Phase zu erhalten. Diese Schichten weisen Härtewerte von über 50 GPa auf. Als einfach aufgebaute Schicht läßt sich CN_x nur amorph abscheiden, amorphes CN_x weist eine wesentlich geringere Härte auf als kristallines.

Die Idee, Schichtmaterialien mit hoher Härte durch periodische Folge dünner Schichtlagen aus zwei verschiedenen Schichtmaterialien, also Übergitterschichten, herzustellen, wurde bereits 1970 von Koehler formuliert [30]. Eine Verbesserung mechanischer Schichteigenschaften wie Härte oder Verschleißbeständigkeit ist häufig in hohem Maße vom Durchmischungsgrad bzw. von der Übergitterperiode Λ abhängig. Theoretische Beschreibungen zur Erhöhung der Mikrohärtigkeit solcher Schichten gibt es in verschiedenen Modellen [31, 32, 33, 34], bei denen vor allem Korngrößeneffekte und der Bereich des Interface sowie die Übergitterperiode berücksichtigt werden. Ein weiteres Phänomen, das bei Übergitterschichten experimentell beobachtet wird, ist eine Änderung der Ausbreitungsrichtung von Rissen beim Eintritt in

Schichtlagen, die unter Druck stehen. Durch solche Verzweigungen in den jeweils unter Druckeigenspannungen stehenden Schichtlagen wird die Festigkeit der Schichten deutlich erhöht. Experimentelle Untersuchungen zu diesem Phänomen sind beispielsweise in [35] an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Schichten beschrieben. Es muß an dieser Stelle jedoch betont werden, daß das Phänomen der Verzweigung von Rissen bisher nur bei Schichtlagen, die dicker als $25\ \mu\text{m}$ sind, beobachtet wurde. Bei den in dieser Arbeit untersuchten TiAlN/ZrN Übergitterschichten waren die Dicken der Schichtlagen dagegen geringer als $100\ \text{nm}$.

In Untersuchungen zu chemischen Eigenschaften wie der Oxidationsbeständigkeit oder der Korrosionsbeständigkeit von Übergitterschichten wurde ein möglicher Einfluß der Übergitterperiode bisher kaum untersucht. In einigen wenigen Veröffentlichungen wird von Untersuchungen zum Einfluß der Übergitterperiode Λ auf das Oxidations- bzw. Korrosionsverhalten berichtet, wobei hier nur einzelne Übergitterperioden Λ untersucht wurden und kein systematischer Zusammenhang zwischen Λ und dem Oxidations- bzw. Korrosionsverhalten erarbeitet wurde. In [36] wurde das Oxidationsverhalten von TiN/AlN Übergitterschichten untersucht. Es wurden TiN/AlN Schichten mit $\Lambda = 2,9\ \text{nm}$ und mit $\Lambda = 16\ \text{nm}$ getestet. Der Widerstand gegen Oxidation war für $\Lambda = 2,9\ \text{nm}$ höher als für $\Lambda = 16\ \text{nm}$, wobei als Ursache dafür der Einfluß der Übergitterperiode möglicherweise nur indirekter Art war. Für $\Lambda = 2,9\ \text{nm}$ wies AlN eine kubische, für $\Lambda = 16\ \text{nm}$ eine hexagonale Kristallstruktur auf. Die Ursache für den Unterschied im Oxidationsverhalten wurde in der unterschiedlichen Kristallstruktur von AlN vermutet.

In [37] wurde das Oxidationsverhalten von TiN/CrN Übergitterschichten für $\Lambda = 10\ \text{nm}$ und $\Lambda = 125\ \text{nm}$ verglichen. Dabei erwies sich der Oxidationswiderstand für Schichten mit $\Lambda = 10\ \text{nm}$ als höher. Als Ursache für den Einfluß wurde die Bildung passivierender $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ Schichten angesehen, die bei kleiner Übergitterperiode effektiv eine weitere Oxidation unterbinden. Insgesamt werden bisher als Ursachen für eine Verbesserung der Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit von Übergitterschichten selektive Reaktionsprozesse, die zur Bildung von Passivierungsschichten führen, gesehen. Untersuchungen zum Einsatz von Übergitterschichten in der Heißformgebung anorganischer Gläser sind bisher nicht bekannt.

Kapitel 3

Schichtherstellung

Zunächst wird in Abschnitt 3.1 auf Sputterprozesse und die Abscheidung von Übergitterschichten eingegangen. Der in dieser Arbeit angewendete Hochfrequenz-Magnetron-Sputterprozeß wird in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. In Abschnitt 3.2 wird über die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Substratvorbehandlung und zur Abscheidung von TiAlN/ZrN Übergitterschichten berichtet.

3.1 Sputterprozesse

Unter Sputtern oder Zerstäuben wird der Beschuß einer Festkörperoberfläche, des sogenannten Targets, mit hochenergetischen Ionen, die Atome oder Atomgruppen aus der Targetoberfläche herausschlagen, verstanden. Sowohl durch die Art der Entladung, in der die Ionen erzeugt werden, z.B. Gleichstrom (DC) oder Hochfrequenz (HF), als auch durch die An- bzw. Abwesenheit von Reaktionsgasen (entsprechend reaktives bzw. nicht-reaktives Sputtern) lassen sich Sputterprozesse unterscheiden.

Gleichspannungs-Sputterprozesse lassen sich technisch einfacher realisieren als Hochfrequenz-Sputterprozesse. Diese haben jedoch den Nachteil, daß hierbei im Allgemeinen keine Isolatoren, wie z.B. oxidische Materialien, zerstäubt werden können. Die Eignung von HF-Sputterprozessen zum Zerstäuben von Isolatoren wurde 1962 von Anderson aufgezeigt [38], erste Anwendungen hat diese Technik beim Zerstäuben von Al_2O_3 , SiO_2 und anderen Oxiden gefunden. Aufgrund der größeren Elektronenbeweglichkeit verglichen mit der Beweglichkeit der Ionen im Plasma befindet sich das Sputtertarget beim HF-Sputtern fast während der gesamten HF-Periode auf negativem Potential. Die dabei entstehende DC-Spannung am Target wurde erstmals in einem elektrischen Modell von König und Maissel berechnet [39]. Modifikationen dieses Modells und verschiedene Varianten des Kathodendesigns sind in [40] zusammengefaßt. Nachteile von HF-Sputterprozessen sind die hohen Kosten für Leitungen und Matchbox, die verglichen mit DC-Prozessen niedrigen Sputterraten und Probleme im up-scaling des Beschichtungsprozesses. Seit Mitte der 80er Jahre wurden, um Hochratenbeschichtungen großer Flächen erreichen zu können, Lösungen durch gepulste DC-Verfahren erarbeitet [41]. Durch Techniken wie doppel-bipolare Puls-DC-Entladung ist es möglich, auch Isolatoren mit hohen Raten zu sputtern, wobei

Aufladungen des Targets und die damit verbundenen statistischen Bogenentladungen vermieden werden, siehe hierzu beispielsweise [42].

HF-Bias-Magnetron Zerstäuben

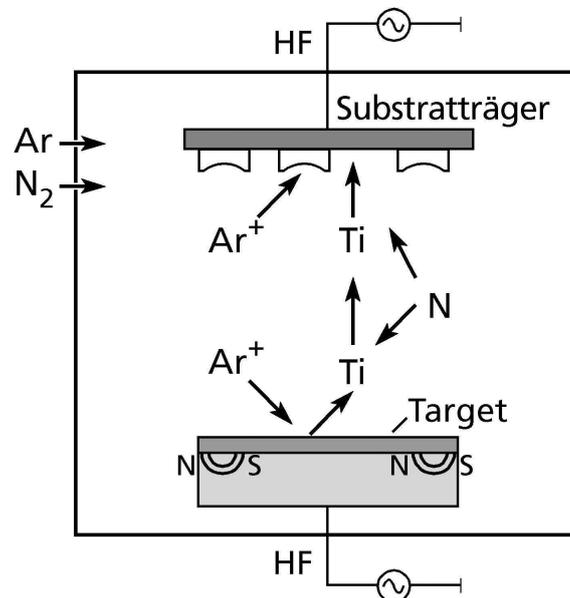


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Schichtabscheidung beim HF-Magnetron-Sputtern, dargestellt am Beispiel des reaktiven Zerstäubens von Ti und der Abscheidung von TiN.

Der HF-Magnetron-Sputterprozeß ist in Abbildung 3.1 schematisch am Beispiel des reaktiven HF-Bias-Magnetron-Sputterns von Ti und der Abscheidung von TiN dargestellt. In reaktiven Sputterprozessen lassen sich eine große Bandbreite an Verbindungen und Mischungen herstellen, wie Oxide, Nitride oder Carbide. Im Gegensatz zum nicht-reaktiven Sputtern können so Schichten unterschiedlicher Stöchiometrie und Zusammensetzung auch bei nur einer bestimmten Targetzusammensetzung abgeschieden werden. Bei Anwendung elementarer Targetmaterialien in reaktiven Prozessen ist die Reinheit der Schichten bedeutend höher als bei Anwendung gemischter Targetmaterialien im nicht-reaktiven Prozeß. Zusätzlich ist die Sputterrate von reinen Targetmaterialien in der Regel höher als die von gemischten Targetmaterialien. Jedoch kann es beim reaktiven Sputtern bei einem Überschuß an Reaktivgas im Sputterprozeß aufgrund von Reaktionen zwischen Reaktivgas und elementarer Targetoberfläche zu Prozeßinstabilitäten kommen. Die Sputterraten werden dadurch geringer und der Überschuß an Reaktivgas nimmt weiter zu. Verschiedene Methoden zur Stabilisierung reaktiver Sputterprozesse und zur Vermeidung von Instabilitäten wurden vielfältig untersucht, im Einzelnen sei auf [43, 44] verwiesen.

Eine Abscheidung von Übergitterschichten in Sputterprozessen kann durch Anwendung zweier (oder mehrerer) Quellen aus unterschiedlichen Materialien, die entweder kontinuierlich (Co-Sputtern) oder intermittierend angesteuert werden, erfolgen. Das Substrat wird dabei im Wechsel jeweils über einer der Quellen positioniert. Durch Anpassung der Depositionsintervalle können aufeinanderfolgende Einzelschichtlagen mit Schichtdicken in atomarer Größenskala erzeugt werden. Durch periodischen Wechsel entsteht ein Übergitter,

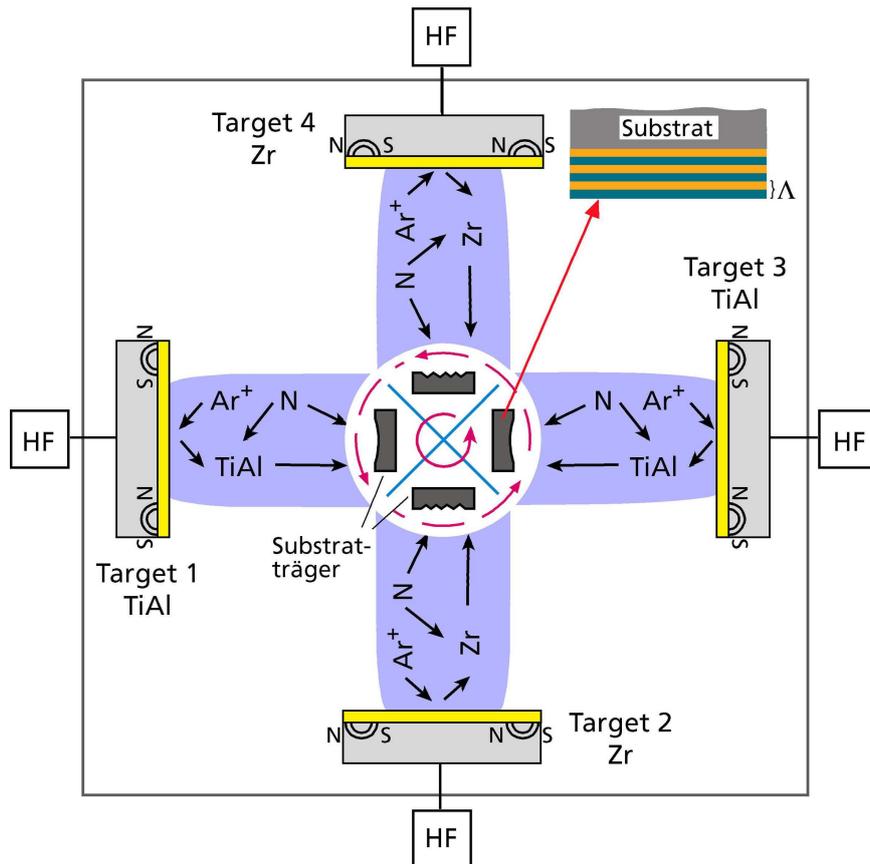


Abbildung 3.2: Schemabild zur reaktiven Abscheidung von TiAlN/ZrN Übergitterschichten durch Co-Sputtern. Verwendet werden in diesem Beispiel jeweils zwei TiAl- und Zr-Targets. Die insgesamt vier Plasmen brennen unabhängig voneinander. Die zu beschichtenden Substrate werden durch Drehung des Substrathalters über den Targets positioniert.

in dem die Dicke einer Doppellage die Übergitterperiode Λ bestimmt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen kontinuierlichem und intermittierendem Betrieb besteht darin, daß die Plasmabedingungen beim Co-Sputtern über den gesamten Abscheidungsprozess konstant gehalten werden können, beim intermittierenden Betrieb dagegen muß das Plasma zur Abscheidung jeder Einzellege neu gezündet werden. Weiterhin können durch Abschirmungen beim Co-Sputtern mehrere unabhängig voneinander brennende Plasmen erzeugt werden. Technisch werden beim Co-Sputtern drehende Substrathalter benutzt. In [Abbildung 3.2](#) ist die Abscheidung von Übergitterschichten durch Co-Sputtern am Beispiel von TiAlN/ZrN schematisch dargestellt.

3.1.1 HF-Magnetron-Sputterprozeß

Zur Schichtherstellung stand eine HF-Magnetron-Sputteranlage des Typs Nordiko 2050 der Firma Nordiko Ltd. zur Verfügung. Die rechnergesteuerte Anlage ist in einem Reinraum der Klasse 1000 aufgestellt. Eine Fotografie der Beschichtungsanlage im Betrieb ist in [Abbildung 3.3](#) zu sehen. Die Beschichtungsanlage besteht aus einer Schleusenkammer und der

Beschichtungskammer (Rezipient). Beide Kammern können jeweils mit Hilfe eines Hochvakuumumpumpstandes, bestehend aus Vorpumpe und Turbomolekularpumpe, auf Enddrucke von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Pa evakuiert werden.

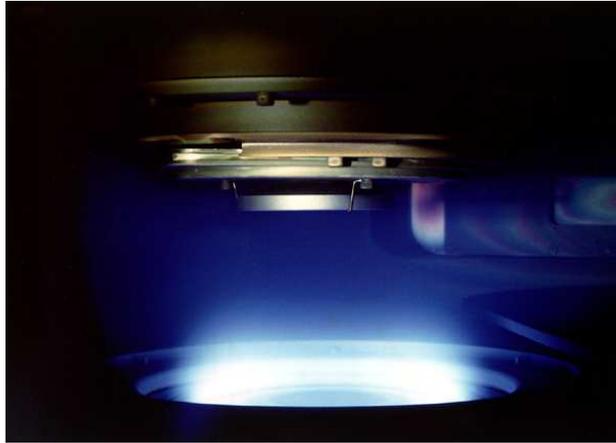


Abbildung 3.3: Fotografie eines brennenden Plasmas in der in dieser Arbeit verwendeten HF-Magnetron-Sputteranlage.

Die Steuerung der am Beschichtungsprozeß beteiligten Gase erfolgt über Massenflußregler. Als Arbeitsgas wird Argon verwendet, zusätzlich stehen drei weitere Gaszuführungen für Reaktivgase, z.B. Methan, Stickstoff, Sauerstoff, zur Verfügung. Ein Hochvakuum-Regelventil im Pumpstutzen zwischen Rezipient und Turbomolekularpumpe ermöglicht die Regelung des Gesamtdruckes der Prozeßatmosphäre (downstream-Druckregelung). Es sind Gesamtdrucke zwischen 0,13 Pa und 6,5 Pa während der Beschichtung einstellbar.

Der Rezipient enthält drei HF-Elektroden, die jeweils ein Sputtertarget aufnehmen können. Die drei Sputtertargets werden mit einem HF-Generator mit einer maximalen HF-Leistung von 500 W bei 13,56 MHz betrieben. Ein gleichzeitiges Sputtern mehrerer Targets ist nicht möglich. Die Sputtertargets sind in die Bodenplatte des Rezipienten eingebaut. Über diesen ist der Substrattisch zur Aufnahme der Substratpaletten angebracht. Der Abstand zwischen Target und Substratpalette kann zwischen 40 mm und 95 mm verändert werden. Da die zu beschichtenden Substratoberflächen nach unten weisen, wird eine unerwünschte Ablagerung von Partikeln auf dem Substrat weitestgehend vermieden (sputter-up-Anordnung). An die Substratpaletten können jeweils bis zu 500 W bei 13,56 MHz an HF-Leistung angelegt werden. Damit werden Substratbiasspannungen von bis zu 500 V erreicht.

Mit dem in dieser Arbeit angewendeten HF-Magnetron-Sputterprozeß ist eine Abscheidung von Übergitterschichten durch Co-Sputtern nicht möglich, da für die drei vorhandenen Targets nur ein Generator zur Verfügung steht. TiAlN/ZrN Übergitterschichten wurden aus diesem Grund im intermittierenden Betrieb abgeschieden und zwar durch wechselweise Positionierung der Substrate über einem TiAl-Target der Zusammensetzung Ti/Al = 50/50 und einem Zr-Target (siehe Abbildung 3.4).

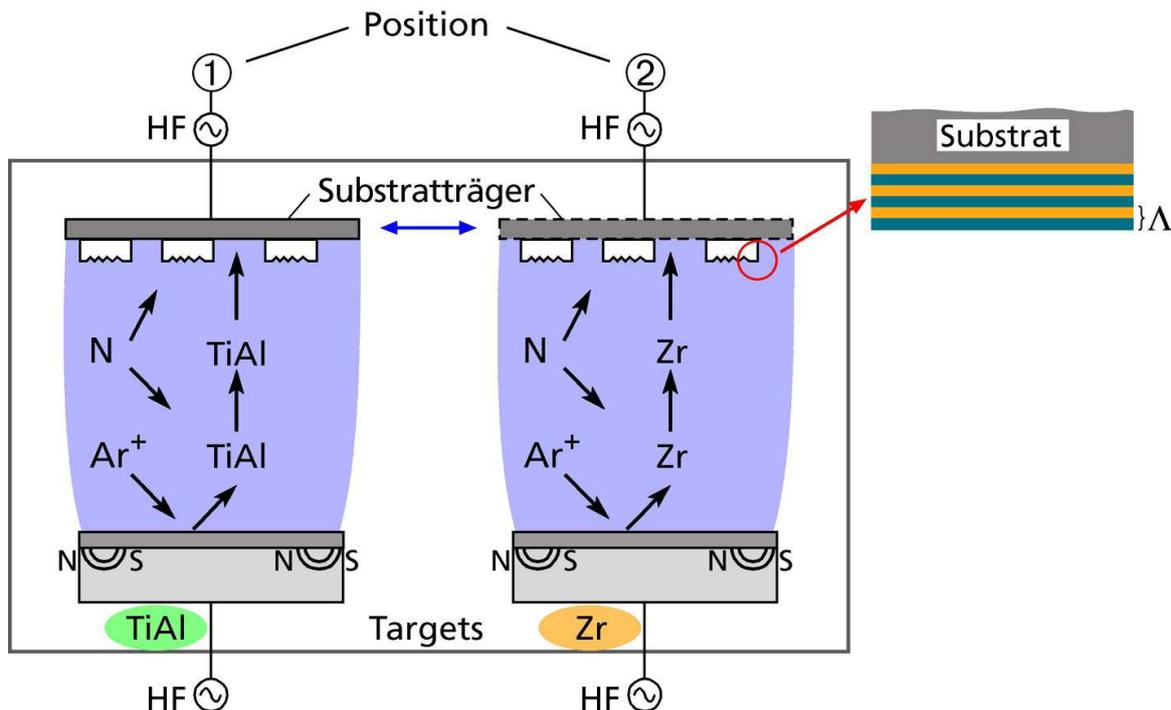


Abbildung 3.4: Schemabild zur reaktiven Abscheidung von TiAlN/ZrN Übergitterschichten durch wechselweise Positionierung des Substrates über einem TiAl- und einem Zr-Target.

3.2 Schichtabscheidung

3.2.1 Substratauswahl und Substratreinigung

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, werden zur Heißformgebung mikrostrukturierter Komponenten aus anorganischen Gläsern aufgrund der benötigten hohen Oberflächengüte vor allem Quarzglas und Silicium als Materialien für die Formwerkzeuge eingesetzt. In den in dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungsversuchen wurden Substrate verschiedener Geometrie aus diesen Materialien benutzt. Zur Bestimmung der Schichtdicke und für Glaskontaktversuche wurden Siliciumplättchen mit einer Fläche von ca. $20 \times 20 \text{ mm}^2$ verwendet. Die Plättchen wurden aus bor-dotierten, (111)-orientierten, einseitig polierten Siliciumwafern (Dicke 0,5 mm, Durchmesser 100 mm) zugeschnitten. Aus synthetischem Quarzglas wurden Rundscheiben mit einem Durchmesser von 18 mm bzw. 22 mm und einer Dicke von 1,25 mm eingesetzt. Schichteigenspannungen wurden über die Verwölbung beschichteter Substrate bestimmt (siehe Abschnitt 5.1). Als Substrate wurden hierfür Rundscheiben aus Quarzglas mit Durchmesser 22 mm eingesetzt, wobei jeweils eine Kreisfläche auf eine Planpasse von besser als 1λ poliert war. Rundscheiben mit Durchmesser 18 mm wurden zur Bestimmung der Schichtmasse und in Untersuchungen zum Oxidationsverhalten verwendet. Aus beiden Materialien, Silicium und Quarzglas, wurden auch strukturierte Prägewerkzeuge in Untersuchungen zur Konturentreue der Schichtabscheidung und zur Formgebung von Musterkomponenten eingesetzt. Die Herstellung der Formwerkzeuge aus diesen Materialien erfolgte durch hochpräzise mechanische Bearbeitungsverfahren wie Fräsen, Schleifen und

Polieren und durch Strukturierungsprozesse basierend auf lithographischen Verfahren und Ätztechniken.

Wesentliche Voraussetzung für die Einsatzfähigkeit beschichteter Werkzeuge ist eine gute Haftung auf den verwendeten Substraten (vgl. Abbildung 2.1). Da Staubpartikel, Fette und Öle die Haftung der aufwachsenden Schicht auf dem Substrat drastisch verschlechtern, müssen diese vor dem Einbringen in den Rezipienten durch einen gründlichen Reinigungsprozeß entfernt werden. Für den Einsatz beschichteter Werkzeuge in der Heißformgebung optischer Komponenten ist die Reinigung auch Grundlage zur Erzielung der notwendigen hohen Oberflächenqualität der Werkzeuge. Durch Anwendung folgender Reinigungsschritte konnte eine den Anforderungen an optische Komponenten (DIN ISO 10110-7) genügende Oberflächenqualität erzielt werden:

- Abwischen mit Aceton getränktem Wattestäbchen zur Entfernung von grobem Staub und starken Fettverschmutzungen.
- Reinigung der Substrate im Ultraschallbad
 - Reinigungslösung 1: Aceton
15 Minuten im Ultraschallbad bei Raumtemperatur
 - Reinigungslösung 2: Reinstwasser
15 Minuten im Ultraschallbad bei Raumtemperatur
 - Reinigungslösung 3: $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%} : \text{NH}_3 \text{ 25\%}$ im Verhältnis 5 : 1 : 1
8 Minuten im Ultraschallbad bei 80 °C
 - Reinigungslösung 4: $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%} : \text{HCl 25\%}$ im Verhältnis 6 : 1 : 1
8 Minuten im Ultraschallbad bei 80 °C
 - Reinigungslösung 5: Reinstwasser
15 Minuten im Ultraschallbad bei Raumtemperatur
- Trockenblasen der Substrate mit Stickstoff zur Vermeidung von Trockenflecken, anschließend staubfrei verpacken.

3.2.2 Abscheideparameter von TiAlN/ZrN Übergitterschichten

Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, erfolgte die Abscheidung von TiAlN/ZrN Übergitterschichten in einer räumlich nicht unterteilbaren Beschichtungskammer. Zur Erzielung einer hohen Prozeßstabilität wurden deshalb die Abscheideparameter Gasdruck und Gaszusammensetzung für TiAlN und für ZrN gleich gewählt. Der Abstand zwischen Sputtertarget und Substrat wurde ebenfalls jeweils gleich gewählt, um keine Verlängerung des Beschichtungsprozesses durch zeitaufwendige Substratbewegungen zu verursachen. In Vorversuchen zur Abscheidung von TiAlN und von ZrN wurden verschiedene Prozeßparameter variiert und zwar Prozeßdrucke im Bereich von 0,5 Pa und 2,0 Pa, Stickstoffflüsse zwischen 5 sccm und 20 sccm (1 sccm entspricht dem Gasfluß eines cm^3 pro min unter Normalbedingungen), Targetabstände im Bereich von 60 mm und 80 mm, Sputterleistungen zwischen 400 W und 500 W sowie Substratbiasspannungen im Bereich von 0 V und -60 V.

Vorbemerkt sei, daß in diesen Voruntersuchungen keine systematischen Parameterstudien durchgeführt, sondern lediglich geeignete Abscheideparameter für TiAlN und ZrN erarbeitet wurden. So wurde beispielsweise bei Abscheidung von Schichten mit Stickstoffflüssen von 10 sccm und mehr keine ausreichende Haftung auf den verwendeten Substratmaterialien Quarzglas und Silicium erzielt. Deshalb wurde zur Abscheidung von TiAlN und ZrN ein Stickstofffluß von 5 sccm angewendet. Einige Schichten, die bei Targetabständen von weniger als 80 mm abgeschieden wurden, zeigten direkt nach der Beschichtung Zugrisse, so daß für weitere Versuche ein Targetabstand von 80 mm eingestellt wurde. Bei Anwendung einer Substratbiasspannung wurde für TiAlN und für ZrN jeweils ab einem bestimmten Spannungswert keine ausreichende Haftung auf den Substraten, vermutlich aufgrund überhöhter Druckeigenstressungen, erreicht. Für TiAlN war bereits bei der kleinsten technisch realisierbaren Spannung von -25 V keine gute Schichthaftung mehr möglich. Für ZrN wurden für Substratbiasspannungen höher als -40 V keine gut haftenden Schichten abgeschieden, wobei bei -40 V zur Erzielung einer guten Schichthaftung eine Sputterleistung von 400 W angewendet wurde. Grundsätzlich wurde jedoch die in der verwendeten Anlage maximal mögliche Sputterleistung von 500 W angewendet, da damit die Sputterrate entsprechend höher und die Beschichtungsdauer kürzer war. Der Prozeßdruck zeigte im Bereich von 0,5 Pa bis 2,0 Pa nur geringen Einfluß auf die Schichthaftung. Für 1,0 Pa waren die Plasmabedingungen bei Anwendung einer Substratbiasspannung sehr stabil, so daß deshalb dieser Prozeßdruck im weiteren angewendet wurde.

Anhand der Ergebnisse dieser Vorversuche wurde zur Abscheidung von TiAlN ein Parametersatz ausgewählt. Für die Abscheidung von ZrN wurden zwei verschiedene Parametersätze angewendet, die sich in Sputterleistung und in Substratbiasspannung unterscheiden, die Schichten werden mit ZrN(B) und ZrN(E) bezeichnet. Die Abscheideparameter von TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Unter Anwendung dieser Abscheideparameter wurden TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) Übergitterschichten abgeschieden und untersucht.

Parameter	TiAlN	ZrN(B)	ZrN(E)
Prozeßdruck in Pa	1,0	1,0	1,0
Argonfluß in sccm	70	70	70
Stickstofffluß in sccm	5	5	5
Targetabstand in mm	80	80	80
Sputterleistung in W	500	400	500
Substratbiasspannung in V	0	-40	0

Tabelle 3.1: Abscheideparameter der im angewendeten HF-Magnetron-Sputterprozeß hergestellten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) Schichten.

3.2.3 Abschätzungen zur Schichtabscheidung

Die Abscheidung von Übergitterschichten wurde über die Depositionsdauern t_j der jeweiligen Einzellagen gesteuert. Zur Abschätzung der Dicken d_j der Einzellagen sowie der Übergitterperiode Λ wurden die Schichtwachstumsraten W_j von 500 nm dicken TiAlN, ZrN(B)

und ZrN(E) Schichten angewendet (zur Bestimmung von Schichtdicken siehe Abschnitt 4.1). Im folgenden werden solche jeweils einfach aufgebauten Schichten als Einfachschichten bezeichnet. Eine mögliche Abhängigkeit von den Depositionsdauern t_j oder von der Gesamtschichtdicke auf die Schichtwachstumsraten W_j wurde in dieser Abschätzung nicht berücksichtigt. Entsprechend ergeben sich aus den Wachstumsraten W_j der Einfachschichten und den jeweiligen Depositionsdauern t_j Schichtdicken der Einzellen von

$$d_{\text{TiAlN}} = W_{\text{TiAlN}} \cdot t_{\text{TiAlN}}, \quad (3.1)$$

$$d_{\text{ZrN}} = W_{\text{ZrN}} \cdot t_{\text{ZrN}}, \quad (3.2)$$

sowie eine Übergitterperiode von

$$\Lambda = d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN}}. \quad (3.3)$$

In Untersuchungen von TiAlN/ZrN mit unterschiedlichem Λ wurden Schichten unter Anwendung eines konstanten Verhältnisses $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN}}}$ der Depositionsdauern abgeschieden. Gemäß Gleichung (3.1) und (3.2) ergibt sich damit ein konstantes Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ der Einzellen. Variiert wurden in diesen Versuchen die Depositionsdauern t_j . In Abbildung 3.5 ist als Beispiel eine TiAlN/ZrN Übergitterschicht mit $\Lambda = x$ und einem Verhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = 1$ dargestellt (links). Durch Verdopplung der Depositionsdauern t_j erhält man eine TiAlN/ZrN Übergitterschicht mit der Übergitterperiode $\Lambda = 2x$ und dem gleichen Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = 1$ der Einzellen (rechts).

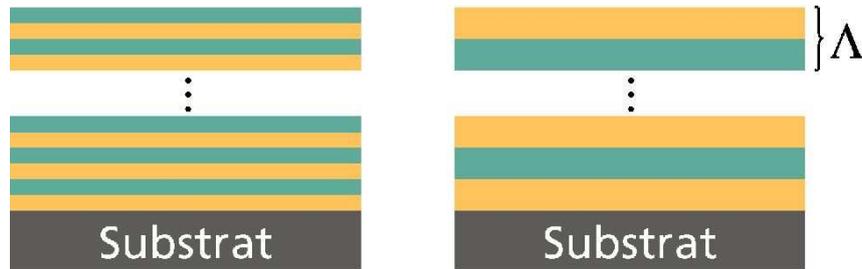


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung für die Variation der Übergitterperiode Λ bei konstantem Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ der Einzellen. TiAlN/ZrN mit $\Lambda = x$ und einem Verhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = 1$ (links). Durch Verdopplung der Depositionsdauern t_j von TiAlN und von ZrN erhält man eine TiAlN/ZrN Schicht mit einer doppelt so großen Übergitterperiode $\Lambda = 2x$ und dem gleichen Verhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = 1$ (rechts).

In Untersuchungen von TiAlN/ZrN mit unterschiedlichen Dickenverhältnissen $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ in den Doppellagen wurden Schichten unter Variation des Verhältnisses der Depositionsdauern $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN}}}$ abgeschieden. Die gesamte Depositionsdauer $t_{\text{TiAlN}} + t_{\text{ZrN}}$ zur Abscheidung einer Doppellage wurde dabei konstant gehalten. In einem Beispiel (siehe Abbildung 3.6) seien die Wachstumsraten von TiAlN und von ZrN gleich groß ($W_{\text{TiAlN}} = W_{\text{ZrN}}$). Mit einem Verhältnis der Depositionsdauern von $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{1}$ erhält man ein Dickenverhältnis von $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{1}$

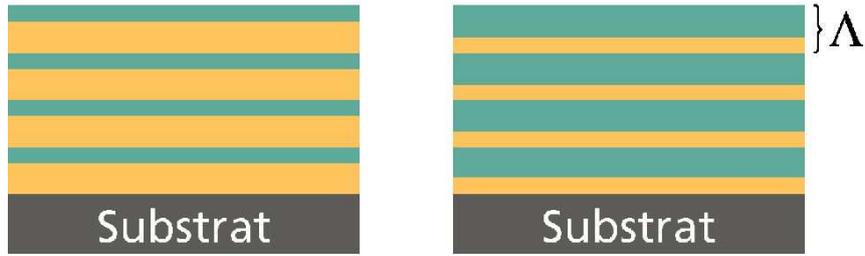


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung für die Variation der Dickenverhältnisse $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ bei konstanter Übergitterperiode Λ . TiAlN/ZrN mit $\Lambda = x$ und einem Verhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{1}$ (links). Durch Halbierung der Abscheidedauer t_{TiAlN} und Verdopplung der Abscheidedauer t_{ZrN} erhält man, unter Annahme gleich großer Wachstumsraten von TiAlN und von ZrN, eine TiAlN/ZrN Übergitterschicht mit der gleichen Übergitterperiode $\Lambda = x$ und einem Verhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{1}{2}$ (rechts).

und eine Übergitterperiode von $\Lambda = x$ (links). Bei einem Verhältnis der Depositionsdauern von $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN}}} = \frac{1}{2}$ wird entsprechend ein Dickenverhältnis von $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{1}{2}$ und die gleiche Übergitterperiode von $\Lambda = x$ in den Schichten erreicht (rechts).

In Untersuchungen von TiAlN/ZrN mit unterschiedlicher Gesamtschichtdicke wurde bei der Abscheidung sowohl die Übergitterperiode Λ als auch das Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ durch Anwendung konstanter Depositionsdauern $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN}}}$ für die jeweiligen Einzellagen konstant gehalten. Die Gesamtschichtdicke wurde über die Anzahl der abgeschiedenen Doppellagen variiert.

Entsprechend den oben beschriebenen Vereinfachungen wurden die Schichtwachstumsraten W_j von TiAlN/ZrN aus denen der Einfachschichten gemäß

$$W_{\text{TiAlN/ZrN}} = \frac{W_{\text{TiAlN}} \cdot t_{\text{TiAlN}} + W_{\text{ZrN}} \cdot t_{\text{ZrN}}}{t_{\text{TiAlN}} + t_{\text{ZrN}}} \quad (3.4)$$

abgeschätzt. Experimentelle Untersuchungen zu Schichtwachstumsraten W_{exp} von TiAlN/ZrN und jeweils entsprechend Gleichung (3.4) abgeschätzte Schichtwachstumsraten W_{abg} sind in Abschnitt 4.2 dargestellt. Die experimentell bestimmten Schichtwachstumsraten W_{exp} von TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Ebenso wurden in Untersuchungen zu Schichteigenstressungen von TiAlN/ZrN experimentell bestimmte Werte $\sigma_{r,\text{exp}}$ mit Schichteigenstressungen, die aus den entsprechenden Einfachschichten gemäß

$$\sigma_{\text{TiAlN/ZrN}} = \frac{\sigma_{\text{TiAlN}} \cdot d_{\text{TiAlN}} + \sigma_{\text{ZrN}} \cdot d_{\text{ZrN}}}{\Lambda} \quad (3.5)$$

abgeschätzt wurden, verglichen (siehe Abschnitt 5.2). Bei dieser Abschätzung, die beispielsweise auch in [45] angewendet wurde, wurde weder ein möglicher Einfluß der Schichtdicke oder der Struktur innerer Grenzflächen noch eine Wechselwirkung der unterschiedlichen Schichtmaterialien berücksichtigt. Die experimentell bestimmten Schichteigenstressungen von TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Experimentell bestimmte Schichtdichten ρ_{exp} von TiAlN/ZrN wurden mit Werten, die aus den entsprechenden Einfachschichten gemäß

$$\rho_{\text{TiAlN/ZrN}} = \frac{\rho_{\text{TiAlN}} \cdot d_{\text{TiAlN}} + \rho_{\text{ZrN}} \cdot d_{\text{ZrN}}}{\Lambda} \quad (3.6)$$

unter Verwendung der gleichen Vereinfachungen wie bei den Schichteigenspannungen abgeschätzt wurden, verglichen. In Tabelle 5.3 sind die experimentell bestimmten Schichtdichten ρ_{exp} zusammengefaßt.

Kapitel 4

Schichtwachstumsraten

Zunächst wird in diesem Kapitel die experimentelle Bestimmung von Schichtdicken d beschrieben (Abschnitt 4.1). Untersuchungen von Schichtwachstumsraten W sind in Abschnitt 4.2 zusammengefaßt. Schichtwachstumsraten W_{exp} von TiAlN/ZrN wurden für unterschiedliche Übergitterperioden Λ (Abschnitt 4.2.1), unterschiedliche Dickenverhältnisse $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ in den Doppellagen (Abschnitt 4.2.2) und unterschiedliche Gesamtschichtdicken (Abschnitt 4.2.3) experimentell bestimmt und jeweils mit den gemäß Gleichung (3.4) abgeschätzten Schichtwachstumsraten W_{abg} verglichen. Die Ergebnisse der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen werden in Abschnitt 4.3 diskutiert.

4.1 Bestimmung der Schichtdicke

Durch teilweise Maskierung des Substrates entsteht während der Beschichtung ein Graben, dessen Höhe profilometrisch vermessen wird und der Schichtdicke d entspricht. Die Messungen der Grabenhöhen wurde mit einem Hommel T8000 Profilometer durchgeführt. Die Substratoberfläche wird dabei mit einer Diamantnadel in x-Richtung abgescannt. Das so erhaltene Höhenprofil wird zur Bestimmung der Schichtdicke angewendet. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.1 anhand des Höhenprofils einer TiAlN/ZrN(E) Schicht dargestellt, aus dem Höhenprofil wurde eine Schichtdicke von ca. 600 nm bestimmt. Bei der Schichtdickenbestimmung sind Substratverwölbungen und Effekte durch das Sputterreinigen, wie das Zerstäuben der nicht maskierten Substratoberfläche, zu berücksichtigen. Häufig wurde eine Verwölbung bereits bei unbeschichteten Substraten beobachtet, die zusätzlich mögliche Verwölbung beschichteter Substrate aufgrund von Schichteigenspannungen war verglichen mit der Ausgangsverwölbung vernachlässigbar klein. Der Abtrag der nicht maskierten Substratoberfläche beim Sputterreinigen war für die in der Arbeit angewendeten Dauer von 15 min für das Vorsputtern im Bereich von 20 nm. Aufgrund dieses Effekts war das Höhenprofil zur Bestimmung der Schichtdicken um etwa 20 nm geringer als die tatsächliche Schichtdicke. Zusätzlich sind bei Beschichtungsverfahren trotz einer insgesamt guten Reproduzierbarkeit von Schichteigenschaften gewisse Schwankungen nicht zu vermeiden. So wurden bei der Bestimmung der Dicke von Schichten, die mit den gleichen Abscheideparametern hergestellt wurden, Unterschiede von bis zu 15 % beobachtet. Insgesamt konnte deshalb die Schichtdicke mit einer Genauigkeit von maximal 15 % angegeben werden. Zusätzlich

zur profilometrischen Schichtdickenbestimmung wurde an einigen Proben die Schichtdicke auch im Rasterelektronenmikroskop (REM) an Bruchkanten bestimmt. Vergleiche von so bestimmten Schichtdicken mit profilometrisch ermittelten Werten zeigten eine gute Übereinstimmung.

Die Schichtwachstumsraten W wurden aus der Messung von Schichtdicke d_{gesamt} und Beschichtungsdauer t bestimmt. Eine direkte Bestimmung der Schichtwachstumsraten im Beschichtungsprozeß, und zwar mit einer Schwingquarzwaage, war aufgrund der wechselweisen Positionierung der Substrate über den jeweiligen Sputtertargets technisch nicht realisierbar. Die Übergitterperiode Λ wurde aus dem Quotienten von gemessener Gesamtschichtdicke d_{gesamt} und Anzahl abgeschiedener Doppellagen n gemäß

$$\Lambda = \frac{d_{\text{gesamt}}}{n} \quad (4.1)$$

experimentell bestimmt. Entsprechend der Genauigkeit bei der Angabe der Schichtdicken muß auch bei der Übergitterperiode Λ eine Toleranz von 15 % berücksichtigt werden.

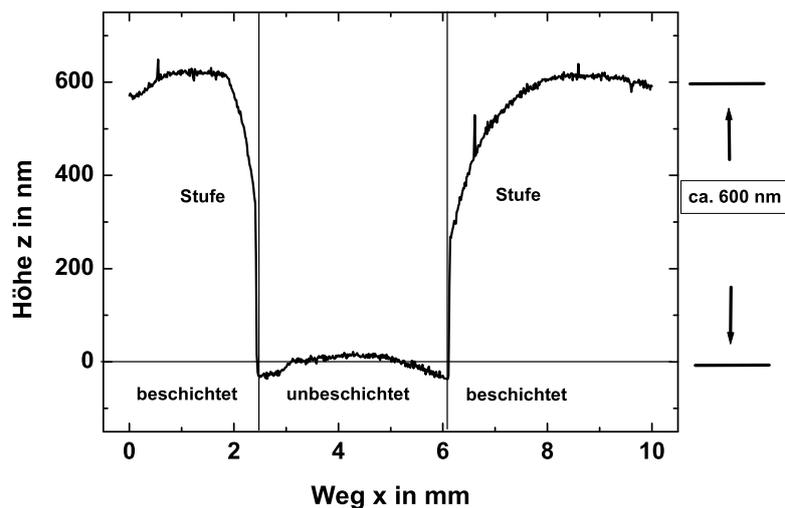


Abbildung 4.1: Oberflächenprofil für eine profilometrische Schichtdickenbestimmung, hier am Beispiel von TiAlN/ZrN(E) (3118.02). In der Mitte ist der unbeschichtete Teil des Substrates, links und rechts der beschichtete. Die Tiefe des Grabens und damit die Schichtdicke lassen sich grafisch bestimmen (in diesem Fall ca. 600 nm).

4.2 Bestimmung der Schichtwachstumsraten

In Vorversuchen wurden die Schichtwachstumsraten W_j der Einfachschichten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) bestimmt. Die experimentell bestimmten Schichtwachstumsraten sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt, die jeweils angewendeten Abscheideparameter sind die in Tabelle 3.1 dargestellten.

Schicht	Schichtwachstumsrate W in nm/min
TiAlN	8,0
ZrN(B)	4,0
ZrN(E)	10,0

Tabelle 4.1: Schichtwachstumsraten W_j der im HF-Magnetron-Sputterprozeß mit den in Tabelle 3.1 zusammengefaßten Abscheideparametern hergestellten Einfachschichten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E).

Erste Versuche zur Abscheidung von TiAlN/ZrN Übergitterschichten wurden so durchgeführt, daß erst mit Positionierung der zu beschichtenden Substrate über der Quelle das jeweilige Sputtertarget gezündet wurde. Die experimentell bestimmten Schichtwachstumsraten zeigten dabei eine geringe Reproduzierbarkeit bei gleichen Abscheideparametern. Als wesentliche Ursache hierfür wurden stark schwankende Sputterraten direkt nach dem Zünden des Plasmas vermutet, die bei kurzen Verweildauern der Substrate über den Quellen (< 150 s) nicht zu vernachlässigen sind. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit wurden in den weiteren Versuchen die Substrate erst nach Zünden des Plasmas über den Sputtertargets positioniert. Eine Plasmabetriebsdauer von 60 s erwies sich dabei als ausreichend, um gut reproduzierbare Schichten zu erhalten. Längere Betriebsdauern vor Positionierung der Substrate über den Targets ergaben keine größere Konstanz der Schichtwachstumsraten, führten jedoch zu einer unnötigen Verlängerung des Beschichtungsprozesses.

4.2.1 Schichtwachstumsraten bei unterschiedlichen Übergitterperioden

Zur Untersuchung der Schichtwachstumsraten bei unterschiedlichen Übergitterperioden wurden TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) unter Anwendung eines konstanten Verhältnisses $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN}}}$ der Depositionsdauern abgeschieden. Gemäß Gleichung (3.1) und (3.2) ergibt sich damit ein konstantes Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ der Einzellen. Variiert wurden in diesen Versuchen die Depositionsdauern t_j und damit die Übergitterperiode Λ .

In Abbildung 4.2 sind die experimentell bestimmten Schichtwachstumsraten W_{exp} von TiAlN/ZrN(B) und die gemäß Gleichung (3.4) abgeschätzten Schichtwachstumsraten W_{abg} für unterschiedliche Übergitterperioden aufgetragen. Zusätzlich sind die jeweiligen Depositionsdauern $t_{\text{TiAlN}} = t_{\text{ZrN(B)}}$ der Einzellen in das Diagramm eingetragen. Die Beschichtungsdauern t für die Einzellen wurde jeweils variiert, wobei ein konstantes Verhältnis der Depositionsdauern $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN(B)}}} = 1$ gewählt wurde. Gemäß Gleichung (3.1) und (3.2) sowie den Schichtwachstumsraten für TiAlN und ZrN(B) (Tabelle 4.1) ergibt sich damit ein Dickenverhältnis von $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{1}$ in den Doppellagen. Für Depositionsdauern $t < 225$ s (entspricht $\Lambda < 50$ nm in Abbildung 4.2) ist eine Zunahme von W_{exp} mit der Depositionsdauer (und damit auch der Übergitterperiode) zu sehen. Die experimentell bestimmten Schichtwachstumsraten W_{exp} sind kleiner als die abgeschätzten Werte W_{abg} . Für Depositionsdauern $t > 225$ s ($\Lambda > 50$ nm) sind W_{exp} näherungsweise unabhängig von der Depositionsdauer

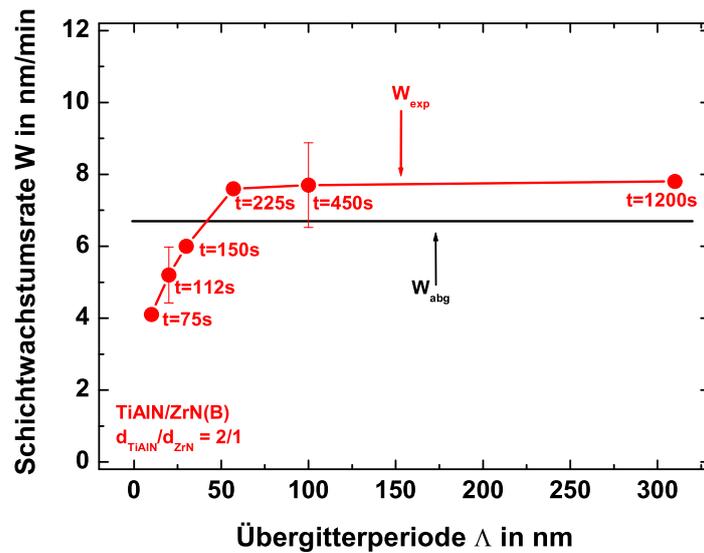


Abbildung 4.2: Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN(B) über experimentell bestimmten Übergitterperioden. Aufgetragen sind experimentell bestimmte Schichtwachstumsraten W_{exp} von TiAlN/ZrN(B) mit einem jeweils konstanten Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{1}$ in den Doppellagen sowie die gemäß Gleichung (3.4) abgeschätzten Schichtwachstumsraten W_{abg} .

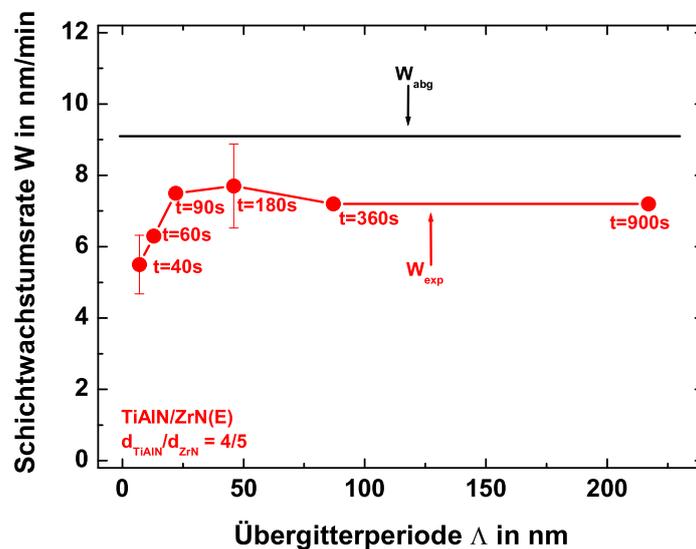


Abbildung 4.3: Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN(E) über experimentell bestimmten Übergitterperioden. Aufgetragen sind experimentell bestimmte Schichtwachstumsraten W_{exp} von TiAlN/ZrN(E) mit einem jeweils konstanten Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{4}{5}$ in den Doppellagen sowie die gemäß Gleichung (3.4) abgeschätzten Schichtwachstumsraten W_{abg} .

und innerhalb der Fehlergrenzen entsprechend W_{abg} .

Analog wurden Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN(E) bestimmt und mit entsprechend Gleichung (3.4) abgeschätzten Schichtwachstumsraten verglichen. Auch in diesen Untersuchungen wurde die Beschichtungsdauer variiert und als Verhältnis der Depositionsdauern in den Doppellagen $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN(E)}}} = 1$ gewählt, so daß sich ein Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{4}{5}$ ergibt. In Abbildung 4.3 sind die Schichtwachstumsraten über der experimentell bestimmten Übergitterperiode aufgetragen. Wie in Abbildung 4.2 sind auch hier die jeweiligen Depositionsdauern $t_{\text{TiAlN}} = t_{\text{ZrN(E)}}$ der Einzellagen in das Diagramm eingetragen. Der Kurvenverlauf ist vergleichbar mit dem in Abbildung 4.2. Jedoch ist hier nur für Depositionsdauern $t < 90$ s ($\Lambda < 30$ nm) eine Zunahme von W_{exp} mit t (und damit auch der Übergitterperiode) zu beobachten. Ab Depositionsdauern von $t > 90$ s (Übergitterperioden > 30 nm) sind die experimentell bestimmten Schichtwachstumsraten näherungsweise unabhängig von der Depositionsdauer, jedoch etwas kleiner als W_{abg} .

4.2.2 Schichtwachstumsraten bei unterschiedlichen Dickenverhältnissen $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ in den Doppellagen

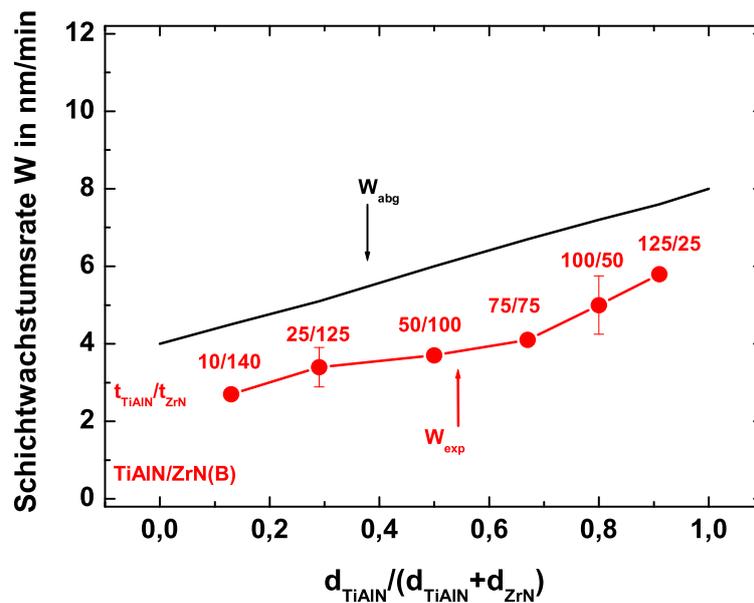


Abbildung 4.4: Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN(B) über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN(B)}}}$ von TiAlN in jeder Doppellage. Aufgetragen sind Schichtwachstumsraten W_{exp} von TiAlN/ZrN(B) mit unterschiedlichem Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN(B)}}}$ in den Doppellagen sowie die gemäß Gleichung (3.4) abgeschätzten Schichtwachstumsraten W_{abg} . Die experimentell bestimmte Übergitterperiode war für die hier untersuchten Schichten im Bereich von 10 ± 3 nm. Zusätzlich sind jeweils die für die Abscheidung der Einzellagen angewendeten Depositionsdauern $t_{\text{TiAlN}}/t_{\text{ZrN(B)}}$ eingetragen.

Zur Untersuchung von Schichtwachstumsraten W bei unterschiedlichen Dickenverhältnissen $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ in den Doppellagen wurden TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) unter Variation des Verhältnisses der Depositionsdauern $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN}}}$ abgeschieden. Die gesamte Depositionsdauer $t_{\text{TiAlN}} + t_{\text{ZrN}}$ zur Abscheidung einer Doppellage wurde dabei konstant gehalten. In Abbildung 4.4 sind W_{exp} und W_{abg} von TiAlN/ZrN(B) über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN(B)}}}$ von TiAlN in jeder Doppellage aufgetragen. Die experimentell bestimmte Übergitterperiode war für die hier untersuchten Schichten im Bereich von $10 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$. Die experimentell bestimmten Schichtwachstumsraten W_{exp} waren unabhängig vom Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN(B)}}}$ in den Doppellagen für diese Übergitterperioden kleiner als W_{abg} . Für eine Übergitterperiode von $\Lambda = 10 \text{ nm}$ ist dies bereits in Abbildung 4.2 für $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{3}$ zu sehen.

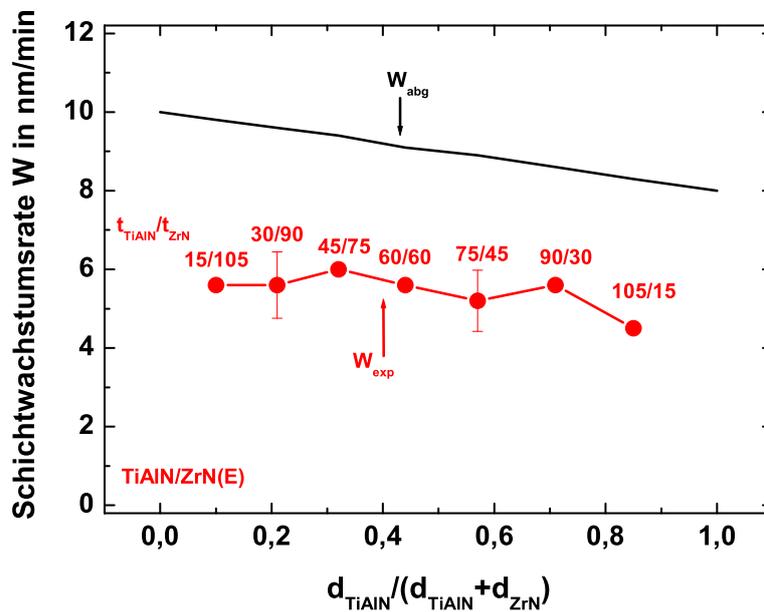


Abbildung 4.5: Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN(E) über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN(E)}}}$ von TiAlN in jeder Doppellage. Aufgetragen sind Schichtwachstumsraten W_{exp} von TiAlN/ZrN(E) mit unterschiedlichem Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN(E)}}}$ in den Doppellagen sowie die gemäß Gleichung (3.4) abgeschätzten Schichtwachstumsraten W_{abg} . Die experimentell bestimmte Übergitterperiode war für die hier untersuchten Schichten im Bereich von $10 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$. Zusätzlich sind jeweils die für die Abscheidung der Einzellagen angewendeten Depositionsdauern $t_{\text{TiAlN}}/t_{\text{ZrN(E)}}$ eingetragen.

Analog wurden Untersuchungen zu Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN(E) durchgeführt. Diese sind in Abbildung 4.5 über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN(E)}}}$ von TiAlN in jeder Doppellage aufgetragen. Auch hier war die experimentell bestimmte Übergitterperiode für die untersuchten Schichten im Bereich von $10 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ und die Wachstumsraten W_{exp} waren unabhängig vom Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN(E)}}}$ in den Doppellagen für diese Übergitterperioden kleiner als die aus den Einzelschichten abgeschätzten Schichtwachstumsraten W_{abg} .

4.2.3 Schichtwachstumsraten bei unterschiedlichen Gesamtschichtdicken

Zur Untersuchung des Einflusses der gesamten Beschichtungsdauer auf die Schichtwachstumsraten wurden TiAlN/ZrN(B) Übergitterschichten mit jeweils konstanter Beschichtungsdauer $t = 75$ s für die Einzellagen und damit einem konstantem Dickenverhältnis in den Doppellagen, jedoch variiertes Anzahl der Doppellagen abgeschieden. Damit wurde einzig die Gesamtschichtdicke bei konstanter Übergitterperiode und konstanten Dickenverhältnissen in den Doppellagen verändert. In Abbildung 4.6 sind die experimentell bestimmten Schichtwachstumsraten W_{exp} und die gemäß Gleichung (3.4) abgeschätzten Schichtwachstumsraten W_{abg} über der Anzahl der Doppellagen und damit der Gesamtschichtdicke aufgetragen. Ein Einfluß der Anzahl der Doppellagen und damit der Gesamtschichtdicke auf die Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN(B) wurde nicht festgestellt.

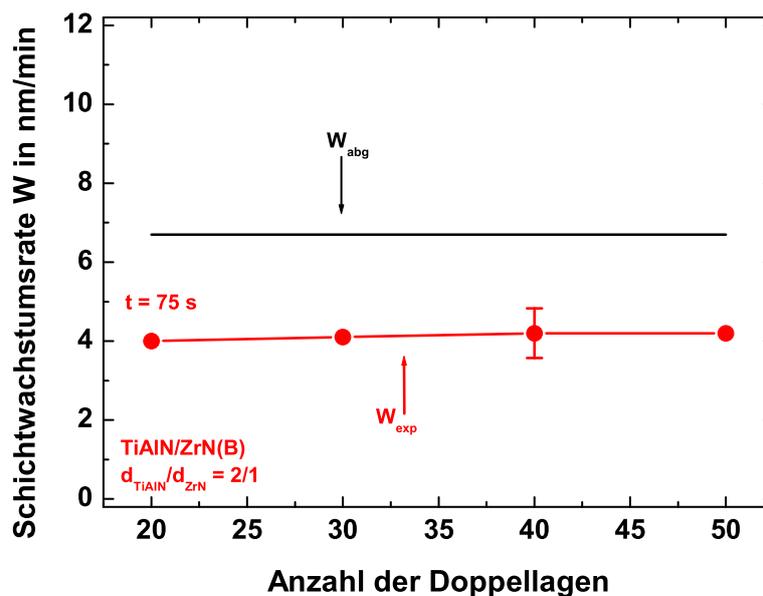


Abbildung 4.6: Schichtwachstumsraten in Abhängigkeit von der Anzahl der Doppellagen und damit von der Gesamtschichtdicke von TiAlN/ZrN(B). Aufgetragen sind experimentell bestimmte Schichtwachstumsraten W_{exp} von TiAlN/ZrN(B), abgeschieden mit jeweils konstanten Depositionsdauern $t = 75$ s und damit mit einem konstanten Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{1}$ in den Doppellagen, sowie die gemäß Gleichung (3.4) abgeschätzten Schichtwachstumsraten W_{abg} . Variiert wurde die Anzahl der Doppellagen und damit die Gesamtschichtdicke.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Die jeweils unterschiedlich gewählten Parameter (vgl. Tabelle 3.1) bei der Abscheidung von ZrN(B) und ZrN(E) für die angewendete Sputterleistung (400 W bzw. 500 W) und für die angewendete Substratbiasspannung (-40 V bzw. 0 V) sind die Ursache für deren unterschiedliche Schichtwachstumsraten. So wurde für ZrN(B) mit 4 nm/min eine deutlich geringere Schichtwachstumsrate als für ZrN(E) mit 10 nm/min bestimmt (vgl. Tabelle 4.1). Welche der beiden Größen einen stärkeren Einfluß auf die Schichtwachstumsraten hat, konnte nicht direkt angegeben werden. Deshalb wurde zusätzlich ZrN mit einer Sputterleistung von 400 W und einer Substratbiasspannung von 0 V abgeschieden. Bei so abgeschiedenen Schichten wurden Schichtwachstumsraten von 8 nm/min bestimmt, die 4/5 der Schichtwachstumsrate von ZrN(E) betragen. Zwischen der Schichtwachstumsrate und der Sputterleistung besteht hier, bei sonst konstanten Abscheideparametern, demzufolge ein linearer Zusammenhang. Die wesentliche Ursache für die unterschiedlichen Schichtwachstumsraten von ZrN(B) und ZrN(E) ist folglich die Anwendung einer Substratbiasspannung. Bei Anwendung einer Substratbiasspannung werden durch den Beschuß der aufwachsenden Schicht mit Ionen bereits adsorbierte Teilchen wieder zerstäubt. Dies hat eine Verringerung der effektiv adsorbierten Teilchen zur Folge und damit eine geringere Schichtwachstumsrate [46]. Weiterhin werden biasgesputterte Schichten kompakter und damit mit einer höheren Dichte ρ abgeschieden (siehe hierzu Abschnitt 5.2.4). Ein zusätzlicher Effekt bei Anwendung einer Substratbiasspannung ist eine Erhöhung der Oberflächendiffusionskonstante der adsorbierten Teilchen. Durch die erhöhte Oberflächenbeweglichkeit werden Schichten mit glatteren Oberflächen abgeschieden [47] (siehe hierzu Abschnitt 8.2).

In den Untersuchungen zu Schichtwachstumsraten W von TiAlN/ZrN zeigte sich für kurze Depositionsdauern t ein Einfluß der Depositionsdauern auf W . Bei TiAlN/ZrN(B) für $t < 225$ s (vgl. Abbildung 4.2), bei TiAlN/ZrN(E) für $t < 90$ s (vgl. Abbildung 4.3). Eine mögliche Ursache für diesen Einfluß, und zwar unkonstante Sputterraten kurz nach Zünden des Plasmas, konnte dadurch ausgeschlossen werden, daß die Substrate erst 60 s nach Zünden des Plasmas über den Sputtertargets positioniert wurden (vgl. Abschnitt 4.2). Da während der Beschichtung sowohl Sputterleistung und Substratbiasspannung als auch die Einstellung der Matchbox zur Anpassung der Impedanz konstant waren, wird von konstanten Sputterraten und von einer konstanten Rate am Substrat ankommender Teilchen ausgegangen. Als entscheidende Ursache für den beobachteten Einfluß wird der Zeitraum für die Keimbildungs- und -vereinigungsphase angesehen. Diese nimmt bei den hier betrachteten kurzen Depositionsdauern einen verhältnismäßig langen Zeitraum ein. Während dieser Anfangsphase des Schichtwachstums sind die Desorptionsraten bereits adsorbierter Teilchen besonders hoch. Erst nach der Keimbildungs- und -vereinigungsphase beginnt ein konstantes Schichtwachstum [46]. Für Depositionsdauern $t > 225$ s bei TiAlN/ZrN(B) und $t > 90$ s bei TiAlN/ZrN(E) sind die experimentell bestimmten Schichtwachstumsraten W_{exp} näherungsweise unabhängig von den Depositionsdauern.

Mögliche weitere Ursachen für den beobachteten Einfluß der Depositionsdauern auf die Schichtwachstumsraten sind beispielsweise Veränderungen der Oberflächentemperatur des Substrats oder Veränderungen des Substratpotentials während der Beschichtung. Diese Größen sind im wesentlichen von der gesamten Schichtdicke bzw. der gesamten Beschichtungsdauer abhängig. Die in Abbildung 4.6 dargestellten Ergebnisse zeigen bei einer Depositions-

dauer von 75 s eine Konstanz der Schichtwachstumsraten über der Schichtdicke bzw. der Beschichtungsdauer. Mögliche Veränderungen von Temperatur und Potential des Substrats während der Beschichtung haben offenbar keinen signifikanten Einfluß auf die Schichtwachstumsraten und sind somit von vernachlässigbarer Bedeutung für den in den Abbildungen 4.2 und 4.3 dargestellten Verlauf.

Die Untersuchungen zu W_{exp} zeigten außerdem, daß die Keimbildungsphase und Keimvereinigungsphase von TiAlN/ZrN(E) bedeutend schneller abgeschlossen ist (für $t > 90$ s konstante Schichtwachstumsraten) als von TiAlN/ZrN(B). In [46] wird beschrieben, daß mit steigenden Substrattemperaturen die Keimbildungsrate abnimmt. Entsprechend führt auch die höhere Energie und Beweglichkeit der Teilchen bei biasgesputterten Schichten zu einer Verringerung der Keimbildungsrate. Deshalb sind bei TiAlN/ZrN(B) erst für $t > 225$ s konstante Schichtwachstumsraten zu beobachten. Wie die Abbildungen 4.2, 4.3 und 4.6 belegen, haben zwar die Depositionsdauern für die Einzellagen, nicht jedoch die gesamte Beschichtungsdauer auf Schichtwachstumsraten W_{exp} von TiAlN/ZrN Einfluß.

Aus Abbildung 4.4 und 4.5 wurden die Unterschiede zwischen experimentell bestimmten und den abgeschätzten Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN für $\Lambda = 10$ nm verglichen. Hierbei zeigte sich, daß W_{exp} bei TiAlN/ZrN(B) um etwa 2 nm/min, bei TiAlN/ZrN(E) hingegen um 4 nm/min geringer als W_{abg} waren. Anhand des beobachteten Einflusses der Depositionsdauern auf Schichtwachstumsraten (vgl. Abbildungen 4.2 und 4.3) sind für die hier angewendeten Depositionsdauern zwar geringere Werte zu erwarten, es wird aus diesen Untersuchungen jedoch nicht klar, warum die beobachteten Unterschiede zwischen W_{exp} und W_{abg} bei TiAlN/ZrN(B) bedeutend geringer als bei TiAlN/ZrN(E) sind. Vergleicht man in den Abbildungen 4.2 und 4.3 jeweils bei den näherungsweise von den Depositionsdauern unabhängigen Wachstumsraten bei $\Lambda > 100$ nm W_{exp} mit W_{abg} , so zeigt sich bei TiAlN/ZrN(B), daß W_{exp} hier sogar um 1 nm/min größer als W_{abg} ist. Bei TiAlN/ZrN(E) hingegen ist W_{exp} auch hier geringer als W_{abg} , und zwar um 2 nm/min. Offenbar besteht ein unterschiedliches Verhalten im Schichtwachstum von TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E), das sowohl die Schichtwachstumsraten, als auch weitere Schichteigenschaften wie beispielsweise die Schichteigenspannungen oder die Schichtmikrostruktur beeinflussen kann. Möglich wäre, daß die effektive Materialdeposition verglichen mit den jeweiligen Einfachschichten bei TiAlN/ZrN(E) geringer als bei TiAlN/ZrN(B) ist. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß im Vergleich zu den Einfachschichten die jeweiligen Lagen bei TiAlN/ZrN(E) insgesamt kompakter aufwachsen als bei TiAlN/ZrN(B). Zur Aufklärung wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, und zwar zu Schichteigenspannungen und zur Schichtdichte (Abschnitt 5.2) sowie zur Schichtmikrostruktur mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (Abschnitt 6.1).

Kapitel 5

Schichteigenspannungen

Ein Schwerpunkt der Arbeit war die experimentelle Bestimmung von Schichteigenspannungen σ_r von TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E). In Abschnitt 5.1 werden theoretische Grundlagen zur Bestimmung von Schichteigenspannungen beschrieben. Die experimentellen Untersuchungen der Schichteigenspannungen von TiAlN/ZrN im Zustand direkt nach dem Beschichtungsprozeß bei Raumtemperatur sind in Abschnitt 5.2 zusammengefaßt. Es wurden Untersuchungen der Schichteigenspannungen bei unterschiedlichen Übergitterperioden Λ (Abschnitt 5.2.1), bei unterschiedlichen Dickenverhältnissen $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ in den Doppellagen (Abschnitt 5.2.2) sowie bei unterschiedlichen Gesamtschichtdicken (Abschnitt 5.2.3) durchgeführt. Untersuchungen zur Schichtdicke ρ sind in Abschnitt 5.2.4 zusammengefaßt. Untersuchungen zu thermisch induzierten Eigenspannungen und zu Veränderungen der Schichteigenspannungen nach Auslagern bei hohen Temperaturen sind in Abschnitt 5.3 dargestellt. Bis in den Temperaturbereich von 400 °C wurden unter inerten Bedingungen die Schichteigenspannungen σ_r bei verschiedenen Temperaturen T_M bestimmt (Abschnitt 5.3.1). In Untersuchungen zu Veränderungen der Schichteigenspannungen bei Temperaturen bis zu 700 °C wurden Auslagerungsversuche unter inerten Bedingungen mit anschließender Messung der Schichteigenspannung $\sigma_r(\text{RT})$ bei Raumtemperatur durchgeführt (Abschnitt 5.3.2). Die Ergebnisse dieses Kapitels werden gemeinsam mit den Ergebnissen aus Kapitel 6 in Abschnitt 6.3 diskutiert.

5.1 Grundlagen zur Bestimmung der Schichteigenspannung

Die in einer Schicht wirkende Spannung σ setzt sich aus der durch eine äußere Belastung erzeugte Spannung σ_{ext} und der im Schichtmaterial wirkenden Eigenspannung σ_r zusammen:

$$\sigma = \sigma_{\text{ext}} + \sigma_r. \quad (5.1)$$

Die im Schichtmaterial wirkenden Eigenspannungen σ_r können in zwei Anteile entsprechend unterschiedlicher Ursachen zerlegt werden [48, 49]. Es gilt:

$$\sigma_r(T) = \sigma_i + \sigma_{\text{th}}(T). \quad (5.2)$$

Intrinsische Eigenstressungen σ_i werden während des Schichtwachstums erzeugt und können deshalb durch Abscheideparameter beeinflusst werden (siehe Abschnitt 5.1.1). Thermisch induzierte Eigenstressungen σ_{th} entstehen aufgrund verschiedener thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Substrat- und Schichtmaterial. Vor allem bei Einsatz von Schichten in einem großen Temperaturbereich kommt den thermisch induzierten Eigenstressungen eine wichtige Bedeutung zu (Abschnitt 5.1.2).

Schichteigenstressungen werden entweder:

- Über die Verwölbung beschichteter Substrate oder
- über die Bestimmung der Gitterparameter anhand von Röntgenbeugungsanalysen

gemessen. Die Methode der Substratverwölbung ist im wesentlichen eine Kraftmessung, mit der die gesamte Schichteigenstressung bestimmt werden kann, ohne verschiedene Anteile der Schichteigenstressungen wie intrinsische oder thermisch induzierte zu unterscheiden. Die Röntgenbeugungsmethode ist eine Messung von Gitterdehnungen, über die dann die Eigenstressungen berechnet werden. Da reaktiv gesputterte Schichten häufig röntgenamorph bzw. nanokristallin sind, ist die Bestimmung von σ_r mit der Röntgenbeugungsmethode sehr schwierig oder gar nicht möglich. Die Schichteigenstressungen wurden in dieser Arbeit deshalb mit der Verwölbungsmethode bestimmt, auf die im folgenden näher eingegangen wird.

Für die experimentellen Untersuchungen bezüglich σ_r wurden Schichten auf optisch polierten Quarzglasscheiben (Durchmesser 22 mm, Dicke 1,25 mm) abgeschieden (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die Ebenheit unbeschichteter Substrate sowie die Durchbiegung beschichteter Substrate wurden interferometrisch gemessen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Aus der Änderung der Durchbiegung kann die Schichteigenstressung σ_r für ein streifenförmiges Substrat (Cantilever) nach folgender Formel abgeschätzt werden [50], wobei der Index st für Substrat und der Index c für Schicht (Coating) steht:

$$\sigma_r(T) = \frac{E_{st} \cdot d_{st}(d_{st} + d_c)}{6(1 - \nu_{st}) \cdot d_c \cdot R}, \quad (5.3)$$

mit

E_{st} : Elastizitätsmodul des Substrates,

d_{st} : Substratdicke,

ν_{st} : Poissonzahl des Substrates,

d_c : Schichtdicke,

R : Radius der durch die Schichteigenstressung erzeugten Durchbiegung.

Da die maximale Schichtdicke der hier untersuchten Schichten mit $d_c \approx 1 \mu\text{m}$ viel kleiner als die Substratdicke mit $d_{st} = 1,25 \text{ mm}$ war, kann Gleichung (5.3) zu

$$\sigma_r(T) = \frac{E_{st} \cdot d_{st}^2}{6(1 - \nu_{st}) \cdot d_c \cdot R} \quad (5.4)$$

vereinfacht werden.

Der relative Fehler bei Anwendung von Gleichung (5.4) beträgt unter diesen Voraussetzungen lediglich $\frac{d_c}{d_{st}} < 5 \cdot 10^{-4}$. Gleichung (5.4) ist die so genannte Stoney-Formel, die häufig

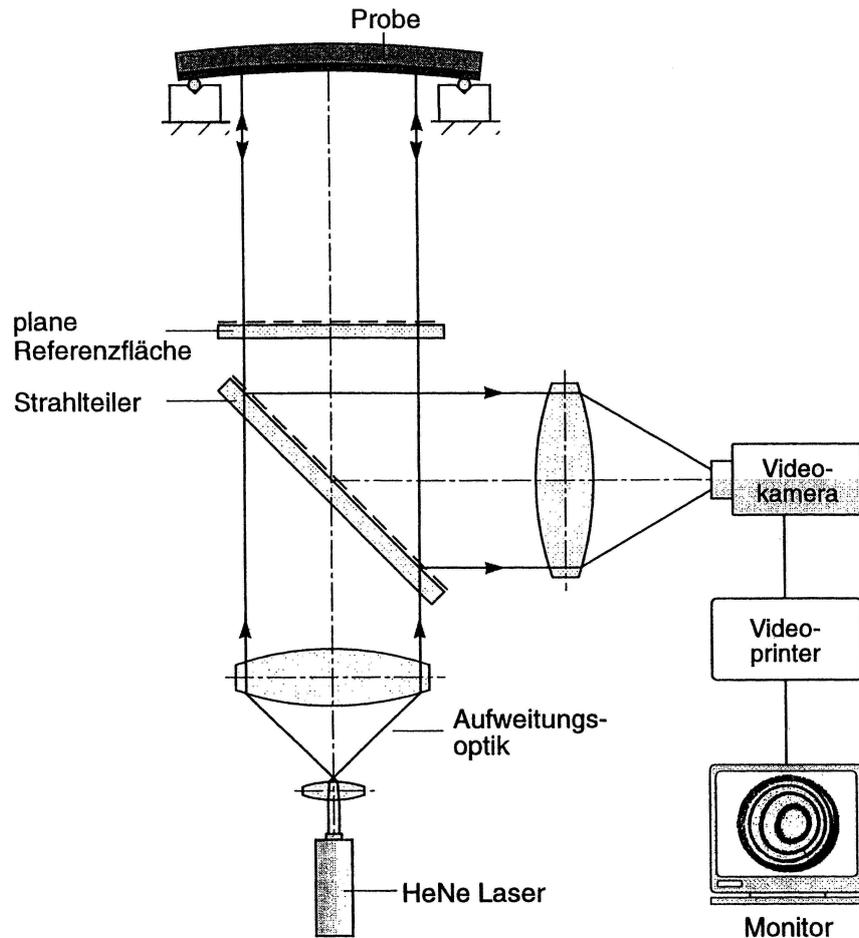


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des zur Messung des Verwölbungsradius von unbeschichteten und beschichteten Substraten verwendeten Fizeau-Interferometers.

zur Schichtspannungsberechnung bei Durchbiegung benutzt wird. Sie wurde 1909 von Stoney hergeleitet [51]. Gleichung (5.3) bzw. Gleichung (5.4) sind nach [50,52] unter folgenden Voraussetzungen gültig und können bei Erfüllung dieser Voraussetzungen auch für die in dieser Arbeit eingesetzten scheibenförmigen Substrate angewendet werden:

- Das Substrat kann sich während der Beschichtung durchbiegen,
- der Radius R der Substratverwölbung ist viel größer als die Substratdicke,
- die Elastizitätsmoduli von Substrat- und Schichtmaterial sind näherungsweise gleich.

Die erste Voraussetzung ist durch die Art der benutzten Probenhalterung gegeben. Die zweite Voraussetzung wird bei Verwendung der oben beschriebenen Quarzglassubstrate erfüllt. Die dritte Voraussetzung wird zwar im Allgemeinen nicht erfüllt, jedoch ist der dabei zu berücksichtigende relative Fehler aufgrund des großen Unterschiedes zwischen Schichtdicke und Substratdicke vernachlässigbar klein, er beträgt weniger als 1 % [53].

Als mit einer Ungenauigkeit behaftete Größen bei der Bestimmung der Schichteigen Spannungen gemäß Gleichung (5.4) sind im wesentlichen die Schichtdicke d_c und die Verwölbung

R zu nennen. Die Substratdicke und die Materialeigenschaften des Substrats seien hinreichend exakt bekannt. Die Schichtdicke d_c läßt sich mit der angewendeten profilometrischen Bestimmung mit einer Genauigkeit von 15 % angeben (vgl. Abschnitt 4.1). Bei der Bestimmung der Substratverwölbung R aufgrund von Schichteigenstressungen muß sowohl die Verwölbung vor als auch nach der Beschichtung gemessen werden. Die mit dem angewendeten Fizeau-Interferometer aufgenommenen Interferenzbilder lassen sich mit etwa 5 % Genauigkeit graphisch auswerten. Damit ist der Verwölbungsradius aufgrund Schichteigenstressungen innerhalb einer Toleranz von 10 % exakt. Maximal läßt sich die Schichteigenstressung σ_r mit dieser Methode auf 25 % genau angeben.

5.1.1 Intrinsische Schichteigenstressungen

Intrinsische Eigenstressungen σ_i entstehen beim Wachstum von Schichten. In [54] werden zur Beschreibung von σ_i zwei Schichtdickenbereiche betrachtet, dünne Schichten und dicke, kompakte Schichten. Bei dicken, kompakten Schichten sind intrinsische Schichteigenstressungen über größere Bereiche (mehrere Körner) nahezu homogen, gemäß der in [55] beschriebenen Definition handelt es sich dabei um Eigenstressungen I. Art.

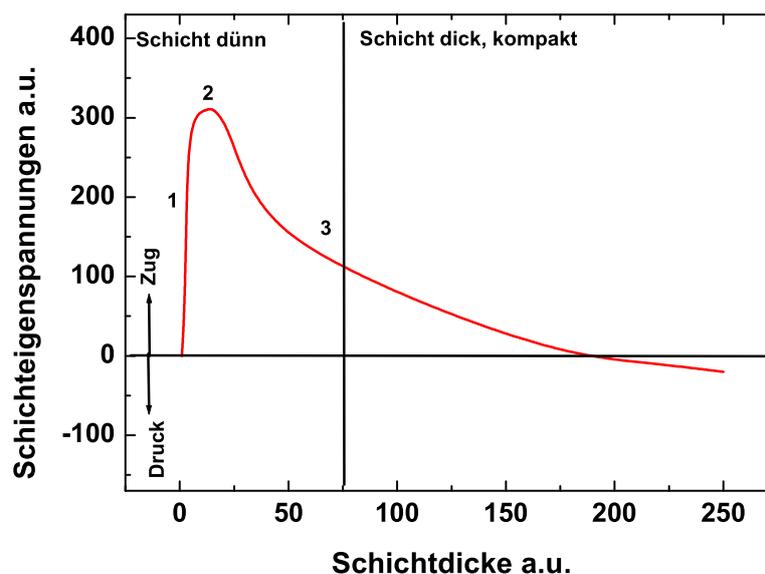


Abbildung 5.2: Schematischer Verlauf der Schichteigenstressungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke (nach [56]). Im linken Teil der Abbildung (dünne Schichten) ist ein starker Einfluß der Schichtdicke auf die Schichteigenstressungen zu sehen. Im rechten Teil (dicke, kompakte Schichten) nähert sich die Schichteigenstressung einem von der Schichtdicke unabhängigen Wert an. Eine schematische Darstellung von Substrat und Schicht in den Bereichen 1, 2 und 3 ist in Abbildung 5.3 zu sehen.

In Abbildung 5.2 ist der Verlauf intrinsischer Schichteigenstressungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke schematisch dargestellt. Nach Bildung einzelner, voneinander unabhängiger

ger Keime (Bereich 1 in Abbildung 5.2) werden diese mit zunehmender Beschichtungsdauer größer und ziehen sich gegenseitig an. Die aufwachsende Schicht gerät unter Zug (Bereich 2 in Abbildung 5.2). Im Verlauf des weiteren Schichtwachstums bildet sich eine kompakte Schicht aus, deren intrinsische Schichteigenstressungen von den angewendeten Abscheidparametern bestimmt wird und näherungsweise unabhängig von der Schichtdicke ist (Bereich 3 in Abbildung 5.2). Eine anschauliche Darstellung von Substrat und aufwachsender Schicht für diese drei Bereiche ist in Abbildung 5.3 zu sehen.

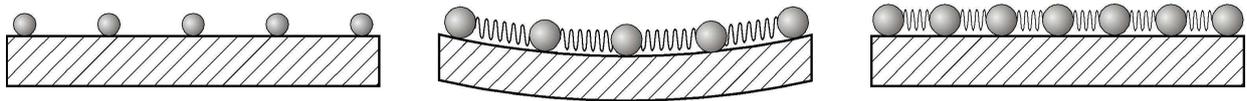


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung für den Aufbau von intrinsischen Zugeigenstressungen bei dünnen Schichtlagen. Bereich 1: Einzelne, voneinander unabhängige Keime entstehen auf dem Substrat (links). Bereich 2: Zusammenwachsen der größer werdenden Keime (Koaleszenz), die Schicht gerät unter Zug (Mitte). Bereich 3: Ausbildung kompakter Schichtlagen, die intrinsischen Schichteigenstressungen nähern sich einem konstanten, von den Abscheidebedingungen abhängigen Wert an (rechts).

Sowohl Größe der Schichteigenstressungen als auch der Bereich der Schichtdicken, in dem der typische Kurvenverlauf aus Abbildung 5.2 zu beobachten ist, hängen von den angewendeten Abscheidparametern und den Schicht- und Substratmaterialien ab. Experimentelle Untersuchungen hierzu wurden bei der Abscheidung metallischer Schichten unter ultrahochvakuum Bedingungen (UHV) durchgeführt. Die maximale Zugeigenstressung (Bereich 2 in Abbildung 5.2) wurde in [57] für Silber bei einer Schichtdicke von 30 nm, für Kupfer bei 20 nm und für Gold bei 25 nm bestimmt. In [58] wurden für Silber 30 nm und für Kupfer 15 nm gemessen. In Untersuchungen an Chrom wurden 50 nm [59], an Aluminium 25 nm [56] bestimmt. Untersuchungen hierzu an reaktiv gesputterten Schichten sind nicht bekannt.

Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten TiAlN/ZrN Übergitterschichten waren die Gesamtschichtdicken im Bereich von 500 nm und mehr. Für Übergitterperioden $\Lambda < 50$ nm waren die Dicken der Einzellagen in einem Bereich, in dem für die oben beschriebenen metallischen Schichten Bereich 2 des in Abbildung 5.2 dargestellten Kurvenverlaufs beobachtet wird. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß σ_i von TiAlN/ZrN für unterschiedliche Übergitterperioden auch bei konstanten Abscheidparametern unterschiedlich groß sind.

Entscheidenden Einfluß auf die Größe intrinsischer Schichteigenstressungen σ_i haben die angewendeten Abscheidparameter. Abhängig von Abscheidparametern können intrinsische Zug- oder Druckeigenstressungen in den Schichten aufgebaut werden [60]. Entsprechend verschiebt sich die in Abbildung 5.2 dargestellte schematische Kurve nach oben (Richtung Zug) oder nach unten (Richtung Druck). Zur Steuerung von σ_i wurde in der Arbeit der Abscheidparameter Substratbiasspannung U_{Bias} variiert (vgl. die Abscheidparameter von ZrN(B) und ZrN(E) in Tabelle 3.1).

Zusätzlich zu den von Abscheidparametern und den Dicken der Einzellagen abhängigen intrinsischen Schichteigenstressungen treten bei mehrlagigen Schichten Eigenstressungen im Bereich innerer Grenzflächen auf [48, 61]. Diese können, über die gesamte Schicht summiert,

einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an den gesamten Schichteigenspannungen σ_r haben. Bei Existenz kohärenter Phasengrenzen können aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten der jeweiligen Materialien Dehnungen im Kristallgitter entstehen, die zu grenzflächenbedingten Schichteigenspannungen führen. Untersuchungen hierzu sind beispielsweise in [62, 63, 64] bei epitaktischem Wachstum metallischer Schichten beschrieben.

Eine weitere mögliche Einflußgröße auf intrinsische Schichteigenspannungen σ_i ist das Gefüge im Bereich innerer Grenzflächen. Bei besonders glatten Grenzflächen entspricht die Schichtoberfläche der Substratoberfläche, bei rauhen Grenzflächen ist effektiv eine vergrößerte Oberfläche vorhanden, die lokal unterschiedlich geneigt ist. Rauigkeit und Größe der Oberfläche können Vorgänge bei der Keimbildung beeinflussen und entsprechend die Ausbildung von σ_i .

5.1.2 Thermisch induzierte Schichteigenspannungen

Für thermisch induzierte Schichteigenspannungen $\sigma_{th}(T)$ gilt folgende Beziehung:

$$\sigma_{th}(T) = \int_{T_M}^{T_B} E_c(T) \cdot (\alpha_c(T) - \alpha_{st}(T)) dT, \quad (5.5)$$

mit

- E_c : Elastizitätsmodul des Schichtmaterials,
- α_c : Wärmeausdehnungskoeffizient der Schicht,
- α_{st} : Wärmeausdehnungskoeffizient der Substrates,
- T_B : Beschichtungstemperatur,
- T_M : Meß- bzw. Einsatztemperatur.

Für Temperaturbereiche, in denen sich der Elastizitätsmodul und die Wärmeausdehnungskoeffizienten wenig ändern, kann man Gleichung (5.5) durch

$$\sigma_{th}(T) = E_c(T) \cdot (\alpha_c - \alpha_{st})(T_B - T_M) \quad (5.6)$$

nähern.

Die thermisch induzierten Schichteigenspannungen $\sigma_{th}(T)$ hängen demnach von der Differenz zwischen Beschichtungs- und Einsatztemperatur, vom Elastizitätsmodul E_c der Schichten und von den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_c und α_{st} des Schichtmaterials und Substratmaterials ab. Abhängig vom Vorzeichen der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann sich in den Schichten thermisch Zug oder Druck aufbauen (siehe Abbildung 5.4). Bedingt durch die Vielfalt an Beschichtungsverfahren und Prozeßführungen mit daraus resultierenden stark unterschiedlichen Gefügestrukturen sind im Fall von dünnen Schichten, Stoffeigenschaften wie der Elastizitätsmodul E_c oder der thermische Ausdehnungskoeffizient α_c keine konstanten Größen (vgl. hierzu die in [65] zusammengestellten Daten). Deshalb können die häufig nur für kompakte Materialien bekannten Werte nicht zu einer exakten Vorhersage von $\sigma_{th}(T)$ angewendet werden. E und α sind in Tabelle 5.1 für die Substratmaterialien Quarzglas, Silicium und Stahl sowie für TiAlN und ZrN zusammengefaßt.

In Abbildung 5.4 sind die gemäß Gleichung (5.6) und den in Tabelle 5.1 dargestellten Werten thermisch induzierte Schichteigenspannungen von ZrN auf den Substratmaterialien

Material	thermischer Ausdehnungskoeffizient α in 10^{-6}K^{-1}	Elastizitätsmodul E in MPa
Quarzglas	0.56 [66]	72000 [66]
Silicium	2.53 bei 25 °C [67]	10000 [68]
Stahl VA 1.4305	17.0 zwischen 0 und 300 °C [69]	186000 bei 200 °C [69]
TiAlN	2.4 [11], 7,6 [25]	356000 [11], 390000 [25]
ZrN	6,0 [70], 7.3 [16], 7,9 [71]	400000 [72], 510000 [16]

Tabelle 5.1: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α und Elastizitätsmodul E der eingesetzten Substratmaterialien sowie von TiAlN und ZrN.

Quarzglas, Silicium und Stahl aufgetragen. Als Beschichtungstemperatur T_B wurde 150 °C angenommen (vgl. die Untersuchungen in [11]). Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu einer Einsatztemperatur von 700 °C und mehr können, wie in Abbildung 5.4 zu sehen, hohe thermisch induzierte Schichteigenspannungen σ_{th} auftreten. Bei den als Materialien für Formwerkzeuge eingesetzten Silicium und Quarzglas wird Druck induziert.

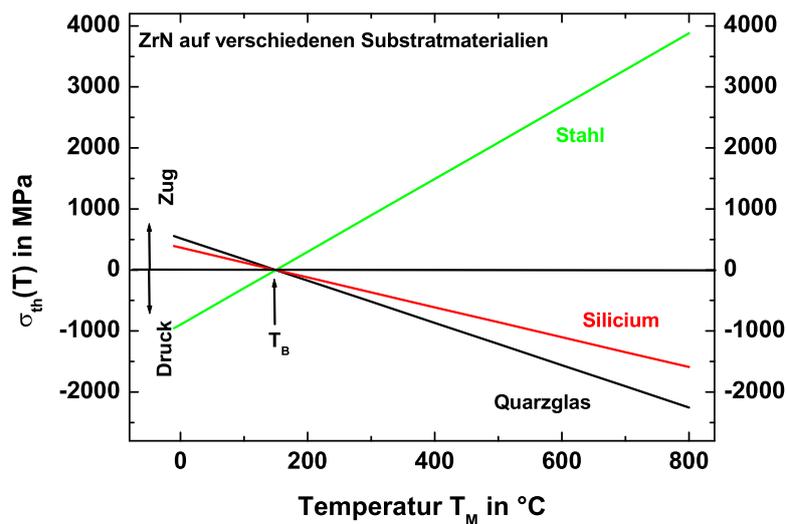


Abbildung 5.4: Berechnete thermisch induzierte Schichteigenspannungen $\sigma_{th}(T)$ für ZrN auf Substratmaterialien mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{st} aufgetragen über der Meßtemperatur T_M . Zur Berechnung wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefaßten Werte angewendet, für ZrN diejenigen aus [16], als Beschichtungstemperatur $T_B = 150$ °C.

Eine Berechnung von α und E ist in [11] für eine im HF-Magnetron-Sputterprozeß abgeschiedene TiAlN-Schicht dargestellt. Bei Verwendung zweier unterschiedlicher Substratmaterialien bei der Schichtabscheidung und Bestimmung der $\sigma_r(T)$ -T-Kurven ist es möglich, die Beschichtungstemperatur T_M , die intrinsische Schichteigenspannung σ_i , den Elastizitätsmodul der Schicht E_c und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht α_c zu

bestimmen. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich auf unterschiedlichen Substratmaterialien näherungsweise die gleichen intrinsischen Schichteigenspannungen einstellen. Nach Gleichung (5.2) und Gleichung (5.6) sind die Schichteigenspannungen auf zwei verschiedenen Substratmaterialien unter dieser Voraussetzung gleich groß, wenn $\sigma_{\text{th}}(T)$ identisch Null ist. Das gilt bei $T_B = T_M$, wenn die Meßtemperatur genau der Beschichtungstemperatur entspricht. Die entsprechende Schichteigenspannung σ_r ist dann die intrinsische Schichteigenspannung σ_i . Zur Berechnung von E_c und α_c kann folgendes Gleichungssystem aufgestellt werden [11]:

$$\Delta\sigma_{\text{th1}} = E_c(\alpha_c - \alpha_{s1})\Delta T_1, \quad (5.7)$$

$$\Delta\sigma_{\text{th2}} = E_c(\alpha_c - \alpha_{s2})\Delta T_2. \quad (5.8)$$

Dabei sind $\Delta\sigma_{\text{th1,2}}$ und $\Delta T_{1,2}$ die für das Substratmaterial 1 bzw. 2 entsprechenden Meßwerte und $\alpha_{s1,2}$ die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Substrate.

5.2 Schichteigenspannungen direkt nach der Beschichtung

In Vorversuchen wurden die Schichteigenspannungen σ_r der Einfachschichten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) bestimmt, wobei die Schichtdicken jeweils im Bereich von 500 nm waren. Für solche Schichtdicken sind die Schichteigenspannungen näherungsweise unabhängig von der Schichtdicke (vgl. Abschnitt 5.1.1). Die experimentell bestimmten Schichteigenspannungen σ_r dieser Einfachschichten sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Schicht	Schichteigenspannung σ_r in MPa
TiAlN	-250
ZrN(B)	-7060
ZrN(E)	-60

Tabelle 5.2: Schichteigenspannungen σ_r bei Raumtemperatur der im HF-Magnetron-Sputterprozeß mit den in Tabelle 3.1 zusammengefaßten Abscheideparametern hergestellten Einfachschichten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E).

Analog zu den in Abschnitt 4.2 dargestellten Untersuchungen zu Schichtwachstumsraten von TiAlN/ZrN werden in den folgenden Abschnitten Untersuchungen der Schichteigenspannungen von TiAlN/ZrN für unterschiedliche Übergitterperioden Λ (Abschnitt 5.2.1), unterschiedliche Dickenverhältnisse $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ in den Doppellagen (Abschnitt 5.2.2) und unterschiedliche Gesamtschichtdicken (Abschnitt 5.2.3) dargestellt. Die experimentell bestimmten Schichteigenspannungen $\sigma_{r,\text{exp}}$ werden jeweils mit den gemäß Gleichung (3.5) abgeschätzten $\sigma_{r,\text{abg}}$ verglichen. In Abschnitt 5.2.4 sind experimentell bestimmte Schichtdichten ρ_{exp} von TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) sowie von TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) zusammengefaßt. Die in diesen Abschnitten dargestellten Ergebnisse werden in Abschnitt 6.3 diskutiert.

5.2.1 Schichteigenspannungen bei unterschiedlichen Übergitterperioden

Zur Untersuchung von σ_r bei unterschiedlichen Λ wurden TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) unter Anwendung eines konstanten Verhältnisses $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN}}}$ der Depositionsdauern abgeschlossen. Gemäß Gleichung (3.1) und (3.2) ergibt sich damit ein konstantes Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ der Einzellen. Variiert wurden in diesen Versuchen die Depositionsdauern t_j und damit die Übergitterperiode Λ .

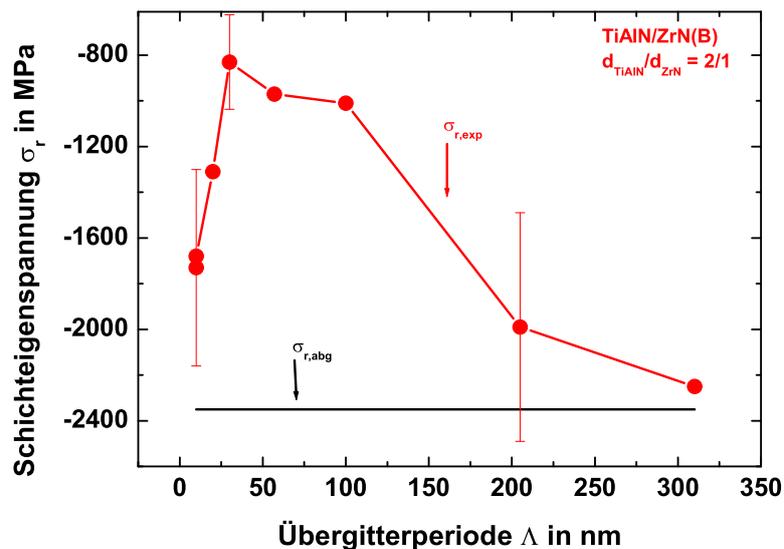


Abbildung 5.5: Schichteigenspannungen σ_r von TiAlN/ZrN(B) über experimentell bestimmten Übergitterperioden Λ . Aufgetragen sind experimentell bestimmte $\sigma_{r,\text{exp}}$ von TiAlN/ZrN(B) mit einem jeweils konstanten Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{1}$ in den Doppellagen sowie die gemäß Gleichung (3.5) abgeschätzten $\sigma_{r,\text{abg}}$.

In Abbildung 5.5 sind die experimentell bestimmten Schichteigenspannungen $\sigma_{r,\text{exp}}$ von TiAlN/ZrN(B) und die gemäß Gleichung (3.5) abgeschätzten $\sigma_{r,\text{abg}}$ für unterschiedliche Übergitterperioden Λ aufgetragen. Als Verhältnis der Depositionsdauern wurde $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN(B)}}} = 1$ gewählt. Gemäß Gleichung (3.1) und (3.2) sowie den Schichtwachstumsraten für TiAlN und ZrN(B) (siehe Tabelle 4.1) ergibt sich damit ein Dickenverhältnis von $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{1}$ in den Doppellagen. Für $10 \text{ nm} < \Lambda < 30 \text{ nm}$ ist eine Abnahme der Druckeigenspannungen von -1700 MPa auf -800 MPa zu sehen. Bei einer Übergitterperiode von $\Lambda = 30 \text{ nm}$ wurde die geringste Druckeigenspannung ermittelt. Für $\Lambda > 30 \text{ nm}$ nehmen die Druckeigenspannungen auf -2300 MPa zu. Die $\sigma_{r,\text{exp}}$ Werte weisen geringeren Druck als $\sigma_{r,\text{abg}}$ auf.

In Abbildung 5.6 sind für TiAlN/ZrN(E) $\sigma_{r,\text{exp}}$ und $\sigma_{r,\text{abg}}$ ebenfalls für unterschiedliche Übergitterperioden Λ aufgetragen. Als Verhältnis der Depositionsdauern wurde $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN(E)}}} = 1$ gewählt. Gemäß Gleichung (3.1) und (3.2) sowie den Schichtwachstumsraten für TiAlN und ZrN(E) (siehe Tabelle 4.1) ergibt sich damit ein Dickenverhältnis von $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{4}{5}$ in den

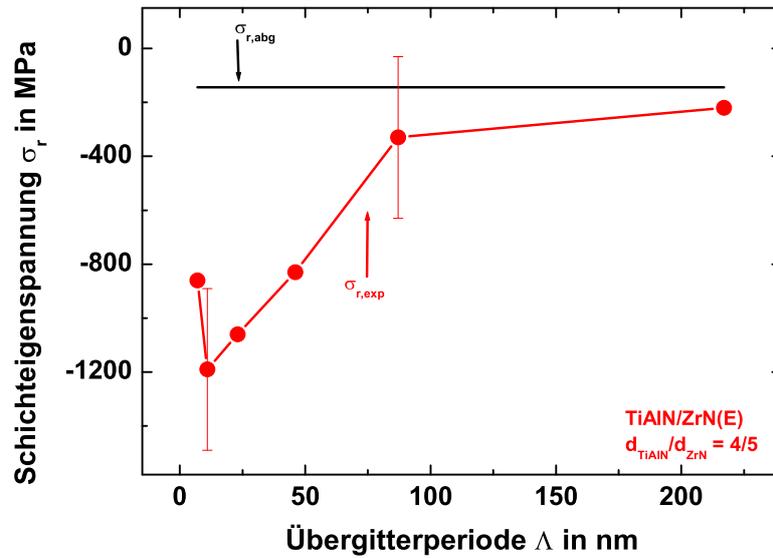


Abbildung 5.6: Schichteigenspannungen σ_r von TiAlN/ZrN(E) über experimentell bestimmten Übergitterperioden Λ . Aufgetragen sind experimentell bestimmte $\sigma_{r,exp}$ von TiAlN/ZrN(E) mit einem jeweils konstanten Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{4}{5}$ in den Doppellagen sowie die gemäß Gleichung (3.5) abgeschätzten $\sigma_{r,abg}$.

Doppellagen. Im Gegensatz zu TiAlN/ZrN(B) weisen $\sigma_{r,exp}$ bei TiAlN/ZrN(E) Schichten höheren Druck auf als $\sigma_{r,abg}$. Für $5 \text{ nm} < \Lambda < 12 \text{ nm}$ ist eine Zunahme der Druckeigenspannungen von -800 MPa auf -1200 MPa zu sehen. Bei $\Lambda = 12 \text{ nm}$ wurde die höchste Druckeigenspannung ermittelt. Für $\Lambda > 12 \text{ nm}$ nahmen die Druckeigenspannungen mit wachsendem Λ auf -200 MPa ab.

5.2.2 Schichteigenspannungen bei unterschiedlichen Dickenverhältnissen $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ in den Doppellagen

Zur Untersuchung von Schichteigenspannungen bei unterschiedlichen Dickenverhältnissen $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ in den Doppellagen wurden TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) unter Variation des Verhältnisses der Depositionsdauern $\frac{t_{\text{TiAlN}}}{t_{\text{ZrN}}}$ abgeschieden. Die gesamte Depositionsdauer $t_{\text{TiAlN}} + t_{\text{ZrN}}$ zur Abscheidung einer Doppellage wurde dabei konstant gehalten.

In Abbildung 5.7 sind $\sigma_{r,exp}$ und $\sigma_{r,abg}$ von TiAlN/ZrN(B) über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN(B)}}}$ von TiAlN in jeder Doppellage aufgetragen. Die experimentell bestimmte Übergitterperiode war für die hier untersuchten Schichten im Bereich von $\Lambda = 10 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$. Mit zunehmendem $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN(B)}}}$ ist eine Abnahme der Druckeigenspannungen von -12000 MPa bei $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN(B)}}} = 0,13$ auf -800 MPa bei $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN(B)}}} = 0,91$ zu sehen. Die abgeschätzten σ_r zeigen ebenfalls eine Abnahme der Druckeigenspannungen mit zunehmendem $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN(B)}}}$. Ein deutlicher Unterschied zwischen $\sigma_{r,exp}$ und $\sigma_{r,abg}$ ist vor allem für

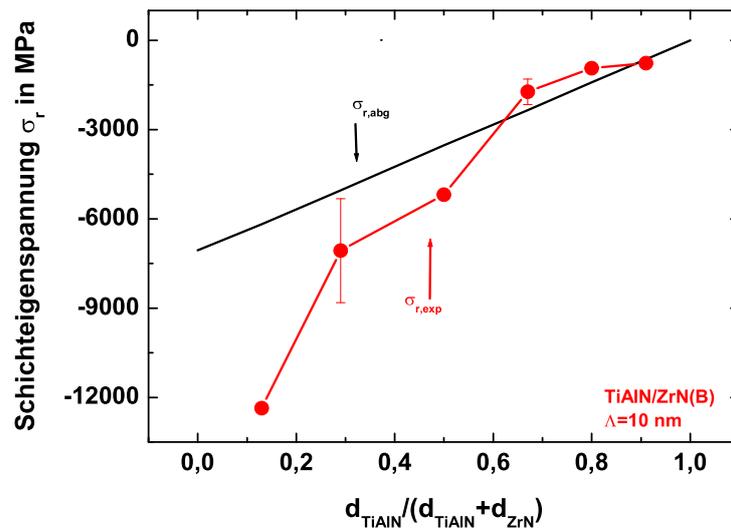


Abbildung 5.7: Schichteigenspannungen von TiAlN/ZrN(B) über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}}+d_{\text{ZrN(B)}}}$ von TiAlN in jeder Doppellage. Aufgetragen sind Schichteigenspannungen $\sigma_{r,\text{exp}}$ von TiAlN/ZrN(B) mit unterschiedlichem Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN(B)}}$ in den Doppellagen sowie die gemäß Gleichung (3.5) abgeschätzten Schichteigenspannungen $\sigma_{r,\text{abg}}$.

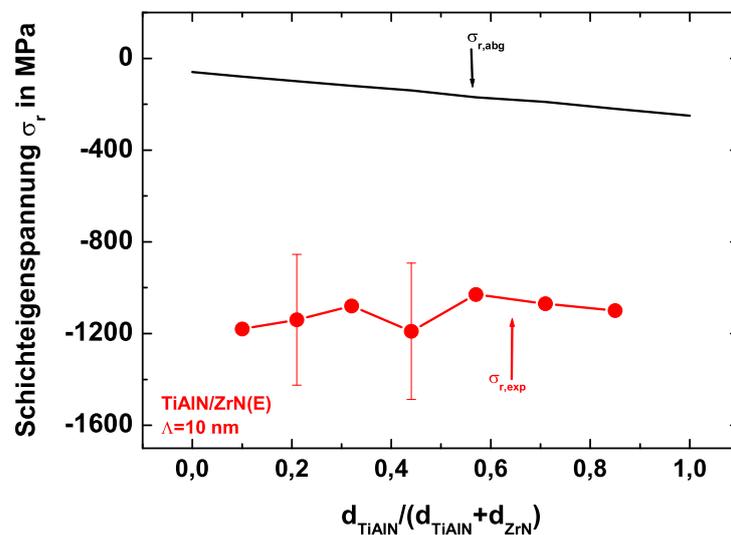


Abbildung 5.8: Schichteigenspannungen von TiAlN/ZrN(E) über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}}+d_{\text{ZrN(E)}}}$ von TiAlN in jeder Doppellage. Aufgetragen sind Schichteigenspannungen $\sigma_{r,\text{exp}}$ von TiAlN/ZrN(E) mit unterschiedlichem Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN(E)}}$ in den Doppellagen sowie die gemäß Gleichung (3.5) abgeschätzten Schichteigenspannungen $\sigma_{r,\text{abg}}$.

$\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}}+d_{\text{ZrN(B)}}} < 0,6$ erkennbar.

In Abbildung 5.8 sind $\sigma_{r,\text{exp}}$ und die gemäß Gleichung (3.5) abgeschätzten Schichteigenstressungen $\sigma_{r,\text{abg}}$ von TiAlN/ZrN(E) über der relativen Dicke $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}}+d_{\text{ZrN(E)}}$ von TiAlN in jeder Doppellage aufgetragen. Die experimentell bestimmte Übergitterperiode war für die hier untersuchten Schichten im Bereich von $\Lambda = 10 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$. Für TiAlN/ZrN(E) ist ein geringer Einfluß von $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}}+d_{\text{ZrN(E)}}$ auf σ_r zu sehen. Die $\sigma_{r,\text{abg}}$ Werte weisen geringe Druckeigenstressungen von bis zu -250 MPa auf, die $\sigma_{r,\text{exp}}$ Werte für TiAlN/ZrN(E) sind im Bereich von -1200 MPa. Die Schichteigenstressungen $\sigma_{r,\text{exp}}$ weisen damit deutlich höheren Druck auf als $\sigma_{r,\text{abg}}$.

5.2.3 Schichteigenstressungen bei unterschiedlichen Gesamtschichtdicken

TiAlN/ZrN(B) wurden jeweils mit konstanter Beschichtungsdauer $t = 75 \text{ s}$ für die Einzellen und damit konstantem Dickenverhältnis in den Doppellagen abgeschieden. Hergestellt wurden Schichten mit 30, 40 und 50 Doppellagen und Schichtdicken d von 320 nm, 430 nm und 540 nm.

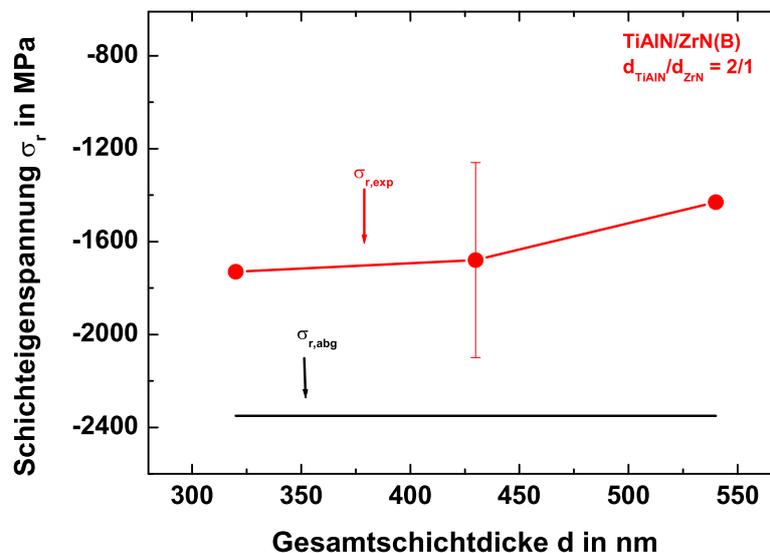


Abbildung 5.9: Schichteigenstressungen $\sigma_{r,\text{exp}}$ in Abhängigkeit von der Anzahl der Doppellagen und damit von der Gesamtschichtdicke von TiAlN/ZrN(B). Aufgetragen sind experimentell bestimmte $\sigma_{r,\text{exp}}$ von TiAlN/ZrN(B), abgeschieden mit jeweils konstanten Depositionsdauern $t = 75 \text{ s}$ und damit mit einem konstanten Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{1}$ in den Doppellagen, sowie die gemäß Gleichung (3.5) abgeschätzten $\sigma_{r,\text{abg}}$. Variiert wurde die Anzahl der Doppellagen und damit die Gesamtschichtdicke.

Wie in Abbildung 5.9 zu sehen, nimmt $\sigma_{r,\text{exp}}$ mit wachsender Gesamtschichtdicke d von

-1700 MPa bei $d = 320$ nm auf -1400 MPa bei $d = 540$ nm zu (abnehmende Druckeigenspannungen). Es wurde ein Einfluß der Gesamtschichtdicke auf σ_r bestimmt, dieser ist jedoch verglichen mit dem Einfluß der Übergitterperiode oder dem Dickenverhältnis in den Doppellagen von Übergitterschichten gering. Zum Vergleich wurde der Einfluß der Gesamtschichtdicke auf σ_r auch an einer TiAlN Einfachschicht untersucht, auch hier wurden abnehmende Druckeigenspannungen bei Erhöhung der Gesamtschichtdicke beobachtet.

5.2.4 Bestimmung der Schichtdichte ρ

Die Schichtdichte ρ wurde durch Messung der Schichtdicke d und der Schichtmasse pro Fläche m/A gemäß

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{A} \cdot \frac{1}{d} \quad (5.9)$$

bestimmt. Für die Messung von m/A wurden Quarzglassubstrate mit Durchmesser 18 mm vor und nach der Beschichtung gewogen. Aus der Differenz der beiden Wägungen wurde die Schichtmasse m bestimmt. Der Einfluß des Sputterreinigens auf die Masse der Quarzglassubstrate wurde durch Wägung von Substraten vor und nach der Sputterreinigung untersucht. Er erwies sich als vernachlässigbar klein. Die Messung der Schichtdicke d erfolgte mit dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Verfahren. In Tabelle 5.3 sind die experimentell bestimmten Schichtdichten ρ_{exp} der Einfachschichten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) dargestellt. Zusätzlich sind sowohl ρ_{exp} als auch die gemäß Gleichung 3.6 aus den Dichten der Einfachschichten abgeschätzten Dichten ρ_{abg} der Übergitterschichten TiAlN/ZrN(B) ($\Lambda = 10$ nm, $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{1}$) und TiAlN/ZrN(E) ($\Lambda = 10$ nm, $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{4}{5}$) dargestellt. Die Schichtdicke kann maximal auf 15 % genau angegeben werden (vgl. Abschnitt 4.1), die Masse konnte auf 2 % genau bestimmt werden. Insgesamt wurden die Schichtdichten ρ somit mit einer Genauigkeit von rund 17 % bestimmt.

Schicht	Schichtdichte ρ in g/cm ³
TiAlN	4,2
ZrN(B)	12,3
ZrN(E)	7,7
TiAlN/ZrN(B), gemessen	5,4
TiAlN/ZrN(E), gemessen	6,3
TiAlN/ZrN(B), abgeschätzt	6,9
TiAlN/ZrN(E), abgeschätzt	6,1

Tabelle 5.3: Experimentell bestimmte Schichtdichten ρ_{exp} der Einfachschichten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E). Die Schichtdichten ρ der Übergitterschichten TiAlN/ZrN(B) ($\Lambda = 10$ nm, $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{2}{1}$) und TiAlN/ZrN(E) ($\Lambda = 10$ nm, $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{4}{5}$) wurden sowohl experimentell bestimmt als auch gemäß Gleichung (3.6) aus den Dichten der Einfachschichten abgeschätzt.

ZrN(B) weist eine größere Dichte als ZrN(E) auf. Ein Vergleich der gemessenen und der abgeschätzten Dichten bei TiAlN/ZrN zeigt, daß bei TiAlN/ZrN(B) geringere Dichten, bei

TiAlN/ZrN(E) größere Dichten gemessen wurden als aufgrund der Abschätzung zu erwarten war.

5.3 Schichteigenspannung bei Temperaturen bis zur Einsatztemperatur

5.3.1 Experimentelle Bestimmung von thermisch induzierten Schichteigenspannungen

Zusätzlich zu den temperaturunabhängigen intrinsischen Schichteigenspannungen σ_i sind bei Hochtemperaturanwendungen wie bei der Glasheißformgebung thermisch induzierte Schichteigenspannungen $\sigma_{th}(T)$ und Änderungen der Schichteigenspannungen σ_r nach dem Auslagern von wesentlicher Bedeutung (siehe Abschnitt 5.1.2). Die thermisch induzierten Schichteigenspannungen $\sigma_{th}(T)$ ergeben sich nach Gleichung (5.2) aus der Differenz von $\sigma_r(T)$ und σ_i . Bei der Abscheidetemperatur T_B (hier ca. 150 °C) ist $\sigma_r(T_B) = \sigma_i$ und somit $\sigma_{th}(T_B) = 0$.

Zur Untersuchung von σ_r bei unterschiedlichen Temperaturen T_M wurde an das zur Messung der Substratverwölbung verwendete Interferometer (siehe Abbildung 5.1) eine Temperaturvorrichtung für eine definierte Beheizung der Proben angebracht. Die Probenkammer ist mit einer Widerstandsheizung bis maximal 400 °C beheizbar. Da die Temperaturregelung in der Kammer mit einer mikroprozessorgesteuerten Regler-Steller-Kombination erfolgt, ist es möglich, gezielt Aufheizgeschwindigkeiten und Haltetemperaturen vorzugeben [73]. Zur Messung von σ_r bei unterschiedlichen T_M wurden beschichtete Quarzglassubstrate in dieser Probenkammer bei einer Rate von 10 °C/min auf die jeweilige Meßtemperatur T_M erhitzt. Diese wurde für 10 Minuten gehalten, bevor ein Interferogramm aufgenommen wurde. Nach Erreichen der vorgegebenen Maximaltemperatur wurde die Probenkammer mit Hilfe einer Preßluftkühlung wieder auf Raumtemperatur gesenkt und erneut ein Interferogramm aufgenommen. Der Aufheiz- und Abkühlzyklus wurde mit jeder Probe zweimal durchgeführt. Zur Vermeidung eines oxidativen Angriffs auf die untersuchten Proben wurde die Probenkammer während der Versuche mit Argon geflutet.

Wie in der Literatur beschrieben, sind thermisch induzierte Schichteigenspannungen σ_{th} in mehrlagigen Schichten in jeder Einzellage unabhängig von den thermisch induzierten Schichteigenspannungen in den anderen Einzellagen [48, 60, 74]. Dies gilt solange die Gesamtschichtdicke viel kleiner als die Substratdicke ist. Für die in diesen Untersuchungen verwendeten Quarzglassubstrate mit einer Dicke von 1,25 mm und typischen Schichtdicken von 1 μm ist diese Bedingung erfüllt. Die gesamten thermisch induzierten Schichteigenspannungen σ_{th} in den untersuchten TiAlN/ZrN Übergitterschichten ergeben sich somit als Summe aus der in jeder Einzellage thermisch induzierten Schichteigenspannung.

In Abbildung 5.10 sind als Beispiel für das Verhalten von TiAlN/ZrN(B) Übergitterschichten Schichteigenspannungen σ_r über der Meßtemperatur T_M von TiAlN/ZrN(B) ($\Lambda = 10$ nm) aufgetragen. In einem ersten Aufheiz-, Abkühlzyklus ist bei Rückkehr zur Starttemperatur, das war in diesen Versuchen Raumtemperatur, eine Änderung von σ_r in Richtung abnehmender Druckeigenspannungen bzw. zunehmender Zugeigenspannungen zu se-

hen. Ein Einschwenken von σ_r in Richtung Zug beginnt dabei bei einer Temperatur T_M von ca. 350 °C. In einem zweiten Aufheiz-, Abkühlzyklus, sowie in weiteren Zyklen in diesem Temperaturbereich, war ein reversibles Verhalten von σ_r mit der Temperatur T_M zu beobachten.

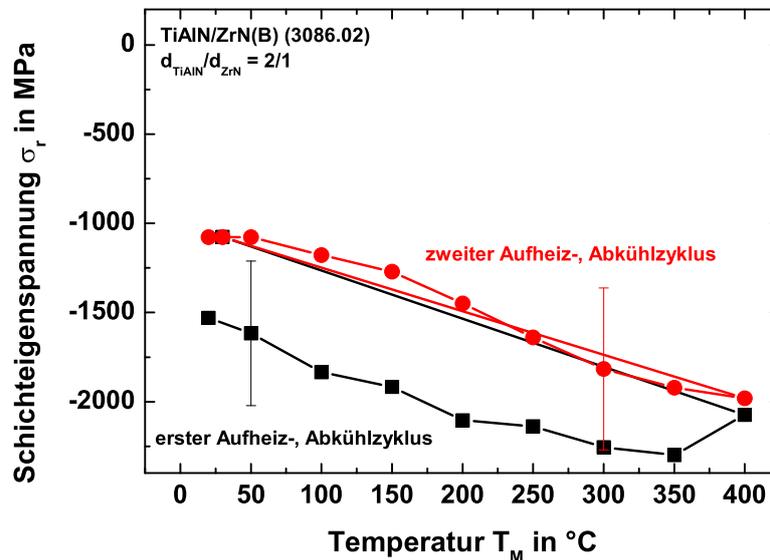


Abbildung 5.10: Schichteigenspannungen σ_r von TiAlN/ZrN(B) (3086.02) bei unterschiedlichen Temperaturen T_M .

In Abbildung 5.11 ist der σ_r - T_M -Verlauf einer TiAlN/ZrN(E) Übergitterschicht ($\Lambda = 10$ nm) aufgetragen. Auch bei TiAlN/ZrN(E) ist in einem ersten Aufheiz-, Abkühlzyklus bei Rückkehr zur Starttemperatur eine Änderung von σ_r in Richtung abnehmender Druckeigenspannungen bzw. zunehmender Zugeigenspannungen zu sehen. Ein merkliches Einschwenken in Richtung Zug beginnt hier jedoch bereits bei einer Temperatur T_M von ca. 150 °C. Die Veränderung der Schichteigenspannungen σ_r bei Rückkehr zur Raumtemperatur ist bei TiAlN/ZrN(E) bedeutend höher als bei TiAlN/ZrN(B). In einem zweiten Aufheiz-, Abkühlzyklus, sowie in weiteren Zyklen in diesem Temperaturbereich, war auch bei TiAlN/ZrN(E) ein reversibles Verhalten der Schichteigenspannungen mit der Temperatur zu beobachten.

Der Kurvenverlauf ab dem zweiten Aufheiz-, Abkühlzyklus entspricht dem nach Gleichung (5.6) erwarteten, es ergibt sich näherungsweise eine Gerade. Mit steigendem T_M wird in Schichten auf den in diesen Versuchen verwendeten Quarzglassubstraten Druck induziert. Sowohl bei TiAlN/ZrN(B) als auch bei TiAlN/ZrN(E) war eine Änderung von σ_r nach dem ersten Aufheiz-, Abkühlzyklus in Richtung abnehmender Druckeigenspannungen bzw. zunehmender Zugeigenspannungen zu beobachten. Zur Vermeidung von Schichtschädigungen aufgrund überhöhter Zugeigenspannungen ist es folglich für den Einsatz in der Glasheißformgebung wichtig moderate Druckeigenspannungen im Beschichtungsprozeß aufzubauen, um den Aufbau von Zugeigenspannungen zu vermeiden.

Andererseits können jedoch auch überhöhte Druckeigenspannungen zu Schädigungen der Schicht bzw. zum Ablösen der Schicht vom Substrat führen. Bei Schichten auf Quarzglas-

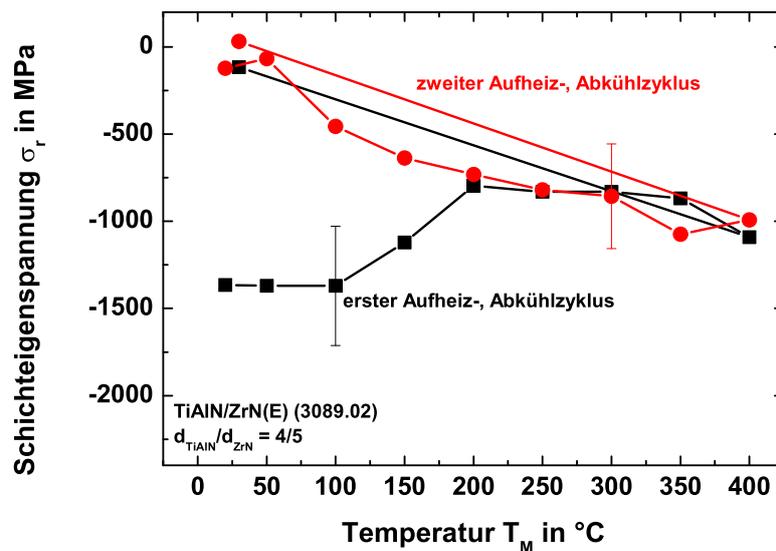


Abbildung 5.11: Schichteigenspannungen σ_r von TiAlN/ZrN(E) (3089.02) bei unterschiedlichen Temperaturen T_M .

substraten, die nach dem Beschichtungsprozeß Schichteigenspannungen von mehr als -5000 MPa aufweisen (siehe hierzu beispielsweise TiAlN/ZrN(B) mit $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{TiAlN}} + d_{\text{ZrN(B)}}} < 0,5$ in Abbildung 5.7), führte schon der erste Aufheiz-, Abkühlzyklus zum Ablösen der Schicht vom Substrat. Ursache hierfür ist der Aufbau thermisch induzierter Druckeigenspannungen, die auf Quarzglassubstraten besonders hoch sind (siehe hierzu Abbildung 5.4).

5.3.2 Schichteigenspannung bei Raumtemperatur nach Auslagern im Vakuum bis zur Einsatztemperatur

Um Anhaltspunkte über Änderungen der gesamten Schichteigenspannungen σ_r im Temperaturbereich bis zu 700 °C, also im hier interessanten Einsatztemperaturbereich für die Glasheißformgebung, zu erhalten, wurden beschichtete Proben unter inerten Bedingungen bei Temperaturen bis 700 °C ausgelagert. Anschließend wurde die Schichteigenspannung $\sigma_r(RT)$ bei Raumtemperatur (RT) gemessen.

In Auslagerungsversuchen bei konstanten Temperaturen T_A wurde der Einfluß der Auslagerungsdauer t auf Spannungsänderungen untersucht. Von Interesse war dabei insbesondere, ob sich die Schichteigenspannungen bei einer konstanten Temperatur, z.B. der Einsatztemperatur zur Heißformgebung anorganischer Gläser, über längere Zeiträume entscheidend verändern oder nicht. Damit können Rückschlüsse auf eine mögliche Ursache, die die Standzeit beschichteter Formwerkzeuge beeinflusst, gemacht werden. Die Versuche wurden im Temperaturbereich von 450 °C bis 600 °C durchgeführt. Nach jedem Auslagerungsschritt (Auslagerungsdauer 15 min bzw. 30 min) wurde die Schichteigenspannung $\sigma_r(RT)$ bei Raumtemperatur gemessen.

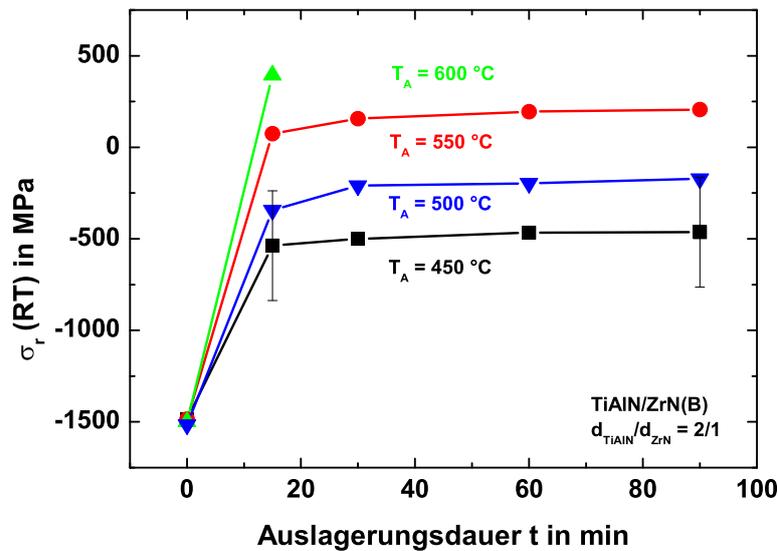


Abbildung 5.12: Schichteigenspannungen $\sigma_r(\text{RT})$ bei Raumtemperatur von TiAlN/ZrN(B) über der Auslagerungsdauer t für verschiedene Auslagerungstemperaturen T_A .

In Abbildung 5.12 sind die Schichteigenspannungen von TiAlN/ZrN(B) ($\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN(B)}}} = \frac{2}{1}$) nach den jeweiligen Auslagerungsschritten dargestellt. Der Verlauf der Diagramme ist für die angewendeten Temperaturen T_A vergleichbar. Nach dem ersten 15 minütigen Auslagerungsschritt wurde eine starke Spannungsänderung in Richtung abnehmender Druckeigenspannungen gemessen. Nach den weiteren Auslagerungsschritten verändern sich die Schichteigenspannungen σ_r nur noch wenig. Je höher die angewendete Auslagerungstemperatur T_A war, desto stärker veränderte sich σ_r in Richtung Zug. Bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C war die Veränderung nach dem ersten Auslagerungsschritt bereits so groß, daß im Schichtmaterial Risse aufgrund überhöhter Zugeigenspannungen zu sehen waren. Von weiteren Auslagerungsschritten wurde bei dieser Probe deshalb abgesehen.

In Auslagerungsversuchen mit TiAlN/ZrN(E) Übergitterschichten waren bereits bei Auslagerungstemperaturen von 450 °C Zugrisse im Schichtmaterial zu beobachten. Auf weitere Auslagerungsversuche mit TiAlN/ZrN(E) wurde deshalb verzichtet.

Bei TiAlN/ZrN(B) wurde nach der Änderung von $\sigma_r(\text{RT})$ nach dem ersten Aufheiz-, Abkühlzyklus im Temperaturbereich RT bis 400 °C keine weiteren signifikanten Änderungen von $\sigma_r(\text{RT})$ beobachtet (siehe Abbildung 5.10). Ebenso waren für T_A im Bereich 450 °C bis 600 °C nach den in den ersten 30 min beobachteten Spannungsänderungen keine weiteren signifikanten Änderungen bei längeren Auslagerungsdauern zu sehen (siehe Abbildung 5.12). In Abbildung 5.13 sind die Schichteigenspannungen $\sigma_r(\text{RT})$ bei Raumtemperatur von TiAlN/ZrN(B) ($\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN(B)}}} = \frac{2}{1}$) aus Abbildung 5.10 vor und nach dem ersten Aufheiz-, Abkühlzyklus sowie aus Abbildung 5.12 nach jeweils 30 min Auslagerungsdauer über der jeweiligen Auslagerungstemperatur T_A aufgetragen.

Ab einer Auslagerungstemperatur von 400 °C ist näherungsweise ein linearer Zusammen-

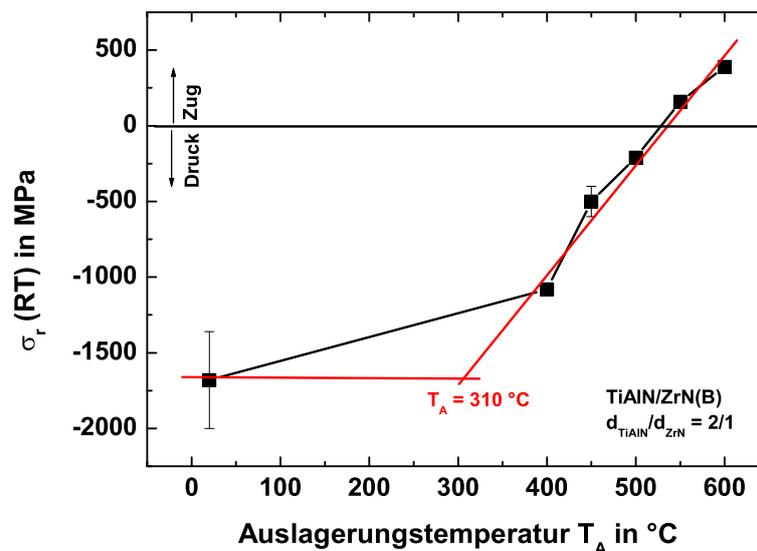


Abbildung 5.13: Schichteigenstressungen σ_r von TiAlN/ZrN(B) bei Raumtemperatur aufgetragen über der Auslagerungstemperatur T_A .

hang zwischen T_A und σ_r (RT) zu sehen. Unter Annahme, daß die beobachteten Spannungsänderungen näherungsweise einen linearen Verlauf haben, kann durch Extrapolation einer Fitgerade die Temperatur T_A bestimmt werden, bei der die Spannungsänderungen beginnen. Die Extrapolation der Fitgerade ergibt den Wert σ_r (RT) vor dem Auslagern bei einer Temperatur von $T_A = 310$ $^{\circ}\text{C}$. Diese Temperatur liegt im Bereich der Temperatur, bei der in Abbildung 5.10 im ersten Aufheiz-, Abkühlzyklus ein Einschwenken von σ_r in Richtung Zug zu sehen ist.

5.3.3 Schichtdicke nach Auslagern im Vakuum

Direkt nach der Beschichtung weisen TiAlN/ZrN(E) Schichten größere Druckeigenstressungen als abgeschätzt (siehe Abbildung 5.6), TiAlN/ZrN(B) kleinere Druckeigenstressungen als abgeschätzt (siehe Abbildung 5.5) auf. Nach dem ersten Aufheiz-, Abkühlzyklus sind bei TiAlN/ZrN(E) bedeutend größere Veränderungen von σ_r in Richtung Zugeigenstressungen als bei TiAlN/ZrN(B) zu sehen (siehe Abbildungen 5.11 und 5.10). Eine mögliche Ursache für die vergleichsweise höheren Druckeigenstressungen bei TiAlN/ZrN(E) ist eine Verdichtung der aufwachsenden Schicht. Würde nach Auslagerung die Schichtdichte ρ von TiAlN/ZrN(E) geringer werden, wäre das eine mögliche Ursache für die starken Spannungsänderungen in Richtung Zug.

In Untersuchungen zur Schichtdichte ρ wurden sowohl bei TiAlN/ZrN(B) als auch bei TiAlN/ZrN(E) gemäß Gleichung (5.9) Schichtmasse m (auf Quarzglassubstraten mit Durchmesser 18 mm) und Schichtdicke d (auf Substraten aus Silicium) vor dem Auslagern und nach dem Auslagern im Vakuum bei 500 $^{\circ}\text{C}$ gemessen. Eine Veränderung der Schichtmasse m wurde bei keiner der untersuchten Proben beobachtet. Bei TiAlN/ZrN(B) wurde auch

keine Veränderung der Schichtdicke d bestimmt, so daß hier also auch die Schichtdichte ρ konstant blieb. Anders hingegen bei TiAlN/ZrN(E), dort wurde eine größere Schichtdicke d nach dem Auslagern gemessen. TiAlN/ZrN(E) wies nach dem Auslagern Zugrisse auf.

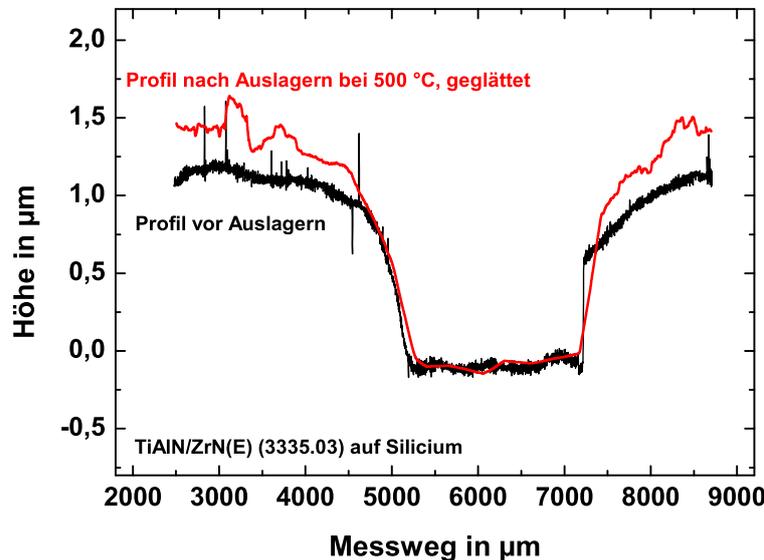


Abbildung 5.14: Oberflächenprofil zur Bestimmung der Schichtdicke d von TiAlN/ZrN(E) (3335.03) vor dem Auslagern und nach Auslagern bei 500 °C.

In Abbildung 5.14 ist das Profil zur Bestimmung der Schichtdicke d von TiAlN/ZrN(E) vor und nach dem Auslagern dargestellt. Aufgrund der Rauigkeit der nach dem Auslagern gemessenen Schicht wird dieses Profil geglättet dargestellt. Es ist qualitativ eine Erhöhung des Grabens und damit der Schichtdicke zu sehen. Diese Erhöhung beträgt etwa 10 %. Die Schichtdicke d wurde auch im Rasterelektronenmikroskop (REM) an Bruchkanten von TiAlN/ZrN(E) vor und nach dem Auslagern bestimmt. Der Vergleich zeigt ebenfalls eine Zunahme von d nach dem Auslagern, und zwar von rund 20 %. Es wurde mit beiden Methoden eine Zunahme der Schichtdicke d und damit eine Verringerung der Schichtdichte ρ bei TiAlN/ZrN(E) nach dem Auslagern bestimmt.

Eine mögliche Ursache für die beobachtete Dickenzunahme sind thermisch induzierte Druckeigenspannungen beim Auslagern, durch die eine Bewegung der Teilchen in Wachstumsrichtung verursacht wird. Zur Untersuchung dieser Hypothese wurden TiAlN/ZrN(E) auch auf Quarzglas und auf Stahl abgeschieden. Wie Abbildung 5.4 zeigt, werden auf Quarzglas besonders hohe Druckeigenspannungen, auf Stahl hingegen Zugeigenspannungen thermisch induziert. Die Schichtdicken d auf diesen Substraten wurden vor und nach dem Auslagern profilometrisch bestimmt. TiAlN/ZrN(E) auf Quarzglas zeigt nach dem Auslagern ebenfalls Zugrisse. Auch hier ist eine Zunahme der Schichtdicke zu beobachten und zwar um etwa 20 %. Auf Stahl sind auch nach dem Auslagern keine Zugrisse zu sehen. Die Oberflächenprofile zur Bestimmung der Schichtdicke d zeigen keine signifikanten Unterschiede, die auf eine Veränderung der Schichtdicke schließen lassen. Auf Stahl bleibt die Dicke von TiAlN/ZrN(E) nach dem Auslagern konstant.

Kapitel 6

Untersuchungen zur Schichtstruktur

Im folgenden Kapitel sind Untersuchungen zur Struktur von TiAlN/ZrN beschrieben. Schichten wurden jeweils im Zustand nach der Beschichtung sowie im Zustand nach Auslagerung im Temperaturbereich bis 700 °C betrachtet. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden Untersuchungen zum Gefüge von TiAlN/ZrN durchgeführt (Abschnitt 6.1). In Abschnitt 6.2 sind Röntgenbeugungsanalysen (XRD) von TiAlN/ZrN und den entsprechenden Einzelschichten zusammengefaßt. Die experimentellen Ergebnisse werden gemeinsam mit den Ergebnissen aus Kapitel 5 in Abschnitt 6.3 diskutiert.

6.1 TEM-Untersuchungen

Für TEM-Untersuchungen wurden Substrate aus poliertem Silicium eingesetzt, da diese hinsichtlich Ebenheit eine nahezu perfekte Oberfläche aufweisen. Durch mechanisches Trennen (Sägen) wurden aus dem beschichteten Siliciumsubstrat zwei Teile erzeugt. Anschließend wurden die jeweils beschichteten Oberflächen der zwei Teile mittels eines Klebers zusammengebracht. Die so zusammengefügteten Proben wurden in einem weiteren Präparationsschritt mit einer Fadensäge wiederum geteilt, d.h. auf entsprechende Größe gebracht. Der anschließende Präparationsschritt beinhaltete ein mechanisches Abdünnen (Schleifen) der zusammengefügteten Proben auf eine Dicke von ca. 50 μm , so daß eine Querschnittsprobe erzeugt wurde. Die so auf Größe und Dicke präparierte Probe wurde in einer entsprechenden Ringhalterung fixiert und für die nachfolgende Ionenabdünnung vorbereitet. Mit dem abschließenden Ionenabdünnungsprozeß wurden die Querschnittsproben auf eine zur Durchstrahlung (TEM) hinreichende Dicke von weniger als 250 nm gebracht. Dabei wurde ein sogenanntes Precision Ion Polishing System (PIPS model 691 - gatan) bei 5 kV und 20 μA verwendet. Untersucht wurden TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E), und zwar jeweils eine Probe im Zustand direkt nach der Beschichtung und eine Probe im Zustand nach 60 min Auslagern bei 600 °C.

In Abbildung 6.1 ist eine TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(B) im Zustand vor dem Auslagern dargestellt. Der mehrlagige Schichtaufbau ist gut zu erkennen. Der Übergang von einer zur nächsten Schichtlage ist scharf, die Grenzflächen weisen nur eine geringe Rauigkeit auf. In der TEM-Aufnahme ist ein sehr geringer Unterschied im Übergangsbereich von TiAlN

auf ZrN(B) bzw. von ZrN(B) auf TiAlN zu erkennen. Der in der Abbildung eingezeichnete Pfeil zeigt die Wachstumsrichtung der Schichten, seine Länge entspricht $4 \cdot \Lambda$. Es ergibt sich eine Übergitterperiode von $\Lambda = 16,5$ nm, die Dicken der Einzellagen sind $d_{\text{TiAlN}} = 7,5$ nm und $d_{\text{ZrN}} = 9$ nm. Die so ermittelten Werte sind über die gesamte Schicht mit einer Toleranz von rund 10% recht konstant.

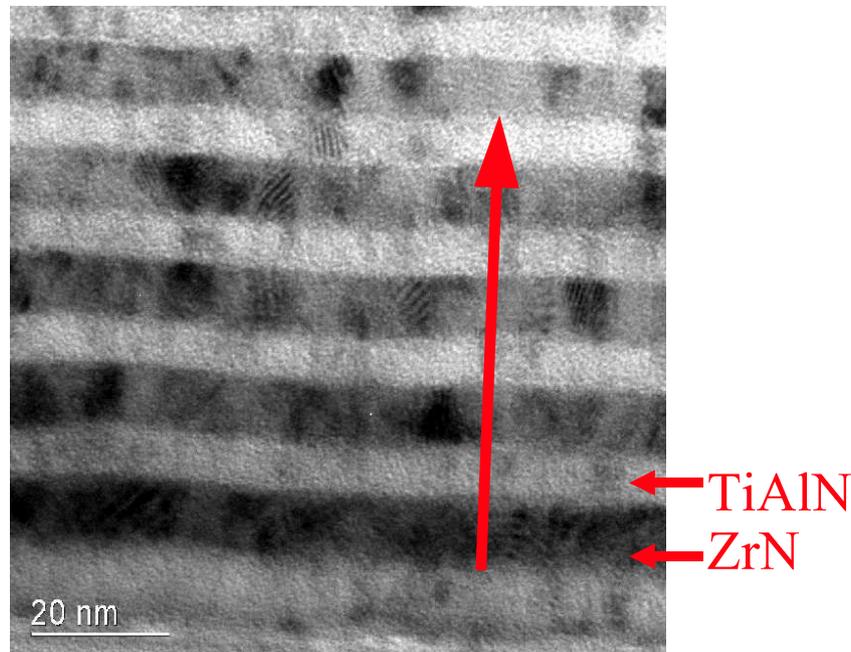


Abbildung 6.1: TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(B) (3214.02) im Zustand vor dem Auslagern. Aus der Abbildung wird eine Übergitterperiode von $\Lambda = 16,5$ nm bestimmt.

Eine TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(E) im Zustand vor dem Auslagern ist in Abbildung 6.2 zu sehen. Auch bei TiAlN/ZrN(E) ist der mehrlagige Schichtaufbau zu erkennen, jedoch sind die Übergänge von einer zur nächsten Schichtlage verschmiert. Die Grenzflächen sind breiter als bei TiAlN/ZrN(B) und weisen eine Welligkeit auf, es ist kein wesentlicher Unterschied im Übergangsbereich von TiAlN auf ZrN(E) bzw. von ZrN(E) auf TiAlN zu erkennen. Aus dem in der Abbildung eingezeichneten Pfeil wird eine Übergitterperiode von $\Lambda = 16,5$ nm bestimmt. Aufgrund der Rauigkeit der Grenzflächen ist eine Bestimmung der Dicken der Einzellagen aus der Abbildung sehr ungenau und wurde deshalb hier nicht durchgeführt.

Eine TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(B) nach 60 min Auslagern an Luft bei 600 °C ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Der mehrlagige Schichtaufbau ist hier ebenso deutlich wie vor dem Auslagern zu erkennen, in geringem Maße ist sogar eine Erhöhung der Schärfe der inneren Grenzflächen zu erkennen. Die aus der Abbildung anhand der Pfeillänge bestimmte Übergitterperiode ist $\Lambda = 18$ nm und damit etwas größer als vor dem Auslagern ($\Lambda = 16,5$ nm). Die Dicken der Einzellagen sind $d_{\text{TiAlN}} = 7,5$ nm und $d_{\text{ZrN}} = 10,5$ nm, die Dicke von TiAlN bleibt also nach dem Auslagern unverändert, wohingegen bei ZrN eine Erhöhung der Schichtdicke um 1,5 nm bestimmt wird.

In Abbildung 6.4 ist eine TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(E) nach 60 min Auslagern an

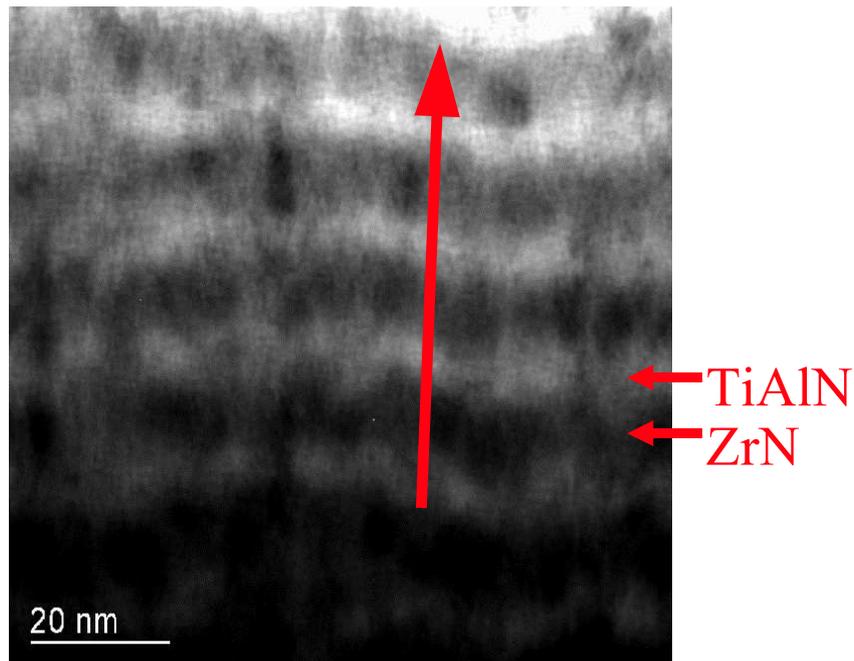


Abbildung 6.2: TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(E) (3215.02) im Zustand vor dem Auslagern. Aus der Abbildung wird eine Übergitterperiode von $\Lambda = 16,5$ nm bestimmt.

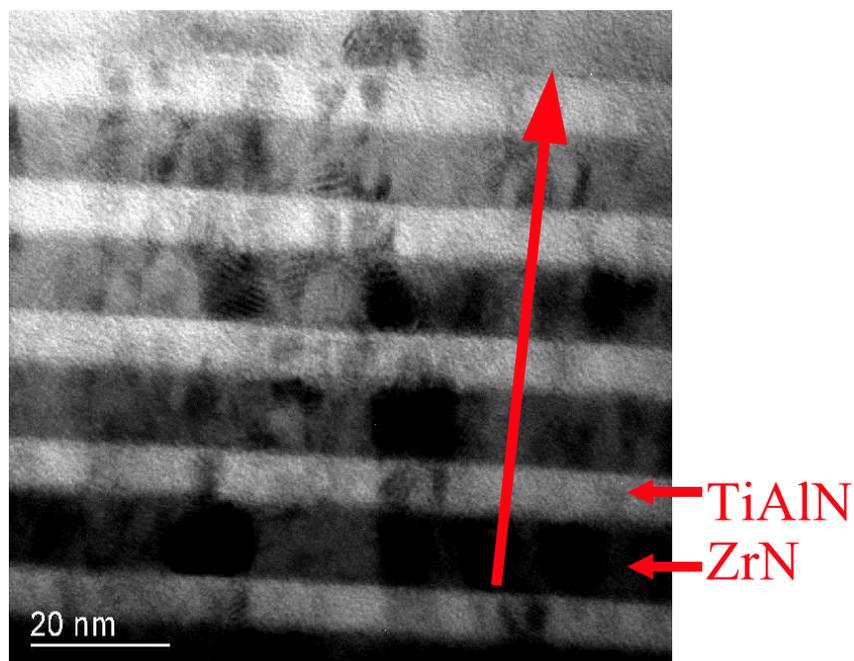


Abbildung 6.3: TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(B) (3214.02) im Zustand nach 60 min Auslagern an Luft bei 600 °C. Aus der Abbildung wird eine Übergitterperiode von $\Lambda = 18$ nm bestimmt.

Luft bei 600 °C dargestellt. Der mehrlagige Schichtaufbau ist auch nach der Auslagerung deutlich. Die aus der Abbildung anhand der Pfeillänge bestimmte Übergitterperiode ist

$\Lambda = 20$ nm und damit um rund 20% größer als vor dem Auslagern ($\Lambda = 16,5$ nm). Auch nach dem Auslagern ist aufgrund der Rauhigkeit der Grenzflächen eine Bestimmung der Dicken der Einzellagen aus der Abbildung sehr ungenau und wurde deshalb hier nicht durchgeführt. Der Vergleich von Abbildung 6.2 und von Abbildung 6.4 zeigt, daß hier jedoch eine Erhöhung der Schichtdicke sowohl bei TiAlN als auch bei ZrN vorliegt.

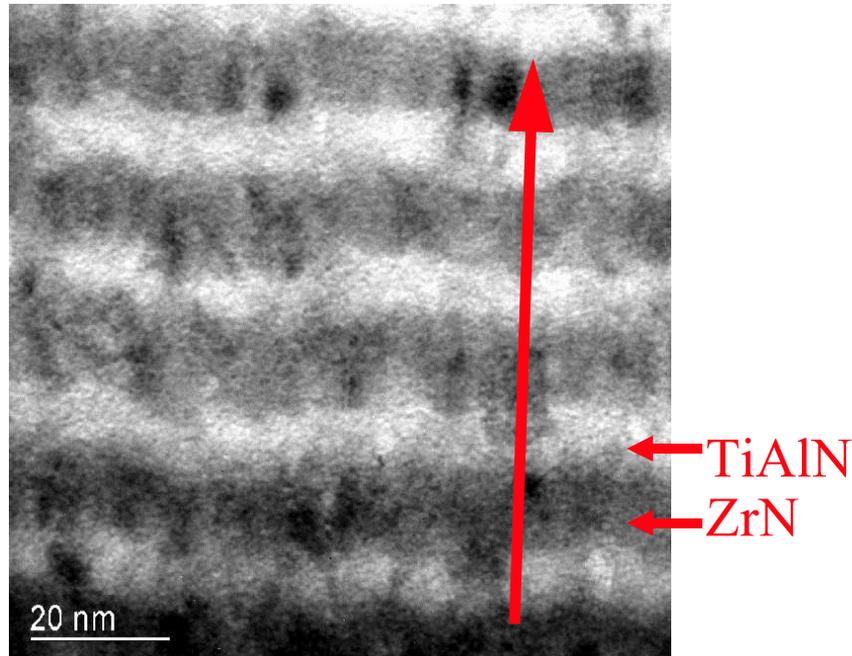


Abbildung 6.4: TEM-Aufnahme von TiAlN/ZrN(E) (3215.02) im Zustand nach 60 min Auslagern an Luft bei 600 °C. Aus der Abbildung wird eine Übergitterperiode von $\Lambda = 20$ nm bestimmt.

6.2 XRD-Untersuchungen

XRD-Analysen wurden an den Einzelschichten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) sowie an TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) jeweils im Zustand nach der Beschichtung und im Zustand nach 30 min Auslagern bei 700 °C im Vakuum durchgeführt. Als Substratmaterial für diese Versuche wurde Quarzglas eingesetzt, beobachtbare Röntgenpeaks konnten damit ausschließlich dem Schichtmaterial zugeordnet werden. Die XRD-Untersuchungen wurden mit Bragg-Brentano-Fokussierung durchgeführt. In den nachfolgenden Abbildungen der XRD-Spektren ist jeweils die Intensität über dem Braggwinkel 2Θ im Bereich 28° bis 84° aufgetragen. In diesen Spektren entsprechen die schwarzen Kurven den Analysen vor dem Auslagern, die roten Kurven denen nach dem Auslagern. Zusätzlich sind in die Diagramme Peakposition und Kristallorientierung für kfz-ZrN (grün) gemäß [75] eingetragen. Peakposition und Kristallorientierung für kfz-TiAlN wurde aus den Daten für TiN [76] und den Gitterparametern für TiN und TiAlN [25] mit Hilfe der Bragg-Bedingung $\sin\Theta = \frac{n\lambda}{2\cdot d}$ gemäß $\sin\Theta_{\text{TiAlN}} = \frac{d_{\text{TiN}}}{d_{\text{TiAlN}}} \cdot \sin\Theta_{\text{TiN}}$ berechnet.

In Abbildung 6.5 ist für TiAlN die Intensität über 2Θ aufgetragen. Im Zustand direkt nach

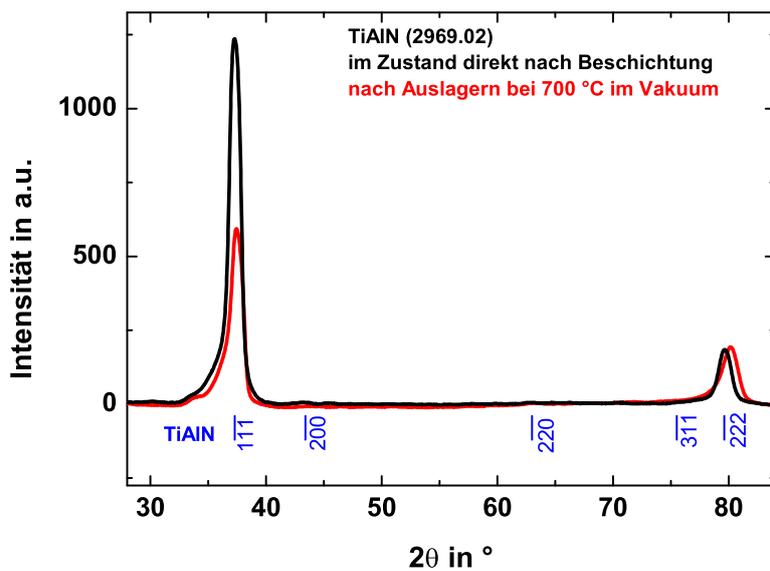


Abbildung 6.5: XRD-Spektrum von TiAlN (2969.02) im Zustand direkt nach der Beschichtung (schwarze Kurve) und im Zustand nach Auslagern bei 700 °C im Vakuum (rote Kurve). Zusätzlich eingezeichnet sind Peakposition und Kristallorientierung für kfz-TiAlN (blau).

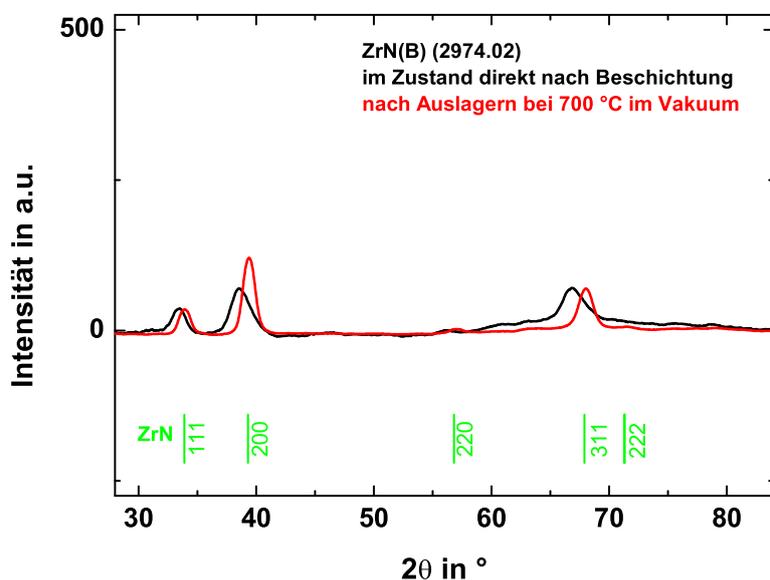


Abbildung 6.6: XRD-Spektrum von ZrN(B) (2974.02) im Zustand direkt nach der Beschichtung (schwarze Kurve) und im Zustand nach Auslagern bei 700 °C im Vakuum (rote Kurve). Zusätzlich eingezeichnet sind Peakposition und Kristallorientierung für kfz-ZrN (grün).

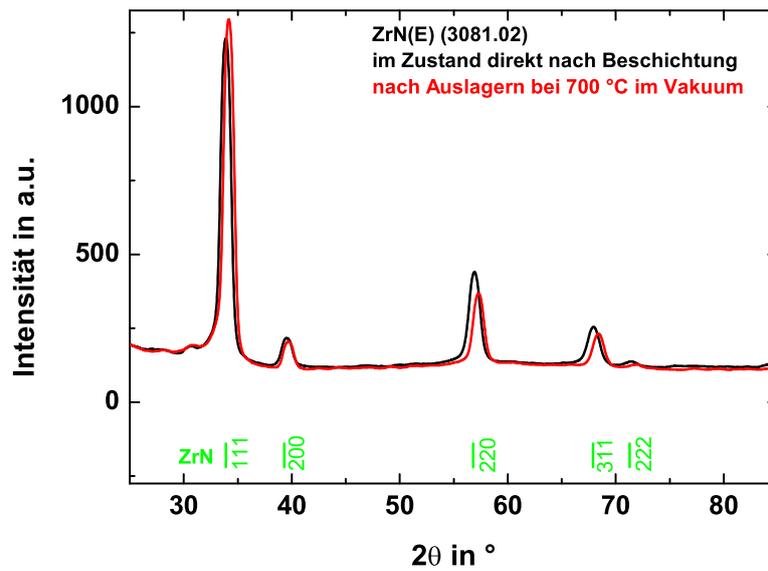


Abbildung 6.7: XRD-Spektrum von ZrN(E) (3081.02) im Zustand direkt nach der Beschichtung (schwarze Kurve) und im Zustand nach Auslagern bei 700 °C im Vakuum (rote Kurve). Zusätzlich eingezeichnet sind Peakposition und Kristallorientierung für kfz-ZrN (grün).

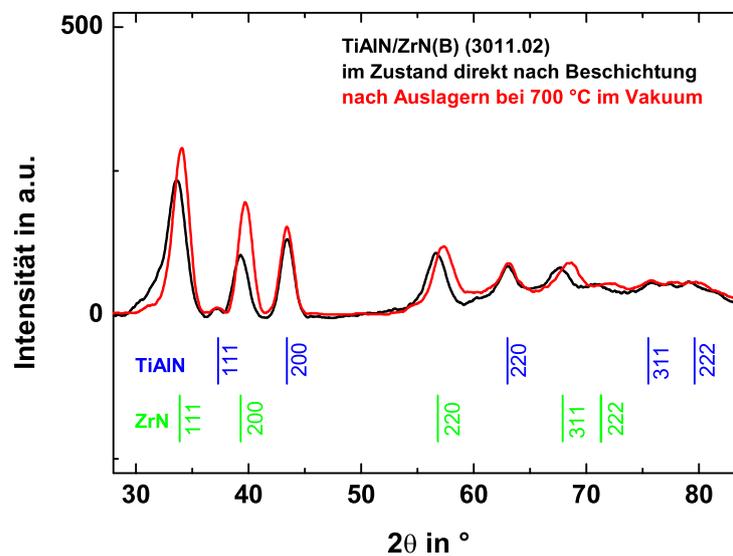


Abbildung 6.8: XRD-Spektrum von TiAlN/ZrN(B) (3011.02) im Zustand direkt nach der Beschichtung (schwarze Kurve) und im Zustand nach Auslagern bei 700 °C im Vakuum (rote Kurve). Zusätzlich eingezeichnet sind Peakposition und Kristallorientierung für kfz-TiAlN (blau) und für kfz-ZrN (grün).

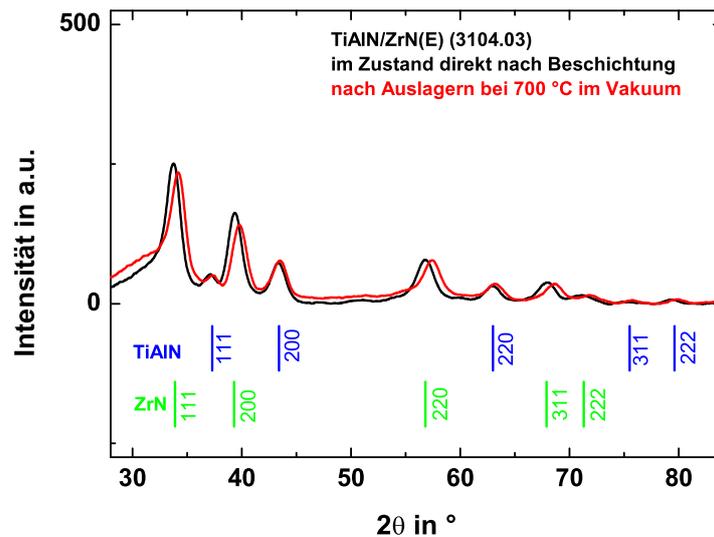


Abbildung 6.9: XRD-Spektrum von TiAlN/ZrN(E) (3104.03) im Zustand direkt nach der Beschichtung (schwarze Kurve) und im Zustand nach Auslagern bei 700 °C im Vakuum (rote Kurve). Zusätzlich eingezeichnet sind Peakposition und Kristallorientierung für kfz-TiAlN (blau) und für kfz-ZrN (grün).

der Beschichtung (schwarze Kurve) sind zwei Peaks zu sehen und zwar bei $2\Theta = 37,3^\circ$ und $2\Theta = 79,8^\circ$. Die Peaks können der kfz-TiAlN Struktur zugeordnet werden, der Peak bei $37,3^\circ$ entspricht der (111), der Peak bei $79,8^\circ$ entspricht der (222) Orientierung. Nach dem Auslagern (rote Kurve) ist eine geringe Verschiebung der zwei Röntgenpeaks zu größeren Braggwinkeln zu sehen, die Intensität des Peaks bei $37,3^\circ$ ist nur noch etwa halb so groß.

Das Spektrum der XRD-Analyse von ZrN(B) ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Im Zustand vor dem Auslagern (schwarze Kurve) sind deutliche Peaks bei $33,4^\circ$, $38,5^\circ$ und $66,9^\circ$ zu sehen, sie entsprechen näherungsweise der (111), (200) und (311) Orientierung für eine kfz-ZrN Struktur. Nach dem Auslagern (rote Kurve) ist eine Verschiebung der Peaks auf $33,9^\circ$, $39,4^\circ$ und $68,1^\circ$ zu beobachten. Die Position der Peaks nach dem Auslagern entspricht fast exakt der Position der Standards für kfz-ZrN. Die Peaks nach dem Auslagern sind schmaler, der Peak in (200) Orientierung weist zusätzlich eine höhere Intensität auf.

In Abbildung 6.7 ist das Spektrum der XRD-Analyse von ZrN(E) dargestellt. Ebenso wie bei ZrN(B) kann die beobachtete Kristallstruktur der von kfz-ZrN zugeordnet werden. Es sind Peaks für (111), (200), (220), (311) und (222) Orientierung zu sehen, vor dem Auslagern (schwarze Kurve) bei $33,8^\circ$, $39,5^\circ$, $56,8^\circ$, $67,9^\circ$ und $71,2^\circ$, nach dem Auslagern (rote Kurve) bei $34,1^\circ$, $39,5^\circ$, $57,2^\circ$, $68,3^\circ$ und $71,7^\circ$. Die größte Intensität ist in (111) Richtung.

Das Spektrum der XRD-Analyse von TiAlN/ZrN(B) ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Es sind ausschließlich Peaks zu sehen, die der Struktur von kfz-TiAlN bzw. der Struktur von kfz-ZrN zugeordnet werden können. Vor dem Auslagern (schwarze Kurve) bei $33,7^\circ$, $39,3^\circ$, $56,5^\circ$, $67,4^\circ$ für ZrN und bei $37,3^\circ$, $43,4^\circ$ und $63,0^\circ$ für TiAlN. Nach dem Auslagern (rote Kurve) ist eine geringe Verschiebung der ZrN(B) Peaks auf $34,1^\circ$, $39,8^\circ$, $57,2^\circ$, $68,5^\circ$ zu

sehen, die Peaks für (111) und (200) Orientierung weisen eine höhere Intensität auf. Die Position und Höhe der TiAlN Peaks bleibt nahezu unverändert.

In Abbildung 6.9 ist das Spektrum der XRD-Analyse von TiAlN/ZrN(E) dargestellt. Auch hier sind die beobachteten Peaks der kfz-TiAlN (bei $37,1^\circ$, $43,3^\circ$ und $63,0^\circ$) bzw. der kfz-ZrN Struktur (bei $33,7^\circ$, $39,2^\circ$, $56,8^\circ$, $67,5^\circ$) zuzuordnen (schwarze Kurve). Nach dem Auslagern (rote Kurve) ist eine geringe Verschiebung der ZrN(E) Peaks ($34,1^\circ$, $39,7^\circ$, $57,5^\circ$, $68,5^\circ$) zu beobachten, die Intensität bleibt näherungsweise unverändert. Bei TiAlN ist lediglich für den (111) Peak eine geringe Verschiebung auf $37,3^\circ$ zu sehen.

6.3 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zu den experimentellen Untersuchungen von Schichteigenspannungen (Kapitel 5) und die in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen zur Schichtstruktur diskutiert.

Die in Abschnitt 5.2 dargestellten Ergebnisse zeigen deutliche Unterschiede der Schichteigenspannungen von ZrN(B) und ZrN(E). Ursache hierfür ist, daß durch Anwendung einer negativen Substratbiasspannung während der Schichtabscheidung positive Ionen zum Substrat hin beschleunigt werden. Dies hat zur Folge, daß Schichten kompakt aufwachsen und entsprechend Druckeigenspannungen aufweisen (siehe hierzu beispielsweise [77]). Entsprechend weist ZrN(B) mit -7060 MPa aufgrund der Anwendung einer Substratbiasspannung von -40 V bedeutend höhere Druckeigenspannungen als ZrN(E) (-60 MPa) auf (vgl. Tabelle 5.2). TiAlN, wie ZrN(E) ohne Anwendung einer Substratbiasspannung abgeschieden, hat Druckeigenspannungen von -250 MPa. Ebenso ist die Anwendung einer Substratbiasspannung von -40 V bei der Abscheidung von ZrN(B) Ursache für die größere Dichte von ZrN(B) ($12,3$ g/cm³) im Vergleich zu ZrN(E) ($7,7$ g/cm³) (vgl. Tabelle 5.3). Die Dichte von TiAlN beträgt $4,2$ g/cm³. TiAlN/ZrN(B) besteht folglich aus Einzellagen stark unterschiedlicher Eigenspannungen und Dichten. Bei TiAlN/ZrN(E) weisen die Einzellagen ähnlich große Eigenspannungen auf, die Dichten unterscheiden sich weniger stark als bei TiAlN/ZrN(B).

Die Untersuchungen der Schichteigenspannungen bei TiAlN/ZrN(B) für unterschiedliche $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN(B)}}}$ zeigen einen starken Einfluß des Dickenverhältnisses auf σ_r . Der experimentell bestimmte Kurvenverlauf entspricht nur grob dem abgeschätzten (siehe Abbildung 5.7). Ursache hierfür ist vermutlich die Kombination von zwei Einzellagen mit stark unterschiedlichem σ_r . Vor allem bei relativ dünnen TiAlN Lagen wurden extrem hohe Druckeigenspannungen bestimmt. Ursache hierfür könnte beispielsweise eine Durchmischung von TiAlN mit biasgesputtertem ZrN(B) sein, die zu einer Verdichtung und damit zum zusätzlichen Aufbau von Druck führt. Weitere Untersuchungen hierzu, beispielsweise mittels REM an Bruchflächen, konnten nicht durchgeführt werden, da solche Schichten bereits während der Probenpräparation vom Substrat abplatzen. Bei TiAlN/ZrN(E) wurden unabhängig vom Dickenverhältnis etwa gleich große Schichteigenspannungen gemessen (siehe Abbildung 5.8). Bei Kombination von zwei Einzellagen mit ähnlichem σ_r spielt das Dickenverhältnis offenbar eine geringe Rolle für die Eigenspannungen in der Gesamtschicht.

Wie die Untersuchungen an TiAlN/ZrN(B) zeigen, ist der Einfluß der Gesamtschichtdicke auf σ_r gering. Durch insgesamt längere Beschichtungsdauern (Abscheidung einer größeren

Anzahl von Doppellagen), werden bei den relativ geringen Substrattemperaturen bei der Beschichtung von $T_B = 150\text{ °C}$ Prozesse, die zu Änderungen von σ_r führen, nur in geringem Maße aktiviert (vgl. die Untersuchungen in Abschnitt 5.3.2).

In Untersuchungen von TiAlN/ZrN zeigte sich ein Einfluß von Λ auf σ_r . Bei TiAlN/ZrN(B) wurden experimentell geringere Druckeigenstressungen gemessen als gemäß Gleichung (3.5) abgeschätzt wurden (siehe Abbildung 5.5). Der Verlauf $\sigma_{r,\text{exp}}-\Lambda$ entspricht qualitativ dem in Abbildung 5.2 dargestellten schematischen Verlauf der Schichteigenstressungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Für $\Lambda < 150\text{ nm}$ ist $\sigma_{r,\text{exp}}$ bedeutend kleiner als $\sigma_{r,\text{abg.}}$. Erst für $\Lambda > 150\text{ nm}$ nähert sich $\sigma_{r,\text{exp}}$ den abgeschätzten Werten an. Die in Tabelle 5.3 zusammengefaßten Dichten ρ zeigen qualitativ ein mit σ_r vergleichbares Verhalten. Bei TiAlN/ZrN(B) wurde eine geringere Dichte gemessen als abgeschätzt. Bei dem hier vorliegenden Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN(B)}}} = \frac{2}{1}$ liegen bei $\Lambda = 150\text{ nm}$ Einzellagen der Dicke $d_{\text{TiAlN}} = 100\text{ nm}$ und $d_{\text{ZrN}} = 50\text{ nm}$ vor. Eine mögliche Erklärung für die vergleichsweise geringen Druckeigenstressungen und Dichten, nämlich eine lockere, poröse Schichtstruktur, konnte ausgeschlossen werden, da die TEM-Aufnahmen von TiAlN/ZrN(B) bereits bei Einzellagendicken von weniger als 10 nm durchgängige, kompakte Lagen sowie glatte Grenzflächen zeigen (siehe Abbildung 6.1). Eine weitere mögliche Ursache ist, daß sich an den glatten Grenzflächen (TiAlN-ZrN(B) bzw. ZrN(B)-TiAlN) jeweils moderate Zugeigenstressungen aufbauen. Die Überlagerung solcher Zugeigenstressungen an den Grenzflächen mit den Druckeigenstressungen innerhalb der Schichtlagen könnte den in Abbildung 5.5 dargestellten Verlauf beschreiben. Wichtige experimentelle Untersuchungen hierzu wären Messungen der Schichteigenstressungen während des Abscheidungsprozesses, wie sie beispielsweise in [58] für Ag/Cu Schichten beschrieben sind, wobei dort Druckeigenstressungen an den Grenzflächen beobachtet werden. Solche Untersuchungen waren jedoch in der verwendeten Beschichtungsanlage technisch nicht realisierbar.

Bei TiAlN/ZrN(E) wurden im Gegensatz zu TiAlN/ZrN(B) höhere Druckeigenstressungen, als gemäß Gleichung (3.5) abgeschätzt, bestimmt (siehe Abbildung 5.6). Die in Tabelle 5.3 zusammengefaßten Dichten ρ zeigen auch hier qualitativ ein mit σ_r vergleichbares Verhalten, nämlich eine größere Dichte als abgeschätzt. Vermutlich steht diese vergleichsweise größere Dichte bei TiAlN/ZrN(E) in direktem Zusammenhang mit den vergleichsweise höheren Druckeigenstressungen (jeweils Vergleich zwischen gemessenen und abgeschätzten Werten). Die TEM-Aufnahmen von TiAlN/ZrN(E) zeigen bei Einzellagendicken von weniger als 10 nm durchgängige, kompakte Lagen (siehe Abbildung 6.2), sie liefern keinen Hinweis auf eine besonders große Dichte. Jedoch sind die Grenzflächen bei TiAlN/ZrN(E) im Gegensatz zu TiAlN/ZrN(B) vergleichsweise rau. Eine mögliche Erklärung für die gemessene Verdichtung bei TiAlN/ZrN(E) ist, daß bei gleicher Substratoberfläche rauhe Oberflächen effektiv größer sind als glatte Oberflächen. Entsprechend würden mehr Teilchen pro Volumeneinheit adsorbiert werden. In Abbildung 6.10 ist das schematisch für eine Monolage dargestellt. Auf einer glatten Oberfläche bilden 9 Teilchen eine Lage (links), auf einer rauhen Oberfläche 10 Teilchen (rechts). Als Grundfläche zur Bestimmung der Dichte wird in beiden Fällen die Substratfläche A zu Grunde gelegt, so daß in diesem schematischen Beispiel im rauhen Fall effektiv eine um 10 % größere Teilchendichte (Teilchen pro Lage) vorhanden ist. Zumindest bei kleinen Übergitterperioden, bei denen also nur wenige Atomlagen vorhanden sind, kann dieser Effekt zu einer Verdichtung des Materials führen. In wie weit diese anschauliche Vorstellung zutrifft, bis zu welcher Dicke der Lagen das gültig wäre und welche Mechanismen bei der Schichtabscheidung dafür zu betrachten wären, konnte innerhalb der Arbeit

nicht gelöst werden. Hierzu sind grundlegende experimentelle Untersuchungen und Modellrechnungen zum Anfangsstadium des Schichtwachstums erforderlich. Eine weitere mögliche Erklärung für die relativ hohen Druckeigenspannungen bei TiAlN/ZrN(E) ist, daß sich an den vergleichsweise rauhen Grenzflächen (TiAlN-ZrN(E) bzw. ZrN(E)-TiAlN) jeweils moderate Druckeigenspannungen aufbauen. Die Überlagerung solcher Druckeigenspannungen an den Grenzflächen mit den Eigenspannungen innerhalb der Schichtlagen könnte den in Abbildung 5.6 dargestellten Verlauf beschreiben. Wie jedoch bereits oben beschrieben, konnten experimentelle Untersuchungen hierzu nicht durchgeführt werden.

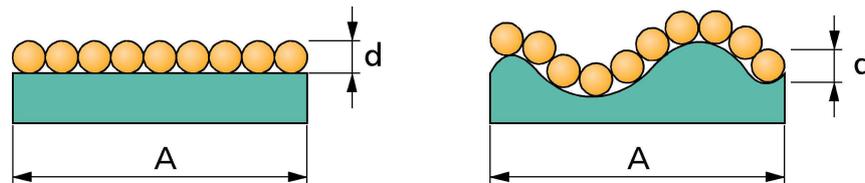


Abbildung 6.10: Anzahl der Teilchen einer Monolage bei glatter (links) und rauher Oberfläche (rechts). Die Substratoberfläche A ist in beiden Fällen gleich groß.

Ursache für die unterschiedliche Schichtstruktur von TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) sind die unterschiedlichen Abscheideparameter von ZrN. Die Anwendung von $U_{\text{Bias}} = -40$ V bei der Abscheidung von ZrN(B) ist dabei die entscheidende Ursache für die glatten Grenzflächen bei TiAlN/ZrN(B). Der Übergang von TiAlN auf ZrN ist bei TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) unterschiedlich. Da in beiden Fällen die gleichen Abscheideparameter für TiAlN angewendet werden, wird TiAlN offenbar mit einer hohen Konturentreue auf der jeweils vorgegebenen Oberfläche abgeschieden, so daß bei TiAlN/ZrN(B) glatte, bei TiAlN/ZrN(E) vergleichsweise rauhe Übergänge von TiAlN auf ZrN vorliegen.

Untersuchungen zum Einfluß der Substratbiasspannung auf die Struktur innerer Grenzflächen sind in der Literatur beschrieben. In [78,79,80] sind TEM-Untersuchungen zum Einfluß von Abscheidparametern auf die Mikrostruktur von (Ti,Al)N/Mo Übergitterschichten dargestellt. Bei angewendeten Substratbiasspannungen im Bereich von -40 V bis -80 V zeigt sich, daß die Trennung der Einzellagen mit zunehmender negativer Substratbiasspannung deutlicher wird, ebenso die Glätte der inneren Grenzflächen. In [81] werden Untersuchungen von inneren Grenzflächen bei TiN/AlN Mehrlagenschichten beschrieben. In diesen Untersuchungen wird durch zusätzlichen Ionenbeschuß nach Abscheidung jeder Einzellage die Rauigkeit innerer Grenzflächen beeinflusst, dabei wird beobachtet, daß mit zunehmender Ionenenergie, was in der Wirkung zunehmender negativer Substratbiasspannung entspricht, glattere Grenzflächen erreicht werden. In [79] wird eine gute Übereinstimmung zwischen der Rauigkeit innerer Grenzflächen und der Rauigkeit der Schichtoberfläche bestimmt (vgl. hierzu die AFM-Aufnahmen in Abbildung 8.4 und in Abbildung 8.5 zur Bestimmung der Schichtrauigkeit von TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E)).

Die in Abschnitt 5.3.1 untersuchten TiAlN/ZrN Schichten zeigen eine Änderung der Schichteigenspannung σ_r in Richtung abnehmender Druckeigenspannung bzw. zunehmender Zugeigenspannung nach dem ersten Aufheiz-, Abkühlzyklus im Temperaturbereich von 20 °C bis 400 °C. Zwischen TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) Übergitterschichten bestehen jedoch zwei wesentliche Unterschiede. Bei TiAlN/ZrN(B) ist ein Einschwenken von σ_r in Richtung abnehmender Druckeigenspannungen bei 350 °C, bei TiAlN/ZrN(E) bereits bei

150 °C zu sehen. Die Veränderung von $\sigma_r(\text{RT})$ nach dem ersten Aufheiz-, Abkühlzyklus beträgt bei TiAlN/ZrN(B) 500 MPa, bei TiAlN/ZrN(E) 1500 MPa. In weiteren Aufheiz-, Abkühlzyklen in diesem Temperaturbereich wurden keine weiteren Änderungen von $\sigma_r(\text{RT})$ bei Raumtemperatur bestimmt.

Nach Auslagerungsversuchen im Vakuum bei Temperaturen bis 700 °C wurden weitere Änderungen von $\sigma_r(\text{RT})$ in Richtung Zugeigenspannungen gemessen. Bei TiAlN/ZrN(E) waren diese bereits bei $T_A = 450$ °C so groß, daß die Schichten Zugrisse aufwiesen. Bei TiAlN/ZrN(B) wurden ebenfalls weitere Spannungsänderungen in Richtung Zug gemessen, wobei bei konstantem T_A nach jeweils 30 min Auslagerungsdauer keine weiteren Änderungen auftraten. Je höher T_A , umso größer waren die Änderungen von $\sigma_r(\text{RT})$ in Richtung Zug. Für T_A im Bereich 400 °C bis 600 °C wurde näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen $\sigma_r(\text{RT})$ und T_A bestimmt. Mit Hilfe einer Fitgerade wurde eine Temperatur von $T_A = 310$ °C ermittelt, bei der die Spannungsänderungen einsetzen. Diese Temperatur stimmt recht gut mit der Temperatur überein, bei der für TiAlN/ZrN(B) ein Einschwenken von σ_r in Richtung abnehmender Druckeigenspannungen beobachtet wird (siehe Abbildung 5.10).

Änderungen von σ_r aufgrund thermischer Beanspruchung der Schichten können mehrere unterschiedliche Ursachen haben. Zu nennen sind hierbei thermisch aktivierte Deformationsprozesse wie die Bewegung von Versetzungen, das Ausheilen von Schichtdefekten oder die Desorption während des Abscheidungsprozesses lose in die Schicht eingebauter Gasteilchen (Argon, Stickstoff). Nach [49] gehorchen thermisch aktivierte Prozesse Gleichungen vom Typ

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma(0)} = [1 + k_\sigma \cdot \exp[-\frac{Q_\sigma}{k_B T}] \cdot t]^{-m}. \quad (6.1)$$

Dabei ist k_σ eine Konstante, Q_σ die Aktivierungsenergie für solche Prozesse, m der Relaxationskoeffizient und t die Zeit. Der Verlauf der gemessenen $\sigma_r(\text{RT})$ in Abbildung 5.12 konnte mit Gleichung (6.1) und einem Relaxationskoeffizient $m = 2$ zwar recht gut angefitet werden, jedoch war es nicht möglich die Werte von $\sigma_r(\text{RT})$ durch eine Fitkurve zu reproduzieren. Dies liegt daran, daß sich die unterschiedlichen Ursachen für Spannungsänderungen nicht durch eine Gleichung allein ausdrücken lassen [49]. Darüber hinaus kann durch Gleichungen vom Typ (6.1) kein Wechsel des Vorzeichens von σ_r (hier von Druck nach Zug bei $T_A > 550$ °C) beschrieben werden.

Ein weiterer, bisher noch nicht angesprochener Effekt, der eine Änderung der Schichteigenspannungen in Richtung Zug verursachen könnte, ist die Ausbildung einer Mischphase. In [82] wird dies bei Nb/Al Schichten, die eine NbAl Mischphase bilden, beschrieben. In den Untersuchungen zur Kristallstruktur von TiAlN/ZrN (siehe Abschnitt 6.2) wurden jedoch keine Hinweise auf die Bildung einer Mischphase nach Auslagern bei 700 °C gefunden, so daß dieser Effekt hier nicht als Ursache für die Spannungsänderung in Frage kommt.

Nach dem Auslagern sind bei TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) unwesentliche Veränderungen bezüglich Schärfe und Rauigkeit der Grenzfläche zu beobachten. Der etwas höhere Kontrast in den TEM-Aufnahmen nach dem Auslagern (Abbildungen 6.3 und 6.4) ist vermutlich zufällig und hat seine Ursache in geringen Unterschieden (z.B. Dicke) der präparierten Proben. Ein Vergleich der Übergitterperiode vor und nach dem Auslagern zeigt sowohl bei TiAlN/ZrN(B) als auch bei TiAlN/ZrN(E) eine Zunahme von Λ . Für TiAlN/ZrN(E)

beträgt diese Zunahme etwa 20 %, für TiAlN/ZrN(B) etwa 10 %. Eine mögliche Ursache für diese Zunahme ist eine Oxidation der Schichten bei der an Luft durchgeführten Auslagerung, es wurden in den Untersuchungen jedoch keine Hinweise auf eine Sauerstoffaufnahme der Schichten gefunden. In Abschnitt 5.3.3 wurden jeweils Schichtdicken vor und nach dem Auslagern profilometrisch bestimmt und miteinander verglichen. Bei TiAlN/ZrN(E) wurde hier eine Zunahme der Schichtdicke von 10 % bestimmt, die nun im Gefüge anhand der Zunahme von Λ qualitativ bestätigt wird. Für TiAlN/ZrN(B) wurde in Abschnitt 5.3.3 keine Veränderung der Schichtdicke gemessen, die anhand der TEM-Aufnahmen bestimmte Zunahme konnte mit dem profilometrischen Verfahren nicht aufgelöst werden.

Die relativ großen Änderungen von $\sigma_r(\text{RT})$ bei TiAlN/ZrN(E), vor allem aber die beobachtete Zunahme der Schichtdicke (bei konstanter Schichtmasse) auf Substraten aus Silicium und Quarzglas nach Auslagern bei 500 °C ist eine Beobachtung, die bisher in der Literatur nicht beschrieben ist. Der Vergleich der Schichtdicken vor und nach dem Auslagern auf unterschiedlichen Substratmaterialien zeigt einen direkten Zusammenhang zwischen thermisch induzierten Eigenspannungen und der Änderung der Schichtdicke. Bei thermisch induzierten Zugeigenspannungen (Stahl als Substrat) wird keine Veränderung der Schichtdicke beobachtet. Wird Druck thermisch induziert, so wird eine Zunahme der Schichtdicken gemessen, die umso größer ist, je größer die Druckeigenspannungen sind (10 % Zunahme auf Silicium, 20 % auf Quarzglas).

Im folgenden wird für einen rein elastischen, also reversiblen, Fall die Zunahme der Schichtdicke durch Druck betrachtet. Mit dem Hookeschen Gesetz

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (6.2)$$

und Gleichung (5.6) ergibt sich als relative Längendehnung ϵ bei Auslagerung von Raumtemperatur RT auf 500 °C:

$$\epsilon = (\alpha_c - \alpha_{\text{st}})(\text{RT} - 500^\circ\text{C}). \quad (6.3)$$

Zur Berechnung werden für α_c $7,6 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ für TiAlN und $7,3 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ für ZrN, für α_{st} $0,56 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ für Quarzglas und $2,53 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ für Silicium angewendet (vgl. Tabelle 5.1) sowie ein Dickenverhältnis $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}} = \frac{4}{5}$. Damit ergibt sich im elastischen Fall eine Zunahme der Schichtdicke bei TiAlN/ZrN(E) auf Quarzglas von 0,3 % und auf Silicium von 0,2 %. Die beobachtete Zunahme der Schichtdicke ist bedeutend größer als in dieser elastischen Abschätzung. Die Ursache für die große Zunahme der Schichtdicke liegt vermutlich ebenso wie die Ursache für die relativ hohe Schichtdichte ρ bei TiAlN/ZrN(E) (vgl. Abschnitt 5.2.4) im Mechanismus bei der Schichtabscheidung und der Ausbildung des Schichtgefüges. Zur eingehenden Beschreibung sind jedoch Modellrechnungen zum Anfangsstadium des Schichtwachstums und zur Ausbildung des Schichtgefüges unter thermischer und mechanischer Beanspruchung notwendig.

In den XRD-Untersuchungen wurde für TiAlN eine deutlich bevorzugte Kristallorientierung gefunden, ersichtlich an den starken (111) und (222) Reflexen (siehe Abbildung 6.5). Die (111) Orientierung ist typisch für stengelförmiges Schichtwachstum [80]. Stengelförmiges Schichtwachstum bildet sich nach [25] vornehmlich bei Schichtabscheidung ohne Anwendung einer negativen Substratbiasspannung aus. Wie in Tabelle 3.1 dargestellt, wurde TiAlN ohne negative Substratbiasspannung abgeschieden. Die Ursache für die Abnahme der Intensität

des (111) Peaks nach dem Auslagern ist unklar, da die Intensität des (222) Peaks nicht gleichermaßen eine Abnahme aufweist.

Nach [80, 83] ergibt sich bei höherer Teilchenenergie im Abscheidungsprozess eine bevorzugte Orientierung in (200) Richtung. Durch die Anwendung einer negativen Substratbiasspannung von -40 V bei der Abscheidung von ZrN(B) (vgl. Tabelle 3.1), ist die Teilchenenergie höher als bei TiAlN oder bei ZrN(E). Entsprechend ist bei ZrN(B) ein deutlicher Peak in (200) Richtung vorhanden. Zusätzlich sind Peaks in (111) und in (311) Richtung zu sehen, bei ZrN(B) wurde also keine Vorzugsrichtung gefunden (siehe Abbildung 6.6). Vor dem Auslagern ist die Position der Peaks bei etwas kleineren Braggwinkeln als die Standards für ZrN, was nach der Braggbedingung auf etwas größere Gitterparameter schließen läßt. Diese wurden vermutlich durch den Einbau von Sputtergas in die Schichten verursacht. Nach dem Auslagern entsprechen die Peakpositionen sehr gut denen der Standards. Die Ursache für die Verschiebung der Peaks ist somit ein Ausdiffundieren der Sputtergasatome beim Auslagern. Der Peak in (200) Richtung weist nach dem Auslagern eine bedeutend höhere Intensität auf, offenbar hat sich außerdem die Kristallordnung in der Schicht, vermutlich durch Korngrößenwachstum, erhöht.

ZrN(E) ist ebenfalls polykristallin (siehe Abbildung 6.7). Aufgrund der geringeren Teilchenenergie bei der Schichtabscheidung ist hier der mit Abstand stärkste Peak in (111) Richtung. Die Positionen der Peaks entsprechen näherungsweise denen der ZrN Standards. Es sind nur geringe Veränderungen der Peaks bezüglich Position und Intensität nach dem Auslagern zu beobachten. Offenbar wird bei der Abscheidung von ZrN(E) bedeutend weniger Sputtergas in die Schichten eingebaut als bei ZrN(B).

TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) sind sowohl für TiAlN als auch für ZrN polykristallin (siehe Abbildung 6.8 und 6.9). Bei TiAlN Einfachschichten (Abbildung 6.5) sind ausschließlich Peaks in (111) und (222) Richtung zu sehen, dagegen weist die Kristallstruktur von TiAlN in TiAlN/ZrN(B) zusätzlich deutliche Peaks in (200) und (220) Richtung auf. Bei ZrN(B) in TiAlN/ZrN(B) sind Peaks in (111), (200), (220) und (311) Richtung zu sehen, in ZrN(B) Einfachschichten hingegen nur in (111), (200) und (311) Richtung. Bei ZrN(E) in TiAlN/ZrN(E) entspricht die Kristallorientierung ebenfalls nicht der bei Einfachschichten beobachteten. Offensichtlich bildet sich hier bei dünnen Einzellen keine Vorzugsrichtung der Kristalle aus. In [84] wurden TiAlN/ZrN Schichten bezüglich ihrer Kristallorientierung untersucht. Auch in den dort beschriebenen Untersuchungen wurde keine Vorzugsrichtung gefunden.

Welche Kristallorientierung an der Grenzfläche zwischen TiAlN und ZrN vorliegt und ob sich kohärente Phasengrenzen ausbilden, konnte anhand der XRD-Spektren nicht entschieden werden. Möglich wäre, daß jeweils in bestimmten Bereichen (111) Übergänge, in anderen Bereichen (200), (220) bzw. (311) Übergänge von einem zum anderen Schichtmaterial vorliegen. Untersuchungen hierzu könnten beispielsweise mit hochauflösenden TEM (HRTEM) durchgeführt werden.

Bei TiAlN/ZrN(B) ist für ZrN(B) eine Verschiebung der Peaks und eine Zunahme der Peakintensität nach dem Auslagern zu sehen. Dieses Verhalten wurde auch für ZrN(B) Einfachschichten (Abbildung 6.6) gesehen und bereits oben diskutiert. Auf den in Abschnitt 6.1 dargestellten TEM-Aufnahmen sind bei TiAlN/ZrN(B) nur für ZrN(B), bei TiAlN/ZrN(E) sowohl für TiAlN als auch für ZrN(E) Veränderungen der Dicke der Einzellen zu se-

hen. Die Peakpositionen in den XRD-Spektren verschieben sich bei TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) jeweils nur für ZrN. Es besteht offensichtlich kein direkter Zusammenhang zwischen der Veränderung der Peakposition und der Dicke der Einzellagen. Darüber hinaus gehen die in den XRD-Spektren beobachteten Peakverschiebungen nach dem Auslagern in Richtung größerer Braggwinkel und damit kleinerer Gitterparameter und sind somit ein Indiz für eine Abnahme und nicht für die beobachtete Zunahme der Schichtdicke.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß in den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zu Schichteigenspannungen und zur Schichtstruktur von TiAlN/ZrN deutliche Unterschiede zwischen den zwei Modifikationen TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) bezüglich Schichteigenspannungen und Schichtmikrostruktur gefunden wurden, die hauptsächlich von dem Abscheideparameter Substratbiasspannung gegeben sind. Die Kristallstruktur von TiAlN/ZrN wird hingegen nur unwesentlich von den jeweils unterschiedlichen Abscheideparametern beeinflußt. Für zwei experimentelle Ergebnisse, und zwar für die im Vergleich zu den durchgeführten Abschätzungen jeweils stark abweichenden Eigenspannungen und Dichten von TiAlN/ZrN(B) (geringere Werte) und von TiAlN/ZrN(E) (höhere Werte) sowie für die Dickenzunahme von TiAlN/ZrN(E) nach Auslagerung, konnte bisher keine befriedigende Beschreibung und Erklärung gefunden werden. Zur Aufklärung dieser experimentellen Befunde sind weitere, über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehende, Untersuchungen erforderlich.

Kapitel 7

Untersuchungen zum Oxidationsverhalten

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von TiAlN/ZrN beschrieben. Eine Beschreibung zur experimentellen Durchführung der Untersuchungen ist in Abschnitt 7.1 dargestellt. In Abschnitt 7.2.1 sind Untersuchungen zur Schichtzusammensetzung der Einfachschichten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) zusammengefaßt. Schwerpunkt der Untersuchungen an TiAlN/ZrN bildeten dynamische Versuche (Abschnitt 7.2.2) und isotherme Versuche (Abschnitt 7.2.3) zur Oxidationskinetik. Mit den so erzielten Ergebnissen wurde die Aktivierungsenergie E_a für die Oxidation von TiAlN/ZrN berechnet. Die Ergebnisse der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen zum Oxidationsverhalten werden in Abschnitt 7.3 zusammengefaßt und diskutiert.

7.1 Versuchsdurchführung

Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von TiAlN/ZrN, vor allem zur dynamischen und isothermen Oxidationskinetik, wurden mittels thermogravimetrischer Analysen (TGA) durchgeführt. Eingesetzt wurde eine Thermowaage der Firma Netzsch, STA 449C. Die zu untersuchenden Proben werden während eines einstellbaren Temperatur-Zeit-Verlaufes mit einer hochpräzisen Waage gewogen. Die digitale Waage hat eine Auflösung von $\pm 1 \mu\text{g}$. Im gesamten Temperaturbereich (STA 449C: RT bis 1600 °C) sind Messungen in verschiedenen Gasatmosphären möglich, der vakuumdichte Aufbau erlaubt dabei die Durchführung von quantitativen Messungen in hochreinen Gasatmosphären sowie unter Vakuum (bis in den Druckbereich von 10^{-2} Pa).

Bei der Bestimmung des Oxidationsverhaltens von Schichten muß gewährleistet sein, daß Ursachen für Massenänderungen ausschließlich in einer Veränderung des Schichtmaterials liegen. Für solche Untersuchungen werden entweder freistehende Schichten, die nach der Beschichtung chemisch vom Substrat abgelöst worden sind (siehe z.B. [85]), oder Schichten auf Substratmaterialien, die im untersuchten Temperaturbereich nicht oxidieren, verwendet. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden für Schichten auf Quarzglas, das bis zu einer Temperatur von 1000 °C nicht oxidiert, durchgeführt (siehe Abschnitt

3.2.1).

Um hierbei einen Vergleich des Oxidationsverhaltens von verschiedenen Schichten zu erhalten, ist die in der Literatur übliche Größe Massenänderung pro Fläche $\frac{\Delta m}{A}$ zu betrachten. Bei den verwendeten Quarzglassubstraten (Durchmesser: 18 mm) ist die der Oxidation ausgesetzte Schichtoberfläche näherungsweise $A = \pi \cdot 81 \text{ mm}^2 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ und für alle untersuchten Schichten gleich groß. Auftriebseffekte, die während der Messung von durchströmendem Gas verursacht werden können, wurden durch Skalierung mit einer Referenzmessung berücksichtigt. Die Schichtmasse wurde durch Wiegen der Substrate vor und nach der Beschichtung bestimmt. Die Waage der TGA wurde entsprechend der jeweiligen Schichtmasse so eingestellt, daß die Schichtmasse 100 % der zu wiegenden Substanz entspricht. Bei der Bestimmung von Massenänderungen des Schichtmaterials war vor allem die Tatsache, daß die Schichtmasse, die bei den untersuchten Schichten etwa 1 mg betrug, nur etwa 0,2 % der Gesamtmasse von Schicht und Substrat ausmacht, zu beachten. Die angegebenen Genauigkeiten der verwendeten Waagen sind zwar besser als $1 \mu\text{g}$, jedoch treten Unsicherheiten vor allem aufgrund statistischer Schwankungen beim Wiegen auf. Diese Schwankungen betragen etwa 0,03 mg und sind der ausschlaggebende Faktor für die hier erreichbare Meßgenauigkeit. Damit sind grundsätzlich Unsicherheiten bei der Bestimmung von $\frac{\Delta m}{A}$ von etwa $0,1 \text{ g/m}^2$ zu berücksichtigen.

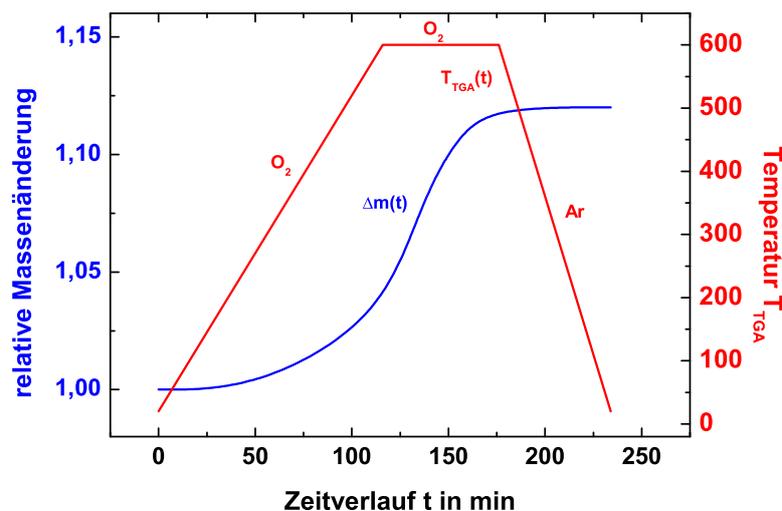


Abbildung 7.1: Schematischer Verlauf einer TGA. Die rote Kurve (rechte Achse) zeigt den eingestellten Temperatur-Zeit-Verlauf; hier: Aufheizen bis 600 °C mit 5 K pro Minute, 60 min bei 600 °C halten (jeweils in Sauerstoff-Atmosphäre), Abkühlen mit 10 K pro Minute (in Argon-Atmosphäre). Die blaue Kurve (linke Achse) zeigt die relative Massenzunahme der untersuchten Probe.

Ein schematischer Verlauf für eine TGA ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Aufgetragen ist die detektierte Massenänderung über der Zeit (blaue Kurve, linke Achse) sowie der eingestellte Temperatur-Zeit-Verlauf (rote Kurve, rechte Achse). Zusätzlich kann mit der verwendeten Apparatur die Gasatmosphäre innerhalb des Versuches geändert werden, in diesem Beispiel Sauerstoff während des Aufheizens und Haltens, Argon beim Abkühlen.

Untersuchungen von TiAlN/ZrN Übergitterschichten sowie von entsprechenden TiAlN und ZrN Einfachschichten wurden gemäß nachfolgend beschriebener Versuchsparameter durchgeführt.

Versuchsreihe 1 (teildynamisch): Heizen bis 600 °C mit 5 K pro Minute, anschließend 60 Minuten bei 600 °C halten, Versuche in Sauerstoffatmosphäre (25 sccm Sauerstofffluß). Abkühlen in Argonatmosphäre.

Versuchsreihe 2 (dynamisch): Heizen bis 700 °C mit 2 K pro Minute, Versuche in Sauerstoffatmosphäre (25 sccm Sauerstofffluß). Abkühlen in Argonatmosphäre.

Versuchsreihe 3 (isotherm): Aufheizen und Abkühlen in Argonatmosphäre. Halten im Temperaturbereich von 550 °C bis 700 °C für 60 Minuten in Sauerstoffatmosphäre (25 sccm Sauerstofffluß).

Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung der Einfachschichten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) wurde Versuchsreihe 2 variiert. In diesen Untersuchungen wurde bis zu einer Temperatur von 1000 °C statt 700 °C geheizt und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis keine Massenänderung mehr zu beobachten war, so daß von einer vollständigen Oxidation der Schichten ausgegangen werden konnte (siehe Abschnitt 7.2.1). In Abschnitt 7.2.2 sind dynamische Versuche zur Oxidationskinetik (Versuchsreihe 1 und Versuchsreihe 2), in Abschnitt 7.2.3 sind isotherme Versuche zur Oxidationskinetik beschrieben (Versuchsreihe 3).

7.2 Experimentelle Ergebnisse

7.2.1 Schichtzusammensetzung der Einfachschichten TiAlN und ZrN

Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung von TiAlN und ZrN wurden chemische Analysen nach der Methode der Veraschung durchgeführt (vgl. die in [86] beschriebene Vorgehensweise zur Bestimmung der Stöchiometrie). Bei dieser gravimetrischen Methode wird ausgenutzt, daß in vielen Fällen Übergangsmetallverbindungen beim Glühen an einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei hohen Temperaturen (1000 °C) in reine Oxide, deren chemische Zusammensetzung bekannt ist, übergehen. Experimentell zu erfassende Größen sind dabei die Masse der Schicht vor und nach der Oxidation. Weiterhin müssen die molaren Massen der beteiligten Reaktionspartner und die chemische Reaktion bekannt sein. In Tabelle 7.1 ist für die untersuchten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) Schichten die Masse vor und nach der Oxidation dargestellt.

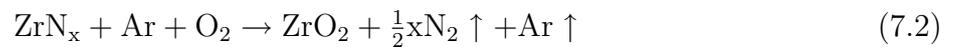
Gemäß der in Abschnitt 6.2 dargestellten XRD-Spektren liegen TiAlN und ZrN jeweils in kfz-Kristallstruktur vor. Zusätzlich zu den Schichtkomponenten Ti, Al, N bzw. Zr, N ist ein möglicher Einbau des Sputtergases Ar in die Schichten zu berücksichtigen. Gleichung (7.1) ist die Reaktionsgleichung für die Oxidation von Titanaluminiumnitrid $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}_x$ zu Tioxid TiO_2 und Aluminiumoxid Al_2O_3 . Die Zusammensetzung der Metallkomponenten in der Schicht entspricht dabei der Zusammensetzung im verwendeten Sputtertarget.



Schicht	Schichtmasse vor Oxidation	Schichtmasse nach Oxidation
TiAlN	0,79 mg	0,97 mg
ZrN(B)	0,96 mg	1,06 mg
ZrN(E)	1,15 mg	1,28 mg

Tabelle 7.1: Schichtmassen der untersuchten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) Schichten vor und nach der Oxidation.

Gleichung (7.2) ist die Reaktionsgleichung der Umsetzung von Zirkoniumnitrid ZrN in Zirkoniumoxid ZrO₂.



Für die Bestimmung der Schichtzusammensetzung wird der Ar-Anteil in den Schichten als vernachlässigbar klein betrachtet. Durch Anwendung dieser Näherung ergeben sich für die untersuchten Schichten aus den Schichtmassen vor und nach der Oxidation (siehe Tabelle 7.1), den molaren Massen sowie den oben dargestellten Reaktionsgleichungen folgende Schichtzusammensetzungen, die in Tabelle 7.2 zusammengefaßt sind. Die untersuchten Schichten weisen einen überstöchiometrischen Stickstoff-Anteil auf.

Schicht	Schichtzusammensetzung
TiAlN	Ti _{0,5} Al _{0,5} N _{1,13}
ZrN(B)	ZrN _{1,45}
ZrN(E)	ZrN _{1,29}

Tabelle 7.2: Durch Veraschungsversuche experimentell bestimmte Schichtzusammensetzung von TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E) Einfachschichten.

7.2.2 Oxidationskinetik, Dynamische Versuche

Entsprechend der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Parameter wurden in Versuchsreihe 1 und Versuchsreihe 2 (teil-)dynamische Versuche zum Oxidationsverhalten von TiAlN/ZrN durchgeführt. Untersucht wurden TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) mit unterschiedlichen Übergitterperioden Λ , mit unterschiedlichen Dickenverhältnissen $\frac{d_{\text{TiAlN}}}{d_{\text{ZrN}}}$ in den Doppellagen sowie mit inversem Schichtaufbau (ZrN/TiAlN). Zusätzlich untersucht wurden die entsprechenden Einfachschichten TiAlN, ZrN(B) und ZrN(E).

In Abbildung 7.2 sind TGA Meßkurven von unterschiedlichen TiAlN/ZrN Schichten aus Versuchsreihe 1 dargestellt. Aufgetragen ist die Massenänderung pro Fläche $\frac{\Delta m}{A}$ (linke Achse) über der Auslagerungsdauer t sowie der angewendete Temperatur-Zeit-Verlauf (rechte Achse). Bei relativ geringen Temperaturen ($T < 300$ °C) ist eine Massenabnahme zu sehen. Eine Massenzunahme und damit der Beginn der Oxidation der Schichten wird bei verschiedenen Auslagerungsdauern für die unterschiedlichen Schichten beobachtet. Mit zunehmender Auslagerungsdauer ist eine geringer werdende Massenzunahme zu beobachten.

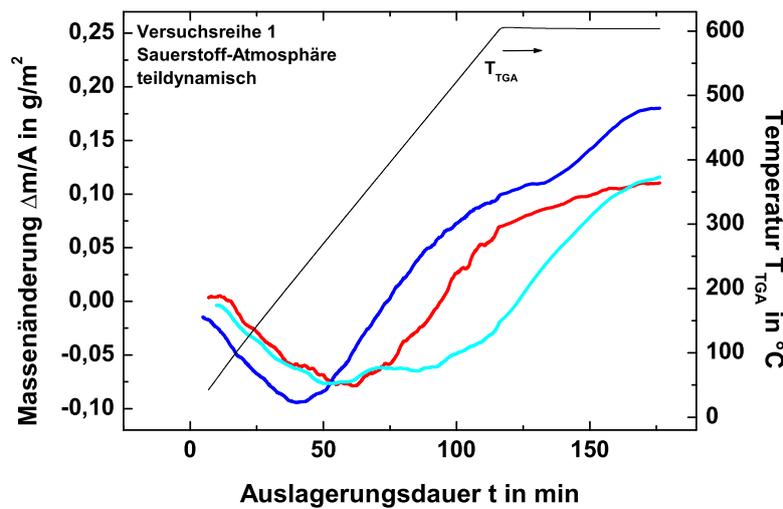


Abbildung 7.2: TGA im Temperaturbereich bis 600 °C (Versuchsreihe 1) von unterschiedlichen TiAlN/ZrN Schichten. Aufgetragen ist die Massenänderung pro Fläche $\frac{\Delta m}{A}$ (links) über der Auslagerungsdauer t sowie der Temperatur-Zeit-Verlauf (rechte Achse.)

Die Meßkurven bei den in Versuchsserie 1 durchgeführten TGA zeigen alle einen ähnlichen Verlauf. Zur Überprüfung der während der TGA gemessenen Massenänderungen wurden die untersuchten Schichten vor und nach den Analysen mit einer externen Waage gewogen. Die Ergebnisse von TGA und externer Waage stimmten innerhalb der Fehlergrenzen gut überein.

Die gesamte Massenänderung pro Fläche $\frac{\Delta m}{A}$ der in Versuchsserie 1 untersuchten TiAlN/ZrN Schichten ist in Abbildung 7.3 über der Übergitterperiode Λ aufgetragen, sowie $\frac{\Delta m}{A}$ für TiAlN und ZrN Einfachschichten. Die gesamte Massenänderung pro Fläche wird aus der Differenz der Schichtmasse nach dem Versuch m_{nach} und der Schichtmasse vor dem Versuch m_{vor} , also $m_{nach} - m_{vor}$, bestimmt. Sie liegt für TiAlN/ZrN im Bereich 0,1 g/m^2 und 0,3 g/m^2 . Es ist zwar eine geringe Zunahme von $\frac{\Delta m}{A}$ mit zunehmender Übergitterperiode zu sehen, innerhalb der Fehlergrenzen ist $\frac{\Delta m}{A}$ jedoch näherungsweise unabhängig von Λ . Die gesamte Massenänderung pro Fläche von TiAlN in Versuchsserie 1 liegt im Bereich von 0,1 g/m^2 , die von ZrN im Bereich von 0,15 g/m^2 und 0,4 g/m^2 .

In Abbildung 7.4 sind TGA Meßkurven von TiAlN/ZrN aus Versuchsserie 2 dargestellt. Aufgetragen ist die Massenänderung pro Fläche $\frac{\Delta m}{A}$ über der Temperatur T_{TGA} . Wie bei den Meßkurven aus Versuchsserie 1 (vgl. Abbildung 7.2) wurde auch in Versuchsserie 2 bei relativ geringen Temperaturen eine Massenabnahme beobachtet. Eine Massenzunahme und damit der Beginn der Oxidation der Schichten wurde bei verschiedenen Temperaturen T_{TGA} und damit auch nach verschiedenen Auslagerungsdauern beobachtet. Die Meßkurven bei den in Versuchsserie 2 durchgeführten TGA zeigen alle untereinander einen ähnlichen Verlauf. Zur Überprüfung der während der TGA gemessenen Massenänderungen wurden auch in Versuchsserie 2 die untersuchten Schichten vor und nach den Analysen mit einer externen Waage gewogen.

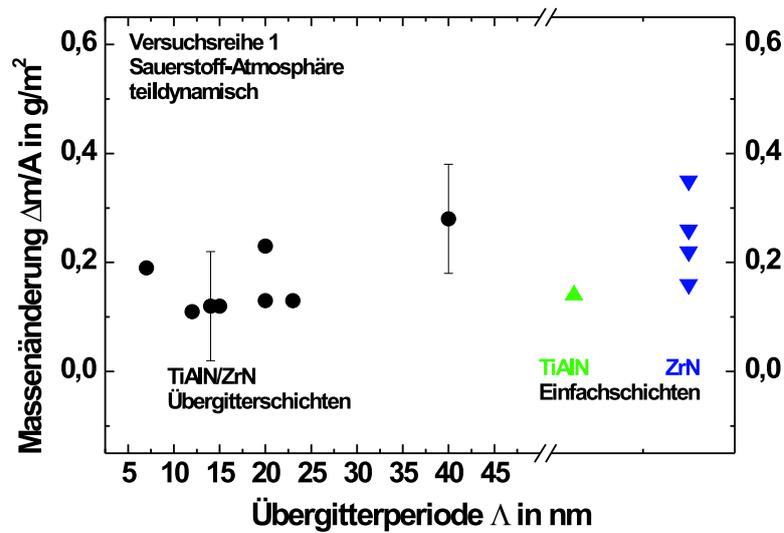


Abbildung 7.3: Gesamte Massenänderung $\frac{\Delta m}{A}$ bei TGA bis 600 °C (Versuchsreihe 1) von TiAlN/ZrN aufgetragen über der Übergitterperiode Λ , sowie von TiAlN und ZrN Einfachschichten.

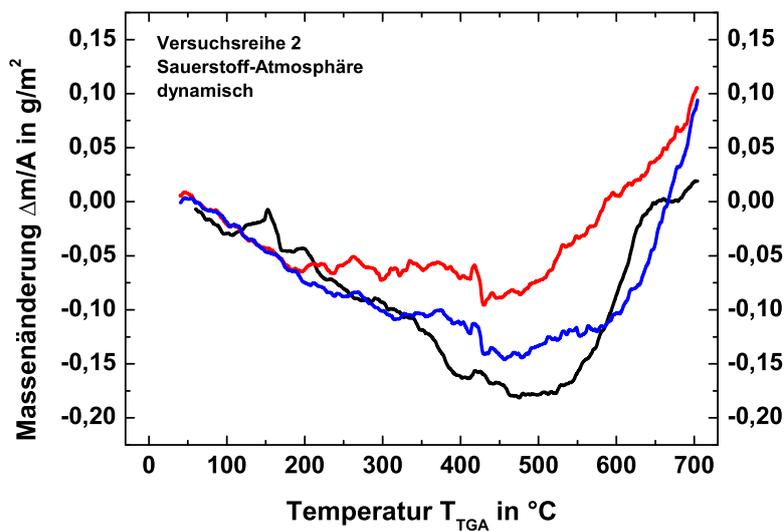


Abbildung 7.4: TGA im Temperaturbereich bis 700 °C (Versuchsreihe 2) von unterschiedlichen TiAlN/ZrN Schichten. Aufgetragen ist die Massenänderung pro Fläche $\frac{\Delta m}{A}$ über der Temperatur T_{TGA} .

Die gesamte Massenänderung pro Fläche $\frac{\Delta m}{A}$ von in Versuchsreihe 2 untersuchten TiAlN/ZrN Schichten sowie von TiAlN und von ZrN ist in Abbildung 7.5 über der Übergitterperiode Λ aufgetragen. Die Massenänderung pro Fläche $\frac{\Delta m}{A}$ für TiAlN/ZrN ist im

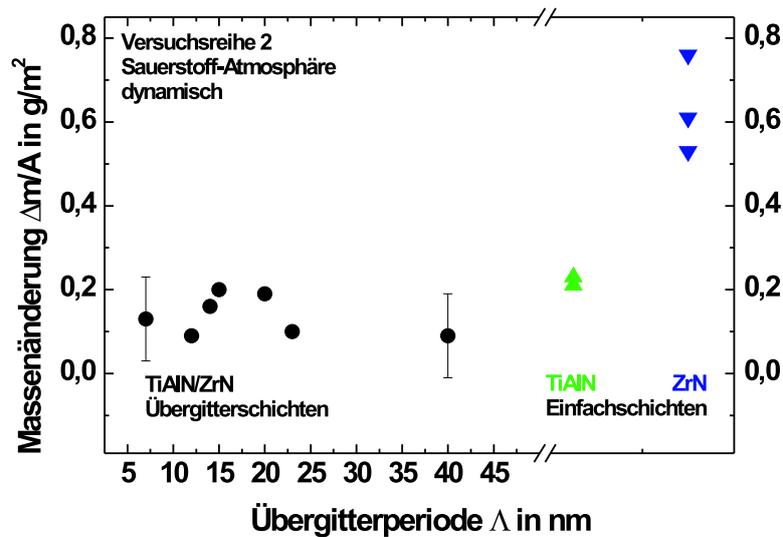


Abbildung 7.5: Gesamte Massenänderung $\frac{\Delta m}{A}$ bei TGA bis 700 °C (Versuchsreihe 2) von TiAlN/ZrN aufgetragen über der Übergitterperiode Λ , sowie von TiAlN und ZrN Einfachschichten.

Bereich 0,1 g/m^2 bis 0,2 g/m^2 . Innerhalb der Fehlergrenzen ist $\frac{\Delta m}{A}$ näherungsweise unabhängig von der Übergitterperiode Λ (vgl. Abbildung 7.3). Die Massenänderung pro Fläche von TiAlN in Versuchsreihe 2 liegt im Bereich von 0,2 g/m^2 , die von ZrN im Bereich von 0,5 g/m^2 und 0,8 g/m^2 .

Die gesamte Massenänderung $\frac{\Delta m}{A}$ der in Versuchsreihe 1 und Versuchsreihe 2 untersuchten TiAlN/ZrN Schichten sind innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von den variierten Abscheidparametern Substratbiasspannung (TiAlN/ZrN(B) bzw. TiAlN/ZrN(E)), Übergitterperiode Λ , Dickenverhältnis $\frac{d_{TiAlN}}{d_{ZrN}}$ in den Doppellagen und vom Schichtaufbau (TiAlN/ZrN bzw. ZrN/TiAlN).

7.2.3 Oxidationskinetik, Isotherme Versuche

Wie in den in Abschnitt 7.2.2 dargestellten dynamischen Versuchen zur Oxidation von TiAlN/ZrN beschrieben, ist die in diesen Versuchen bestimmte Massenänderung und damit das Oxidationsverhalten von TiAlN/ZrN näherungsweise unabhängig von den variierten Abscheidparametern Substratbiasspannung, Übergitterperiode, Dickenverhältnissen in den Doppellagen und Schichtaufbau. Isotherme Oxidationsversuche (Versuchsreihe 3) wurden deshalb nur an einer Schicht, und zwar an TiAlN/ZrN(B), durchgeführt. Es wurden vier unterschiedliche Auslagerungstemperaturen 550 °C, 600 °C, 650 °C und 700 °C angewendet.

In Abbildung 7.6 ist die quadratische Massenänderung pro Fläche ($\frac{\Delta m}{A}$)² von TiAlN/ZrN für die vier angewendeten Auslagerungstemperaturen über der Auslagerungsdauer t aufgetragen. Dabei ist zu sehen, daß während der ersten Minuten nur eine sehr geringe Mas-

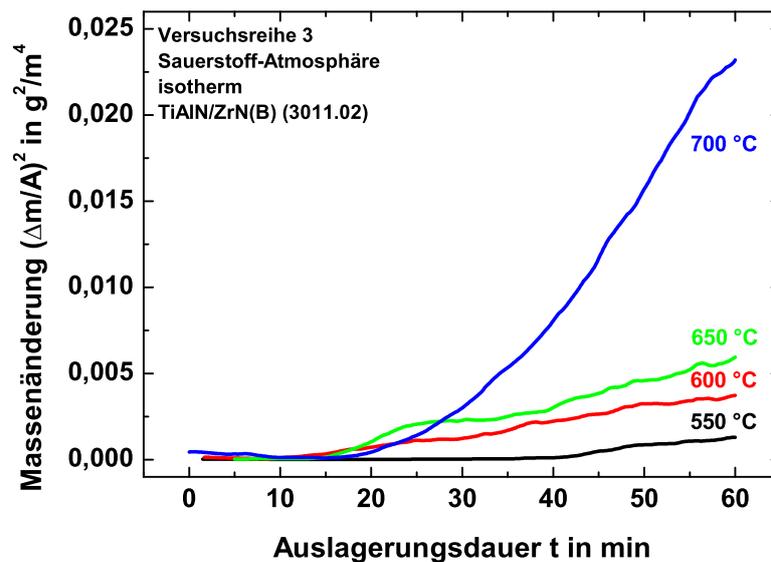


Abbildung 7.6: Quadratische Massenänderung pro Fläche $(\frac{\Delta m}{A})^2$ über der Auslagerungsdauer t von TiAlN/ZrN(B) (3011.02) bei vier verschiedenen Temperaturen (550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C).

senänderung gemessen wurde. Bei 550 °C wurde über die gesamte Versuchsdauer von 60 min nur eine geringe Massenänderung gemessen. Bei 600 °C, 650 °C und 700 °C sind zwei verschiedene Abschnitte zu beobachten. Eine deutliche Massenänderung folgt der flachen Anfangskurve. Bei 600 °C ist der Übergang nach etwa 15 min, bei 650 °C nach etwa 20 min und bei 700 °C nach etwa 25 min. Die Kurvenverläufe nach dieser Anfangsphase können in dieser quadratischen Auftragung gut linear gefittet werden.

7.3 Diskussion der Ergebnisse

Die in Abschnitt 7.2.1 bestimmten Schichtzusammensetzungen weisen einen überstöchiometrischen Stickstoff-Anteil auf. Der jeweils in Tabelle 7.1 angegebene Stickstoff-Anteil ist etwas zu hoch, da in der durchgeführten Näherung der Argon-Anteil in den Schichten als vernachlässigbar klein betrachtet wurde. Ein Vergleich zwischen TiAlN und ZrN(E), bei denen die gleichen Abscheideparameter angewendet wurden (vgl. Tabelle 3.1), zeigt einen höheren Stickstoff-Anteil bei ZrN(E). Mögliche Ursachen hierfür sind die geringere Sputterrate bei Zr im Vergleich zu TiAl [47] und damit ein höheres Stickstoff-Angebot bei der Abscheidung von ZrN sowie die in [43] beschriebene starke Getterwirkung von Zirkonium auf Stickstoff. Der Vergleich zwischen ZrN(B) und ZrN(E) zeigt einen höheren Stickstoff-Anteil bei ZrN(B). Mögliche Ursache hier ist einerseits die geringere Sputterleistung bei der Abscheidung von ZrN(B) (vgl. Tabelle 3.1) und damit ein höheres Stickstoff-Angebot. Andererseits können durch Anwendung einer Substratbiasspannung positive Plasmaionen (Argon, Stickstoff) in die aufwachsende Schicht eindringen und lose eingebaut werden.

In den in Abschnitt 7.2.2 beschriebenen dynamischen Versuchen zur Oxidation sind die Kurvenverläufe der TGA unterschiedlicher TiAlN/ZrN Schichten jeweils vergleichbar. In Versuchsreihe 1 (siehe Abbildung 7.2) ist zu Beginn des Temperatur-Zeit-Verlaufs eine Massenabnahme zu sehen. Als Ursache dafür wird die Desorption von Gasteilchen (Argon, Stickstoff), die während der Beschichtung lose in die Schicht eingebaut wurden, gesehen (vgl. hierzu auch die in den Veraschungsversuchen ermittelte Schichtzusammensetzung von TiAlN und von ZrN, Tabelle 7.1). Eine Massenzunahme bedeutet das Einsetzen der Oxidation der Schichten. Die Zunahme der Schichtmasse war zu Beginn der Oxidation, während des dynamischen Temperatur-Zeit-Verlaufs, stark. Im anschließenden isothermen Temperatur-Zeit-Plateau bei 600 °C wurde die Massenzunahme geringer. Da die Schichten nach den Versuchen lediglich schwach oxidierte Oberflächen aufwiesen, hat sich offenbar bei dieser konstanten Temperatur eine Diffusionsbarriere aufgebaut, die eine weitere Oxidation der Schichten wirksam gehemmt hat. In Versuchsreihe 2 (siehe Abbildung 7.4) wurde während des Temperatur-Zeit-Verlaufs ebenfalls zuerst eine Massenabnahme und anschließend bei höheren Temperaturen eine Massenzunahme ermittelt. Die Massenzunahme wurde hier jedoch während der Auslagerungsdauer nicht geringer. Obwohl die Schichten auch nach dieser Versuchsreihe lediglich eine oxidierte Oberfläche aufwiesen, hat offenbar der hier angewendete dynamische Temperatur-Zeit-Verlauf die Bildung einer wirksamen Oxidationsbarriere verhindert.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Bildung eines thermodynamisch stabilen Oxides die Bildung weiterer Metalloxide und die Diffusion des Sauerstoffes in die Schichten hemmen bzw. verhindern kann, siehe beispielsweise [22, 87, 88]. Thermodynamisch stabile Oxide sind beispielsweise Al_2O_3 , Cr_2O_3 oder SiO_2 . In [21] wird die Oxidation von TiAlN untersucht. Hierbei führt die Bildung von Al_2O_3 zur Hemmung der Eindiffusion von O_2 und deshalb zu einer Verlangsamung der Oxidation verglichen mit TiN. Entscheidend für die Oxidationsbeständigkeit von TiAlN ist der Al-Anteil in den Schichten. Je höher der Al-Anteil in TiAlN ist, umso höher ist der Widerstand gegen Oxidation [89]. Ebenfalls diffusionsbestimmte Oxidation werden in [90, 91] für verschiedene nitridische Hartstoffe nachgewiesen. Entscheidend für den Aufbau einer Oxidationsbarriere ist die Stabilität der sich bildenden Oxide. Zur Abschätzung der Stabilität oxidischer und nitridischer Verbindungen sind in Tabelle 7.3 die freie Bindungsenthalpie und die Entropie für das untersuchte Schichtsystem TiAlN/ZrN dargestellt. Die Oxide sind hierbei grundsätzlich thermodynamisch stabiler als die Nitride. Vor allem Al_2O_3 zeigt eine sehr hohe thermodynamische Stabilität, offenbar ist also die Bildung von Al_2O_3 die Ursache für die in Versuchsreihe 1 beobachtete Verzögerung der Massenzunahme.

In Versuchsreihe 1, also im Temperaturbereich bis 600 °C, ist die Oxidationsbeständigkeit von TiAlN/ZrN, von TiAlN und von ZrN näherungsweise in der gleichen Größenordnung (siehe jeweils $\frac{\Delta m}{A}$ in Abbildung 7.3). Im Temperaturbereich bis 700 °C (Versuchsreihe 2) ist die Oxidationsbeständigkeit von TiAlN/ZrN und von TiAlN bedeutend höher als von ZrN (siehe jeweils $\frac{\Delta m}{A}$ in Abbildung 7.5). Der in Abbildung 7.3 und 7.5 dargestellte Vergleich der Massenänderung von TiAlN/ZrN mit TiAlN und mit ZrN belegt, daß das Oxidationsverhalten von TiAlN/ZrN im wesentlichen von TiAlN bestimmt wird. Wie oben beschrieben, ist die Bildung von Al_2O_3 entscheidend für die Oxidationskinetik.

In den isothermen Versuchen zur Oxidationskinetik von TiAlN/ZrN wurde ein linearer Zusammenhang zwischen quadratischer Massenzunahme pro Fläche ($\frac{\Delta m}{A}$)² und der Auslage-

Verbindung	freie Bindungsenthalpie ΔH_{298}° in cal/mol	Entropie S_{298}° in cal/mol
AlN	-76,1	4,82
Al ₂ O ₃	-400,9	12,20
TiN	-80,4	7,24
TiO ₂	-225,8	12,03
ZrN	-88,0	9,29
ZrO ₂	-263,1	12,12

Tabelle 7.3: Freie Bindungsenthalpie ΔH_{298}° und Entropie S_{298}° ausgewählter Oxide und Nitride für das Schichtsystem TiAlN/ZrN [92].

rungsdauer t bestimmt (siehe Abbildung 7.6). Nach [93] kann die zeitliche Massenänderung pro Fläche $\frac{\Delta m}{A}$ aufgrund einer Oxidation von Schichtmaterialien folgendermaßen beschrieben werden:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^n = k(T) \cdot t. \quad (7.3)$$

Hierbei ist $k(T)$ eine temperaturabhängige Konstante und beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit, t ist die Auslagerungsdauer. Der Exponent n ist abhängig vom Oxidationsmechanismus. Für $n = 2$ wird beim Oxidationsprozeß durch den Aufbau stabiler Oxide eine Oxidationsbarriere gebildet, so daß die Oxidationsrate mit der Zeit abnimmt [93]. Für $n = 1$ wird der Oxidationsprozeß durch die Größe der Angriffsfläche bestimmt, es bildet sich keine Oxidationsbarriere [94]. Entsprechend dem in den isothermen Versuchen gefundenen linearen Zusammenhang zwischen quadratischer Massenzunahme pro Fläche $\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2$ und Auslagerungsdauer t ist der Exponent $n = 2$. Demgemäß bildet sich also bei der Oxidation von TiAlN/ZrN eine Oxidationsbarriere.

Bei thermisch aktivierten Reaktionen kann die Reaktionsgeschwindigkeit $k(T)$ mit der von Arrhenius hergeleiteten Beziehung

$$k(T) = C \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (7.4)$$

beschrieben werden. Hierbei ist E_a die Aktivierungsenergie für den Prozeß, k_B die Boltzmannkonstante und C eine temperaturunabhängige Konstante, die für unterschiedliche Materialien um mehrere Größenordnungen differieren kann [88]. Werden die $k(T)$ -Werte in einem sogenannten Arrhenius-Plot logarithmisch über der reziproken Temperatur aufgetragen, so kann aus der Steigung der Geraden durch die Punkte die Aktivierungsenergie E_a für die Oxidation berechnet werden. Aus Abbildung 7.6 wurden für die unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen jeweils die Kurvensteigungen graphisch ermittelt und daraus die Konstante $k(T)$ bestimmt. Diese sind in Abbildung 7.7 entsprechend aufgetragen. Die Punkte liegen dabei näherungsweise auf einer Geraden, aus der Steigung der Geraden läßt sich eine Aktivierungsenergie E_a von $1,4 \pm 0,4$ eV bestimmen.

Die so bestimmte Aktivierungsenergie $E_a = 1,4$ eV für die Oxidation von TiAlN/ZrN ist geringer als die in [21] für TiAlN von $E_a = 2,2$ eV und in [88] für ZrN von $E_a = 2,5$ eV bestimmten Aktivierungsenergien. TiAlN/ZrN und TiAlN zeigten jedoch in den

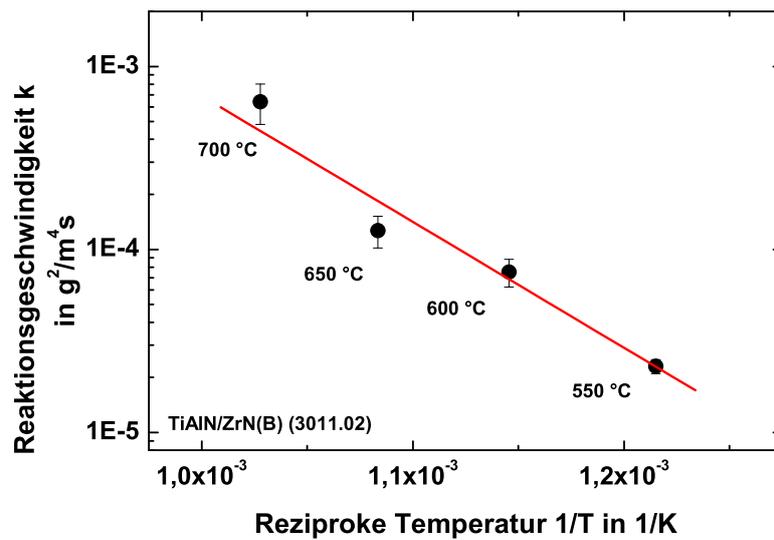


Abbildung 7.7: Reaktionsgeschwindigkeit $k(T)$ für verschiedene Temperaturen logarithmisch über der reziproken Temperatur aufgetragen (Arrhenius-Plot). Aus der Steigung der Geraden durch die Meßpunkte wurde eine Aktivierungsenergie für die Oxidation von TiAlN/ZrN von $E_a = 1,4 \pm 0,4$ eV bestimmt.

in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen eine bessere Oxidationsbeständigkeit als ZrN (vgl. Abbildung 7.5). Wie in [87] beschrieben, ist bei vielen Metallnitriden vor allem die materialabhängige Konstante C bestimmend für die Oxidationskinetik. Offenbar ist der aus Abbildung 7.7 und Gleichung (7.4) bestimmte Wert von $C = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{g}^2/\text{m}^4\text{s}$ sehr gering und ausschlaggebend für das Oxidationsverhalten. Ein direkter Vergleich der in [21] und [88] durchgeführten Untersuchungen zum Oxidationsverhalten mit den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen ist nicht möglich, da dort die Oxidationskinetik über die Dickenbestimmung einer Oxidschicht und hier über gravimetrische Messungen bestimmt wurden. Anders als bei gravimetrischen Messungen bleibt bei der Dickenbestimmung einer Oxidschicht beispielsweise die Desorption von Gasteilchen (Argon, Stickstoff), die während der Beschichtung lose in die Schicht eingebaut wurden, unberücksichtigt. Weiterhin ist bei den untersuchten TiAlN/ZrN Schichten nicht bekannt, in welchem Verhältnis zueinander die möglichen Oxide gebildet werden. Außerdem zeigten untersuchte TiAlN/ZrN Schichten nach der Oxidation eine heterogene Schichtoberfläche mit lokalen Aufwölbungen, die einen erhöhten Sauerstoff-Anteil verglichen mit glatten Bereichen aufwiesen. Offenbar erfolgte der oxidative Angriff bevorzugt an Stellen, an denen bereits geringe Oberflächenfehler vorlagen. Eine Bestimmung der Dicke der Oxidschicht an solchen Schichten wäre somit ortsabhängig und deshalb nicht repräsentativ für die gesamte Schicht.

Für die Anwendung von Schichtwerkstoffen in der Heißformgebung oxidischer Gläser ist das Oxidationsverhalten der Schichten von wesentlicher Bedeutung. Der Kontakt von Schichtwerkstoffen mit heißen Schmelzen oxidischer Gläser hat nämlich aufgrund des Sauerstoffgehaltes in diesen Gläsern eine oxidierende Wirkung auf die Schichtwerkstoffe. Nach [95] haben oxidische Schichtmaterialien eine hohe Klebeneigung mit heißen Glasschmelzen. Un-

tersuchungen zum Kleben zeigen, daß Adhäsion, und damit Verkleben zwischen Glas und Substratmaterial, durch eine gute Benetzbarkeit der heißen Glasschmelzen auf den Substraten bedingt ist [96]. In geschmolzenem Glas lösen sich die oxidischen Bestandteile bis zu einer Sättigungskonzentration und benetzen aufgrund ähnlicher Bindungskräfte vor allem oxidische Materialien besonders gut. Zur Vermeidung eines dauerhaften Verklebens eignen sich also vor allem nicht-oxidische Schichtmaterialien wie beispielsweise nitridische Hartstoffe für den Einsatz in der Heißglasformgebung. Diese müssen jedoch eine hohe Oxidationsbeständigkeit aufweisen, da es auch bei stark oxidierten Schichten zum Verkleben zwischen Glas und Schicht kommt. Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von TiAlN/ZrN haben im Temperaturbereich bis 700 °C keine extrem starke Oxidation gezeigt, so daß solche Schichten aufgrund ihrer Oxidationsbeständigkeit aussichtsreiche Werkstoffe für den Einsatz in der Heißformgebung oxidischer Gläser sind.

Kapitel 8

Verhalten von Schichten unter Einsatzbedingungen

Im nachfolgenden Kapitel werden in Abschnitt 8.1 Untersuchungen zum Kontaktverhalten von TiAlN/ZrN mit Schmelzen heißer anorganischer Gläser beschrieben. Die Kontaktexperimente wurden unter inerten, isothermen Bedingungen durchgeführt. Untersuchungen hinsichtlich Konturentreue und Sauberkeit von abgeschiedenen TiAlN/ZrN Schichten auf glatten und auf strukturierten Substraten sind in Abschnitt 8.2 zusammengefaßt. Zur Charakterisierung wurden lichtmikroskopische Verfahren und ein Rasterkraftmikroskop (AFM) eingesetzt. Die Ergebnisse dieser zwei Abschnitte werden in Abschnitt 8.3 zusammengefaßt und diskutiert. Abschließend werden in Abschnitt 8.4 mikrooptische bzw. mikrotechnische Komponenten, bei denen die Herstellung durch Heißformgebungsverfahren von Interesse ist, vorgestellt und erste Versuche zur Heißformung mit TiAlN/ZrN beschichteten Formwerkzeugen beschrieben.

8.1 Glaskontaktexperimente unter inerten, isothermen Bedingungen

Untersuchungen zum Kontaktverhalten von TiAlN/ZrN mit Schmelzen anorganischer Gläser wurden im Vakuum unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde eine Glasprobe zwischen zwei beschichteten Substraten plaziert, diese wiederum zwischen zwei Preßplatten (siehe Abbildung 8.1). Die Apparatur befand sich in einem evakuierbaren Ofenraum. Der Ofenraum wurde auf einen Druck von weniger als 10^{-2} Pa evakuiert. Anschließend wurde der Ofen aufgeheizt, und zwar auf eine solche Temperatur, daß die jeweils zu untersuchende Glasprobe eine Viskosität von $10^{8,5}$ Pas aufwies. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts wurde die Glasprobe über die Umformvorrichtung mit einer definierten Kraft von 60 N belastet. Nach einer Preßdauer von 5 min wurde der Ofen abgeschaltet und die Anordnung entlastet. Die Proben wurden im Vakuum auf unter 200 °C abgekühlt, anschließend wurde die Apparatur belüftet. Die beschichteten Substrate und der Glaspreßling wurden zur Charakterisierung entnommen. Die Beurteilung der Schichten und der Gläser erfolgte mit Hilfe optischer Methoden.

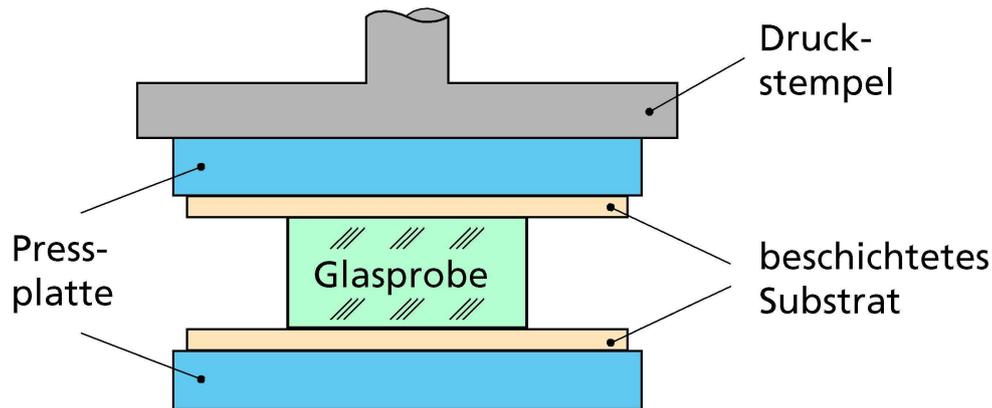


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Preßapparatur zur Durchführung von Glaskontaktversuchen unter inerten, isothermen Bedingungen.

Zur Durchführung der Kontaktexperimente wurden TiAlN/ZrN mit Schichtdicken von etwa $1\ \mu\text{m}$ auf ebenen Substraten aus Quarzglas und Silicium abgeschieden. In Tabelle 8.1 sind die untersuchten Glassorten, sowie deren Übergangstemperatur T_G , die in den Glaskontaktexperimenten angewendete Temperatur T_P und deren Brechungsindex n zusammengefaßt. In Tabelle 8.2 ist die Zusammensetzung der in diesen inerten, isothermen Glaskontaktversuchen getesteten Glassorten (bei der Glassorte FK90 wurde die Zusammensetzung nur teilweise vom Hersteller mitgeteilt) dargestellt.

Glassorte	T_G in $^{\circ}\text{C}$	T_P in $^{\circ}\text{C}$	n
B270	533	595	1,523
BGG31	437	540	1,474
BK7	557	595	1,517
D263	557	600	1,522
FK90	440	475	1,454
SF11	505	550	1,784

Tabelle 8.1: Die in den Kontaktexperimenten untersuchten Glassorten, deren Übergangstemperatur T_G , die in inerten Glaskontaktversuchen angewendete Preßtemperatur T_P sowie der Brechungsindex n .

In den Kontaktversuchen wurde, abhängig von Glasart und Schichten, ein unterschiedliches Kontaktverhalten beobachtet. Dabei konnte das beobachtete Verhalten in zwei unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. Glasprobe und die Schicht lösten sich voneinander oder Glasprobe und Schicht verklebten miteinander. Im Fall, daß sich Glasprobe und Schicht voneinander lösten, konnte unterschieden werden, ob Blasenbildung oder Materialausscheidungen im Glas zu beobachten war, ob eine Schichtverfärbung zu beobachten war oder ob sowohl Glas als auch Schicht keine dieser Veränderungen aufwiesen. Bei einem Verkleben von Glasprobe und Schicht wurden unter anderem Ausbrüche und Risse im Glas, Schichtablösungen und Ausbrüche im Substrat beobachtet. In Abbildung 8.2 ist ein Beispiel für das Verkleben zwischen Glas und beschichtetem Substrat, bei dem es zu Rissen im Glas kam, dargestellt.

Bestandteile in	Glassorte					
	B270	BGG31	BK7	D263	FK90	SF11
Gewichtsprozent						
SiO ₂	68,4	55,8	69,5	57,0		29,5
B ₂ O ₃		11,1	11,5	8,7		
Al ₂ O ₃		19,0		6,3		2,7
Na ₂ O	8,0	11,1	10,3	5,9		0,5
K ₂ O	8,8		7,0	9,6		
MgO	0,5					
CaO	6,5		0,2			
BaO	2,0		1,5			
PbO						63,4
ZnO	4,2			7,1		
TiO ₂	0,4			4,6		3,7
As ₂ O ₃	0,5	0,3		0,8		0,2
Sb ₂ O ₃	0,5					
Fe ₂ O ₃						
F		2,7			30,0	
Cl	0,2					

Tabelle 8.2: Zusammensetzung der in inerten, isothermen Glaskontaktversuchen untersuchten Glassorten (bei der Glassorte FK90 wurde die Zusammensetzung nur teilweise vom Hersteller mitgeteilt) [97].



Abbildung 8.2: Beispiel für das Verkleben zwischen Glas und Schichtmaterial (BP3 1924). Das Glas (FK90, Durchmesser etwa 10 mm) klebt auf dem beschichteten Substrat und weist Risse und Ausbrüche auf.

Gemäß dieser Beobachtungen wurde das Glaskontaktverhalten mit einer vierstufigen Notenskala bewertet, wobei im weiteren die mit Note 1 oder Note 2 bewerteten Ergebnisse als gutes Glaskontaktverhalten bezeichnet werden:

1. Glaspreßling löst; weder Schichtverfärbung noch Blasenbildung oder Materialausschei-

dung am Glas

2. Glaspreßling löst; Schichtverfärbung
3. Glaspreßling löst; Blasenbildung oder Materialausscheidung am Glas
4. Glaspreßling klebt; Ausbrüche oder Risse im Glas, Schichtablösung oder Ausbrüche im Substrat

Entsprechend dieser Notenskala sind die Ergebnisse der Glaskontaktexperimente zusammenfassend in Tabelle 8.3 dargestellt und zwar getrennt für TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) auf den jeweiligen Substratmaterialien Quarzglas und Silicium.

Glassorte	TiAlN/ZrN(B)		TiAlN/ZrN(E)	
	Quarzglas	Silicium	Quarzglas	Silicium
B270	-	1x(4)	2x(1)	22x(1),2x(2),1x(3)
BGG31	-	-	6x(2)	11x(1),3x(2),2x(4)
BK7	-	-	3x(1)	17x(1)
D263	1x(1),4x(4)	11x(2),3x(3),5x(4)	2x(1),2x(2),1x(4)	3x(1),3x(2),1x(3),1x(4)
FK90	-	2x(4)	-	2x(1),2x(4)
SF11	-	2x(3)	7x(2)	14x(2),2x(3)

Tabelle 8.3: Ergebnisse der Glaskontaktversuche unter inerten, isothermen Bedingungen für die untersuchten Glassorten. Die Ergebnisse sind unterschieden zwischen TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) und nach dem jeweiligen Substratmaterial.

Mit TiAlN/ZrN(E) und den Glassorten B270 und BK7 wurden Untersuchungen zum Einfluß der Schichtdicke auf das Kontaktverhalten durchgeführt, es wurden Schichten auf Quarzglas und Schichten auf Silicium eingesetzt. Die beschichteten Substrate wurden solange eingesetzt, bis es zu einem Verkleben von Schicht und Glas kam, jedoch maximal in fünf Versuchen. Ebenfalls durchgeführte Langzeitversuche haben nämlich gezeigt, daß Schichten, bei denen es in fünf aufeinanderfolgenden Kontaktversuchen zu keinem Verkleben mit dem Glas kam, bis zu zwanzig Mal und mehr in solchen Versuchen eingesetzt werden konnten, ohne daß es dabei zu signifikanten Veränderungen kam. In Abbildung 8.3 sind die Ergebnisse dieser Experimente graphisch dargestellt. In den Kontaktexperimenten mit B270 kam es auf Substraten aus Silicium bei einer Schichtdicke von 100 nm bereits im zweiten Versuch zu einem Verkleben zwischen Schicht und Glas, bei einer Schichtdicke von 200 nm im dritten Versuch. Ab einer Schichtdicke von 300 nm kam es auch nach fünf Versuchen zu keinem Verkleben. Auf Substraten aus Quarzglas kam es ab einer Schichtdicke von 500 nm zu keinem Verkleben. Im Kontakt mit der Glassorte BK7 wurden entsprechend auf Silicium eine minimale Schichtdicke von 500 nm und auf Quarzglas von 700 nm ermittelt, bei der es in fünf Versuchen zu keinem Verkleben zwischen Glas und Substrat kam.

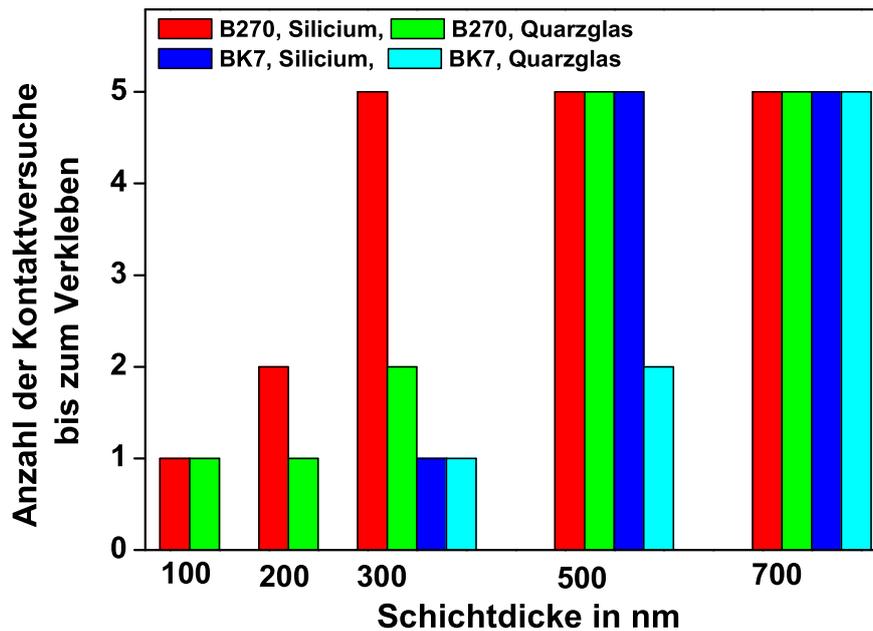


Abbildung 8.3: Einfluß der Schichtdicke und des Substratmaterials auf das Glaskontaktverhalten von TiAlN/ZrN(E) mit den Glassorten B270 und BK7.

8.2 Oberflächen beschichteter Substrate

Für einen Einsatz beschichteter Formwerkzeuge in der Heißformgebung optischer Komponenten ist erforderlich, daß die Schichten mit einer für die Lichtstreuung relevanten niedrigen Rauigkeit abgeschieden werden. Dies ermöglicht teure Schritte zur Nachbearbeitung heißgeformter optischer Komponenten, insbesondere ein Nachpolieren, einzusparen. Für refraktive optische Komponenten sollte die mittlere Rauigkeit R_q geringer als 5 nm sein [97]. Bei diffraktiven optischen Komponenten sind nach dem Kriterium von Marechal für stochastische Oberflächenfehler R_q Werte von etwa $\lambda/14$ erlaubt (λ : Wellenlänge des verwendeten Lichtes) [98]. Für Wellenlängen im sichtbaren Bereich ergeben sich somit R_q Werte im Bereich von 30 nm. Für diffraktive optische Komponenten ist folglich eine weitaus geringere Glätte bei der Abscheidung von Schichten auf Formwerkzeugen erforderlich als für refraktive optische Komponenten.

In Experimenten wurde die Schichtrauigkeit R_q mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) bestimmt. Die mit dem AFM gemessene Schichtrauigkeit R_q berechnet sich nach Gleichung (8.1)

$$R_q = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - z_m)^2 \right]^{1/2} \quad (8.1)$$

dabei ist N die Anzahl der Punkte entlang der x-Achse, z_i die Höhe des i-ten Punktes und

z_m die mittlere Höhe, die sich nach Gleichung (8.2) berechnet:

$$z_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i. \quad (8.2)$$

Die mit einem AFM gemessene Schichtrauhigkeit R_q ist abhängig von der Größe des Scanbereiches und vom Profil und der Größe der Abtastnadel [99]. In den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur Schichtrauhigkeit mit einem AFM wurde ein Scanbereich von $25 \mu\text{m}^2$ angewendet. Die Abtastnadel hatte eine Spitze mit Radius 50 nm.

Die Schichtrauhigkeit R_q wurde für ebene, unbeschichtete Substrate aus Quarzglas und aus Silicium gemessen. Gemäß dieser Messungen wiesen Substrate aus Quarzglas Rauigkeiten im Bereich von $R_q = 2,2 \text{ nm}$ auf, Substrate aus Silicium zeigten eine Rauigkeit von $R_q = 1,9 \text{ nm}$. Beide Substratmaterialien liegen folglich mit einer sehr hohen Glätte vor. Die etwas höhere Rauigkeit von Quarzglas hat vermutlich vor allem in sehr feinen Polierriefen ihre Ursache, die in AFM-Messungen gut zu erkennen sind (siehe Abbildung 8.4, links). Substrate aus Quarzglas und aus Silicium wurden mit TiAlN/ZrN(B) und mit TiAlN/ZrN(E) beschichtet, anschließend wurde die Rauigkeit R_q der beschichteten Substrate bestimmt.

In Abbildung 8.4 ist ein Substrat aus Quarzglas vor und nach der Beschichtung mit TiAlN/ZrN(B) dargestellt. Anhand dieser Abbildung zeigt sich, daß die bereits geringe Ausgangsrauigkeit von $R_q = 2,2 \text{ nm}$ des unbeschichteten Quarzglases nach Beschichtung mit TiAlN/ZrN(B) auf $R_q = 1,7 \text{ nm}$ verringert wird.

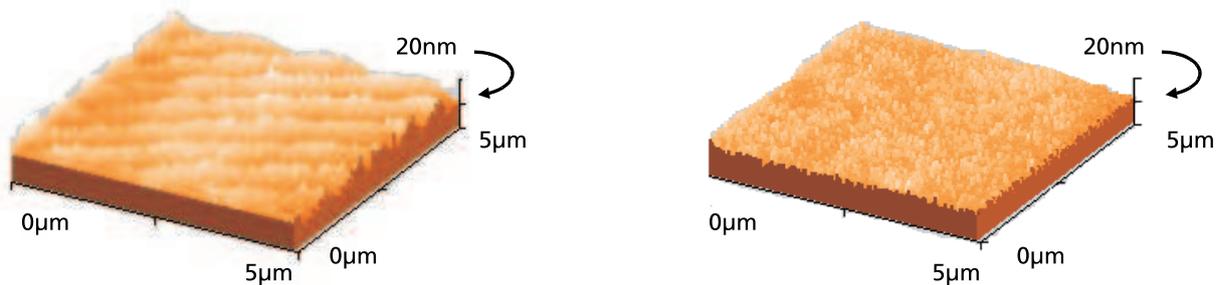


Abbildung 8.4: AFM-Aufnahmen einer Quarzglasoberfläche vor und nach dem Beschichten mit TiAlN/ZrN(B) (2852.01). Die Rauigkeit des unbeschichteten Quarzglases beträgt $R_q = 2,2 \text{ nm}$, nach der Beschichtung weist die Oberfläche eine Rauigkeit von $R_q = 1,7 \text{ nm}$ auf.

In Abbildung 8.5 ist ein Substrat aus Silicium vor und nach der Beschichtung mit TiAlN/ZrN(E) dargestellt. Das Substrat aus Silicium hat eine Rauigkeit von $R_q = 1,9 \text{ nm}$. Nach Abscheidung von TiAlN/ZrN(E) wurde eine Rauigkeit der beschichteten Oberfläche von $R_q = 2,9 \text{ nm}$ bestimmt.

Zusätzlich zur hohen Glätte direkt nach der Schichtabscheidung ist es erforderlich, daß diese Ausgangsrauigkeiten sich im für die Heißformgebung relevanten Temperaturbereich bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht wesentlich erhöhen. In Messungen nach Auslagerungsversuchen unter inerten Bedingungen bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde keine Erhöhung der Ausgangsrauigkeit festgestellt.

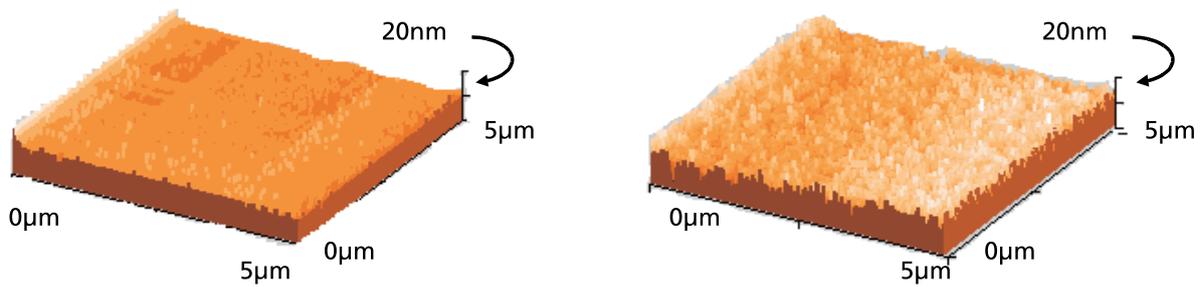


Abbildung 8.5: AFM-Aufnahmen einer Siliciumoberfläche vor und nach dem Beschichten mit TiAlN/ZrN(E) (2807.01). Die Rauigkeit des unbeschichteten Siliciums beträgt $R_q = 1,9$ nm, nach der Beschichtung weist die Oberfläche eine Rauigkeit von $R_q = 2,9$ nm auf.

Wie oben beschrieben, sind die Anforderungen bezüglich Glätte der Komponenten bei diffraktiven optischen Komponenten wesentlich geringer als bei refraktiven optischen Komponenten. Entscheidend für die Wirkungsweise diffraktiver Elemente ist deren Periode. Die Effizienz einer diffraktiven Struktur wird durch die Strukturhöhe bestimmt. Abweichungen von weniger als 10 % von einer vorgegebenen Sollhöhe führen zu vernachlässigbar kleinen Effizienzverlusten. Für ein geblaztes Gitter, das ist ein Gitter, bei dem die Strukturen ein dreieckiges Profil aufweisen, läßt sich die Intensität in Abhängigkeit von der Strukturhöhe gemäß

$$I(h) = \frac{\sin^2(\frac{h}{2} - \pi)}{(\frac{h}{2} - \pi)^2} \quad (8.3)$$

darstellen [100]. Für eine optimale Höhe von $h = 2\pi$ erhält man somit als einzige Beugungsordnung die 1. Beugungsordnung, die die gesamte Intensität enthält. In Abbildung 8.6 ist die Intensität der 1. Beugungsordnung in Abhängigkeit von der Strukturhöhe dargestellt, hierbei wurde als optimale Strukturhöhe 1040 nm angenommen.

In Abbildung 8.7 sind AFM-Aufnahmen einer in Quarzglas geätzten Struktur für das Prägen von Phasengittern vor (links) und nach (Mitte) dem Beschichten mit TiAlN/ZrN(E) dargestellt. Weder Periode noch Strukturhöhe des unbeschichteten und des beschichteten Substrats weisen signifikante Unterschiede auf, die Kontur des beschichteten Formwerkzeugs entspricht der Ausgangsstruktur des unbeschichteten Werkzeugs. Folglich wurde bei der Schichtabscheidung eine gute Konturentreue erzielt. Entscheidend für die Anwendung in der Heißformgebung ist, die Strukturhöhe im Heißformprozeß entsprechend der Designvorgaben in anorganisches Glas zu übertragen. Dies hängt sowohl von der Prozeßführung bei der Heißformgebung ab, im speziellen von der Glastemperatur, als auch vom Aspektverhältnis aus Strukturhöhe und Strukturbreite. In Abbildung 8.7 (rechts) ist die mit diesem Werkzeug in das Glas SF11 abgeformte Struktur dargestellt. Innerhalb der Meßgenauigkeit entspricht sie dem Negativ der Werkzeugkontur, die Struktur konnte also gut abgeformt werden.

Um im Formgebungsprozeß Glasoberflächen von hoher Güte zu erhalten, wie dies vor allem für die abbildende Optik erforderlich ist, ist neben Glätte und Konturentreue beschichteter

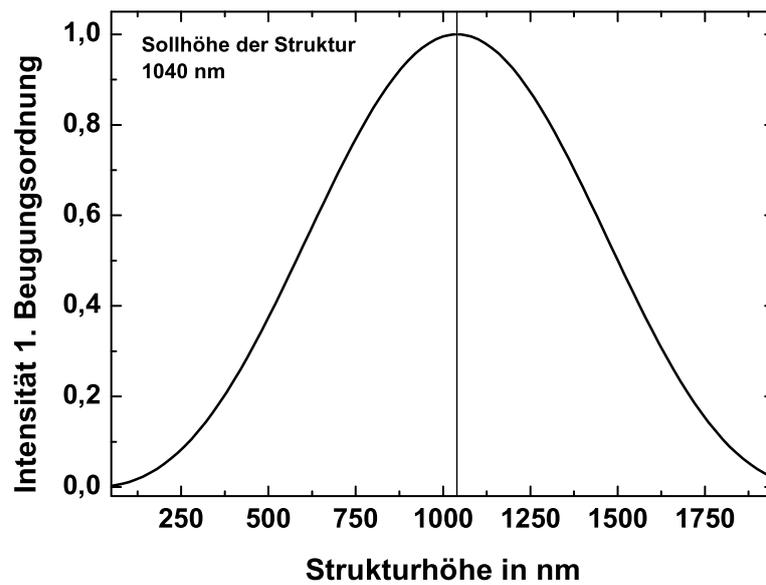


Abbildung 8.6: Intensität der 1. Beugungsordnung eines geblazten Gitters in Abhängigkeit von der Strukturhöhe. Als optimale Strukturhöhe wurde für den vorliegenden Fall 1040 nm angenommen.

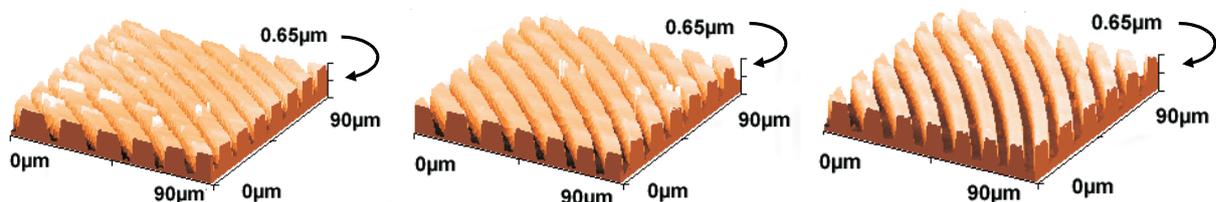


Abbildung 8.7: AFM-Aufnahmen einer in Quarzglas geätzten Struktur für das Prägen von Phasengittern vor (links) und nach (Mitte) dem Beschichten mit TiAlN/ZrN(E) (2764.01), sowie der in anorganisches Glas abgeformten Gitterstruktur (rechts).

Werkzeugoberflächen deren Sauberkeit eine wesentliche Voraussetzung. Bei der Beurteilung von Oberflächenfehlern wurde zwischen Fehlern aufgrund von Substratverschmutzungen und Fehlern, die im Beschichtungsprozeß entstehen, unterschieden.

Eine häufig angewendete Norm in der optischen Industrie ist die Spezifikation 5/3 x 0,063 auf einer Fläche von 120 mm². Bei dieser Spezifikation gibt die erste Zahl die Art der Fehler (5 bedeutet Oberflächenfehler), die zweite Zahl gibt die maximal zulässige Fehleranzahl an (hier also maximal 3 Fehler), die dritte Zahl bestimmt die maximal zulässige Größe der Fehler (hier 0,063 mm). Beschichtete Substrate wurden in Untersuchungen hierzu mit mikroskopischen Verfahren charakterisiert. Bei der Bewertung von Oberflächenfehlern aufgrund Substrat-Verschmutzungen wurden entsprechend der angewendeten Spezifikation

Staubpartikel mit einer Stufenzahl bis 0,063 mm berücksichtigt. Durch einfaches Abwischen der Substrate vor dem Beschichten konnte die geforderte Norm nicht erreicht werden ($5/14 \times 0,063$, also 14 Fehler mit einer Stufenzahl bis 0,063 mm auf einer Fläche von 120 mm^2). Erst durch Anwendung der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Reinigungsschritte war es möglich, diese Norm zu erfüllen ($5/1 \times 0,063$).

Darüber hinaus war die Frage von Interesse, ob eine Zunahme prozeßbedingter Oberflächenfehler durch die wechselweise Positionierung der Substrate über verschiedenen Quellen und der damit verbundenen Bewegung bei der Abscheidung von Übergitterschichten, verglichen mit Einfachschichten (die ohne diese Wechsel der Positionierung abgeschieden werden), verursacht wird. Der Vergleich zwischen den Einfachschichten TiAlN und ZrN und TiAlN/ZrN Übergitterschichten zeigte weder in Anzahl noch im Typ der auftretenden Fehler signifikante Unterschiede. Folglich entstanden durch die Bewegung der Substrate bei der Abscheidung von Übergitterschichten keine zusätzlichen prozeßbedingten Oberflächenfehler.

8.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Schichtrauhigkeiten von TiAlN/ZrN(B) sind geringer als die von TiAlN/ZrN(E) (vgl. die Abbildungen 8.4 und 8.5, jeweils rechts). Ursache hierfür ist offenbar die Anwendung der Substratbiasspannung von -40 V bei der Abscheidung von ZrN(B). Die Auswirkung einer Substratbiasspannung auf die Rauigkeit der Schichtoberfläche entsprechen dem in Abschnitt 6.1 dargestellten Unterschied der Welligkeit innerer Grenzflächen. In den dort dargestellten TEM-Aufnahmen wurden bei TiAlN/ZrN(B) glatte Grenzflächen (siehe Abbildungen 6.1 und 6.3), bei TiAlN/ZrN(E) vergleichsweise rauhe Grenzflächen gefunden (siehe Abbildungen 6.2 und 6.4). Es ist jedoch zu betonen, daß sowohl TiAlN/ZrN(B) als auch TiAlN/ZrN(E) geringere Rauigkeiten aufweisen als die maximal zulässigen Rauigkeit für refraktive optische Komponenten von $R_q = 5 \text{ nm}$ und für diffraktive Komponenten von $R_q = 30 \text{ nm}$. Auch hinsichtlich der konturentreuen Abscheidung auf strukturierten Formwerkzeugen erfüllen TiAlN/ZrN die Anforderungen für einen Einsatz in der Heißformgebung optischer Komponenten.

Wie Tabelle 8.3 belegt, wurde in den Glaskontaktexperimenten ein unterschiedliches Verhalten von TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) beobachtet. Anhand der eingeführten Notenskala zeigt sich in diesen Versuchen ein deutlich besseres Kontaktverhalten von TiAlN/ZrN(E) mit den untersuchten Glassorten. Für die Heißformgebung von Komponenten aus solchen Glassorten eignen sich deshalb TiAlN/ZrN(E) Schichten bedeutend besser als TiAlN/ZrN(B).

Als Ursache für das unterschiedliche Kontaktverhalten werden Unterschiede in der Oberflächentopographie von TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) vermutet. Die sehr glatten Schichtoberflächen von TiAlN/ZrN(B) (siehe Abbildung 8.4, rechts) haben in den Glaskontaktexperimenten bei den angewendeten Glasviskositäten offenbar eine größere Kontaktfläche zwischen Schicht und Glas zur Folge als die vergleichsweise rauhen Schichtoberflächen von TiAlN/ZrN(E) (siehe Abbildung 8.5, rechts). Entsprechend ergeben sich deshalb bei TiAlN/ZrN(B) bedeutend größere Angriffsflächen für Diffusionsvorgänge zwischen Glas und Schicht, die zu Veränderungen sowohl im Glas als auch in der Schicht und letztendlich zum Verkleben zwischen Glas und Schicht führen können. Eine weitere mögliche Ursache für das

unterschiedliche Verhalten von TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) sind deren unterschiedliche Schichteigenspannungen, vor allem die Veränderungen der Schichteigenspannungen bei hohen Temperaturen (vgl. Abschnitt 5.3). Insgesamt ist jedoch zu betonen, daß Vorgänge, die in Glaskontaktexperimenten zum Verkleben zwischen Schicht und Glas führen, komplexer Art sind und hier nicht vertiefend untersucht werden konnten. Eingehende Untersuchungen zum Kontaktverhalten von (Schicht-)Materialien mit Glas unter isothermen Bedingungen sind beispielsweise in [101, 102] dargestellt.

Weiterhin zeigt Tabelle 8.3 und Abbildung 8.3, daß das Glaskontaktverhalten vom Substratmaterial beeinflusst wird. Vor allem wird der Einfluß des Substratmaterials dadurch belegt, daß zur Realisierung von fünf aufeinanderfolgenden Kontaktversuchen ohne Verkleben jeweils unterschiedliche minimale Schichtdicken erforderlich waren (siehe Abbildung 8.3). Offenbar besteht bei den untersuchten Glassorten B270 und BK7 (SiO_2 -Gehalt jeweils fast 70 %) zu Quarzglas (SiO_2) eine größere Affinität als zu Silicium, deshalb müssen Schichten auf Quarzglas dicker als auf Silicium sein, um ein Verkleben zu vermeiden. Ursachen, die den beobachteten Einfluß erklären, konnten bisher nicht gefunden werden. Hierzu bedarf es grundlegender Untersuchungen zum Kontaktverhalten, die jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren.

Wie bereits in Abschnitt 2.2 dargestellt, weist TiAlN eine hohe Oxidationsbeständigkeit auf [21] und ZrN eine hohe Beständigkeit gegen Diffusion von Silicium und Aluminium [22]. Entsprechend sollten sich TiAlN/ZrN Schichten als gut geeignet im Kontakt mit Gläsern erweisen, die einen insgesamt hohen SiO_2 - und Al_2O_3 -Anteil aufweisen. Tatsächlich wurde in den Glaskontaktexperimenten von TiAlN/ZrN(E) mit den Glassorten B270, BGG31, BK7 sowie mit D263, die alle insgesamt einen SiO_2 - und Al_2O_3 -Anteil von mehr als 60 % aufweisen, ein gutes Kontaktverhalten, bei dem es nur in wenigen Ausnahmefällen zu Veränderungen der Materialien bzw. zum Verkleben kam, gefunden (siehe Tabelle 8.3). Anzumerken ist an dieser Stelle noch, daß es bei TiAlN und bei ZrN Einfachschichten in solchen Kontaktexperimenten mit der Glassorte BGG31 zum Verkleben kam. Hier war offenbar die Kombination von TiAlN und ZrN ein Schlüssel, um mit der Glassorte BGG31 ein gutes Kontaktverhalten in den durchgeführten Experimenten zu erreichen.

Bei SF11 traten in den Glaskontaktexperimenten Veränderungen im Schichtmaterial und/oder im Glas auf. Ursache hierfür ist vermutlich der hohe PbO-Gehalt von mehr als 60 % im Glas. Mit der Glassorte FK90 kam es in einem jeweils zweiten Kontaktversuch mit derselben Probe zum Verkleben von Schicht und Glas. Da für FK90 nur bekannt war, daß ein hoher F-Anteil im Glas vorliegt, kann hier nicht über mögliche Ursachen für das Verkleben diskutiert werden.

Die nach Auslagerung bei Temperaturen von 450 °C und mehr beobachteten Zugrisse in TiAlN/ZrN auf Substraten aus Quarzglas und Silicium hatten keinen feststellbaren Einfluß auf das Kontaktverhalten. Eine Abformung der Rißstruktur ins Glas wurde nicht beobachtet, entweder weil bei den Preßtemperaturen die Zugrisse aufgrund thermisch induzierter Druckeigenspannungen geschlossen sind und/oder weil das Glas bei der angewendeten Glasviskosität nicht in die Risse eindringen konnte.

Die jeweils angewendeten Preßtemperaturen von 475 °C bis 600 °C (siehe Tabelle 8.1) haben offenbar verglichen mit der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen Glassorte geringen Einfluß auf das Kontaktverhalten. Von Interesse wären Untersuchungen mit einer

Glassorte und unterschiedlichen Preßtemperaturen und damit unterschiedlichen Glasviskositäten. Hierzu werden aktuell am Fraunhofer IWM Untersuchungen, jedoch für stark nicht-isotherme Prozesse, wie sie in Glashütten üblich sind, durchgeführt. In diesen Untersuchungen zeigt sich, daß die Klebeneigung zwischen Glas und (Schicht-)Material mit abnehmender Glasviskosität größer wird [103].

8.4 Versuche zur Heißformgebung mikrooptischer und mikrotechnischer Komponenten

In den abschließenden Abschnitten werden drei mikrooptische bzw. mikrotechnische Komponenten, bei denen eine Herstellung in Heißformgebungsverfahren von Interesse ist, und deren Anwendungsgebiete vorgestellt. In ersten (Vor-)Versuchen zur Heißformung dieser Komponenten aus anorganischen Gläsern wurden strukturierte Formwerkzeuge eingesetzt, die mit TiAlN/ZrN(E) beschichtet wurden. Die hierbei erreichten Ergebnisse werden beschrieben und jeweils kurz diskutiert.

8.4.1 V-Gruben-Arrays

In der Telekommunikation werden für die Ankopplung von Lichtleitfasern mit bis zu 32 Einzelfasern an integriert-optische Elemente (IOE) sehr präzise Justierelemente, sogenannte V-Gruben-Arrays, benötigt. Bisher werden diese V-Gruben-Arrays aus Silicium durch anisotropes Ätzen hergestellt. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silicium und dem Grundglas der IOEs (BGG31) entstehen bei Veränderungen der Umgebungstemperatur geometrische Verschiebungen, die zu Übertragungsverlusten führen. Deshalb ist es von Interesse hochpräzise V-Gruben-Arrays aus einem Material herzustellen, dessen thermische Ausdehnung mit der von BGG31 möglichst exakt übereinstimmt, so daß die Elemente im gesamten Temperaturbereich von -40 °C bis $+85\text{ °C}$ ohne Einschränkungen eingesetzt werden können. Die geometrischen Anforderungen an V-Gruben-Arrays sind hoch. Bei einem Faserdurchmesser von $125\text{ }\mu\text{m}$ muß der Faserabstand (Pitch) mit $250,00 \pm 0,25\text{ }\mu\text{m}$ sehr exakt sein. Die Position der Faserkerne ist mit $10 \pm 10\text{ }\mu\text{m}$ nicht so entscheidend auf die Effizienz der Signalübertragung, wobei jedoch die vertikale Toleranz mehrerer Fasern maximal $\pm 0,5\text{ }\mu\text{m}$ betragen darf.

In Vorversuchen zur Heißformung solcher Komponenten wurden Formwerkzeuge aus Silicium, und zwar original V-Gruben-Arrays, mit TiAlN/ZrN(E) beschichtet und eingesetzt. Dabei stand zu Anfang die Glassorte BGG31 im Vordergrund, da damit eine Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen IOE und V-Gruben-Array gänzlich vermieden wird. Im Verlauf der Untersuchungen wurde jedoch aufgrund der geringen Verfügbarkeit und den damit verbundenen hohen Kosten bei der Beschaffung von BGG31 der Schwerpunkt auf die Glassorte D263, die einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sehr nahe bei dem von BGG31 hat, gelegt. Wie in Tabelle 8.3 dargestellt, war das Glaskontaktverhalten von TiAlN/ZrN(E) in den inerten, isothermen Versuchen sowohl mit BGG31 als auch mit D263 so gut, daß es weder zu einem Verkleben zwischen Glas und Schicht noch zu Materialausscheidungen im Glas kam (Note 1 oder 2). Mit den verwendeten Formwerkzeugen konnten

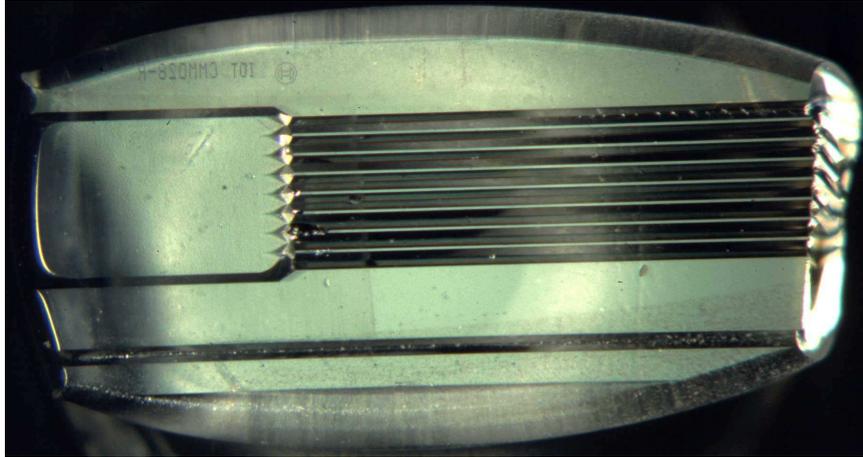


Abbildung 8.8: Mikroskop-Aufnahme eines in BGG31 heißgeformten V-Gruben-Arrays. Der Abstand der V-Gruben (rechts) beträgt jeweils $250 \mu\text{m}$.

erste Muster in die Glasarten BGG31 und D263 abgeformt werden, in Abbildung 8.8 ist ein in BGG31 heißgeformtes V-Gruben-Array zu sehen. Auch nach wiederholtem Einsatz der verwendeten Formwerkzeuge kam es zu keinem Verkleben zwischen Schicht und Substrat, jedoch entstanden spröde Ausbrüche am Silicium-Substrat und zwar im Bereich der scharfkantigen Stege. Zur Entschärfung der Stegkanten und zur Ausheilung von eventuell vorhandenen mikroskopischen Rissen in den Substraten scheint es deshalb erforderlich die Substrate entsprechend vorzubehandeln oder andere, duktile Substratmaterialien einzusetzen. Die vordringliche Problemstellung für zukünftige Untersuchungen ist deshalb, geeignete Formwerkzeuge zu entwickeln.

8.4.2 SAC-Linsenarrays

Diodenlaser werden sowohl als Pumpmodule für Festkörperlaser als auch in zunehmendem Maße direkt in der Materialbearbeitung eingesetzt. Die kompakte Bauweise und Ausgangsleistungen im Bereich bis 10 kW zeichnen Diodenlaser, die aus bis zu 50 Einzelemitttern bestehen, aus. Aufgrund seiner kleinen Abmessungen weist das Licht eines Diodenlasers jedoch eine starke Strahldivergenz auf, die durch optische Systeme korrigiert werden muß. Eine wichtige mikrooptische Komponente, deren Herstellung durch kostengünstiges Heißformen von besonderem Interesse ist, ist ein Zylinderlinsenarray für die horizontale Kollimation (Slow Axis Collimation, SAC) des von Diodenlaserbarren emittierten Lichts. Zum Heißformen solcher SAC-Linsenarrays wurde die Glassorte B270 ausgewählt, entsprechend den optischen Eigenschaften dieses Glases wurde die erforderliche Linsengeometrie berechnet. Die Abmessungen dieser SAC-Linsenarrays sind $11,5 \text{ mm} \times 1,0 \text{ mm} \times 0,55 \text{ mm}$, wobei die Toleranzen für Länge, Breite, Höhe $\pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 10 \mu\text{m}$ sind. Das SAC-Linsenarray besteht aus 19 Zylinderlinsen. Der Abstand (Pitch) der einzelnen Zylinderlinsen muß $500 \pm 1 \mu\text{m}$ genau sein. Die Brennweite f der Linse soll $1,830 \text{ mm} \pm 0,1 \%$ betragen.

Entsprechend den geometrischen Vorgaben wurden durch duktile Mikrozerspannung Formwerkzeuge aus Silicium hergestellt. So hergestellte Formwerkzeuge wurden mit

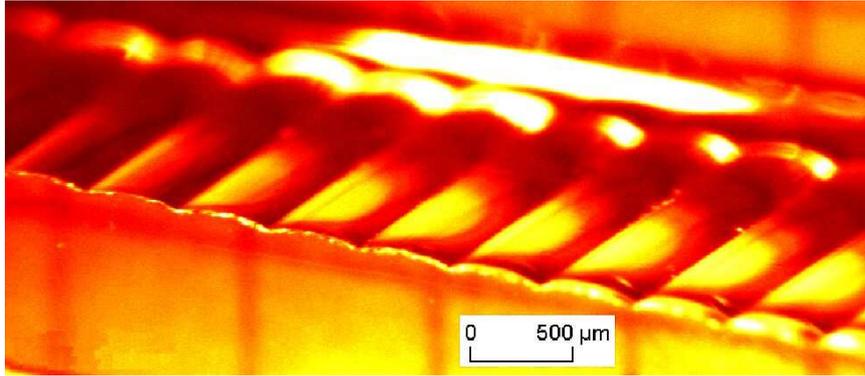


Abbildung 8.9: Mikroskop-Aufnahme eines Ausschnittes eines SAC-Zylinderlinsenarrays, heißgeformt in B270.

TiAlN/ZrN(E) beschichtet und in Heißformexperimenten an Luft eingesetzt. Auch nach über 30fachem Einsatz erwiesen sich die beschichteten Formwerkzeuge noch als gut, es kam weder zu Schichtablösungen noch wurde eine Abnutzung der Beschichtungen beobachtet. Die Kosten für konventionell durch mechanische Bearbeitung hergestellte SAC-Linsenarrays lagen 1999 bei etwa 500,- DM. Die Kosten für heißgeformte SAC-Linsenarrays betragen etwa ein Drittel, so daß bereits Standzeiten der beschichteten Formwerkzeuge von mehr als 20 Abformungen aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten vielversprechend erscheinen. In Abbildung 8.9 ist ein Ausschnitt eines in B270 heißgeformten SAC-Zylinderlinsenarrays zu sehen. Heißgeformte SAC-Linsenarrays zeichnen sich durch geringe Pitch- und Radiusabweichungen von der Sollgeometrie aus. Über die gesamte Länge des SAC-Linsenarrays von 11,5 mm tritt eine geringe Durchbiegung von wenigen μm auf. Die Qualität heißgeformter SAC-Linsenarrays war so gut, daß sie versuchsweise in kommerziellen Diodenlasern eingesetzt werden konnten.

8.4.3 Hybride Achromaten

Die Korrektur von Farbfehlern in optischen Systemen wird klassisch durch Kombination zweier refraktiver Linsen aus Materialien mit unterschiedlicher Dispersion erreicht. Da die Dispersion bei Gläsern immer gleiches Vorzeichen hat, muß für einen Achromaten mit insgesamt positiver Brechkraft eine Sammellinse mit einer Zerstreuungslinse kombiniert werden. Die Gesamtbrechkraft eines klassischen Achromaten ist deshalb kleiner als die Brechkraft der Sammellinse alleine. Bei refraktiven Linsen nimmt die Brechkraft leicht mit wachsender Wellenlänge ab, bei diffraktiven Linsen steigt die Brechkraft stark mit wachsender Wellenlänge. Durch Kombination einer refraktiven Linse mit einer diffraktiven Linse als Kompensator kann eine achromatische Korrektur erreicht werden, wobei ein solcher sogenannter hybrider Achromat eine größere Brechkraft als die jeweilige Einzelkomponente aufweist. Ein hybrider Achromat besteht aus einer plan-konvexen Sammellinse, die diffraktive Struktur befindet sich dabei auf der planen Seite der Linse. Wesentlicher Vorteil ist somit, daß hybride Achromaten aus nur einer Linse gegenüber zweien beim klassischen Achromaten bestehen und somit potentiell kostengünstiger hergestellt werden können und darüber hinaus eine kompaktere Bauweise in optischen Systemen ermöglichen.

Für orientierende Versuche zur Wirkungsweise heißgeformter hybrider Achromaten wurde das Design eines hybriden Okulars für ein Endoskop von Mitarbeitern des Lehrstuhls für Optik der Universität Erlangen berechnet, als Glasart wurde BK7 verwendet. Gemäß der Designberechnungen ergab sich eine Strukturtiefe von 1053 nm für die diffraktive Seite des hybriden Okulars. In Versuchen zur Heißformung der diffraktiven Struktur wurden unterschiedliche Formwerkzeuge aus Quarzglas mit jeweils einer Strukturtiefe von 700 nm, 1100 nm bzw. 1220 nm mit TiAlN/ZrN(E) beschichtet und eingesetzt. Diese orientierenden Versuche wurde unter inerten, isothermen Bedingungen durchgeführt, wobei lediglich die diffraktive Struktur des hybriden Okulars heißgeformt werden sollte. Es gelang diffraktive Teilkomponenten mit Strukturturen zwischen 700 nm und 1200 nm in BK7 heißzuformen. In Abbildung 8.10 ist ein Ausschnitt der in BK7 heißgeformten diffraktiven Struktur dargestellt. Die so geformten diffraktiven Teilkomponenten wurden mit entsprechend den Designvorgaben konventionell hergestellten refraktiven Teilkomponenten mit präzisionsoptischen Methoden verkittet.

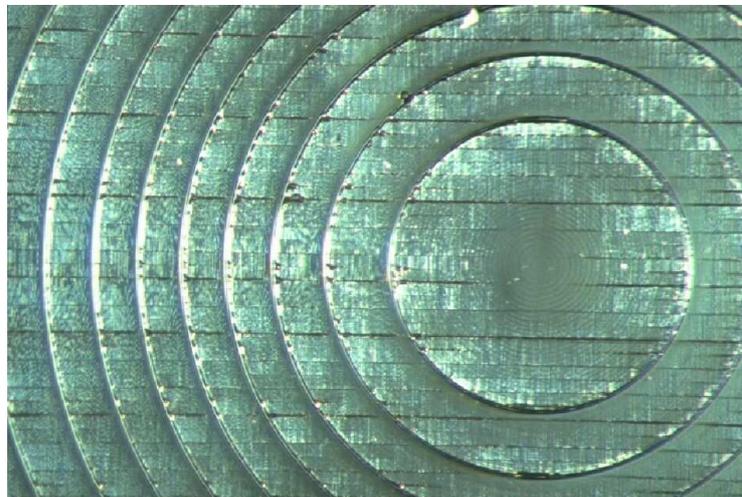


Abbildung 8.10: Mikroskop-Aufnahme eines Ausschnitts der diffraktiven Struktur eines hybriden Achromaten. Die diffraktive Struktur wurde in BK7 heißgeformt. Die Breite der Fresnelzonen beträgt ca. $200 \mu\text{m}$.

Die hybriden Okulare wurden mit optischen Methoden charakterisiert. Sie korrigieren die sphärische Aberration auf die berechnete Größe der Restaberration. Ein Vergleich zwischen einem klassischen und den hybriden Achromaten zeigte bei monochromatischer Beleuchtung keine wesentlichen Unterschiede in der optischen Wirkung. In beiden Fällen wurden gute optische Bilder dargestellt. Im Endoskop (sichtbares Spektrum, Wellenlängenbereich 400 nm bis 700 nm) zeigten die hergestellten hybriden Okulare jedoch zwei Effekte, die bei klassischen Okularen nicht beobachtet werden:

1. Es werden schwache konzentrische Kreise abgebildet, die der Struktur des diffraktiven optischen Elements (DOE) entsprechen.
2. Die gefertigten hybriden Okulars zeigten blaue bzw. gelbe Farbsäume.

Der erste Effekt ist kaum sichtbar und deshalb nicht von wesentlicher Bedeutung. Durch

ein anderes Design des Endoskops, bei welchem das optische Zwischenbild in größerem Abstand zur Okularebene liegt, könnte dieser Effekt minimiert werden. Der zweite Effekt, die beobachteten Farbsäume, darf in kommerziellen Produkten nicht auftreten. Zur Aufklärung der Ursachen für die beobachteten Farbsäume wurden Messungen des Defokus von hybriden Achromaten mit verschiedenen Strukturturen durchgeführt und mit Simulationsrechnungen zur optischen Effizienz bei unterschiedlichen Wellenlängen für die nullte, erste und zweite Beugungsordnung verglichen. Dabei zeigte sich, daß bei zu großer Strukturtiefe (> 1053 nm) Farbfehler für Wellenlängenbereiche $\lambda > 550$ nm gut korrigiert werden und die gemessene Kurve der simulierten Kurve entspricht. Für $\lambda < 550$ nm weicht die gemessene Kurve von der simulierten Kurve ab und zwar um so stärker je kleiner die Wellenlänge ist, dadurch entsteht ein blauer Farbsaum. Umgekehrt ist der Fall bei zu kleiner Strukturtiefe (< 1053 nm). Hier zeigt der hybride Achromat im blauen Bereich das erwartete Verhalten und weicht im roten Bereich von der erwarteten Wirkung ab, dadurch entsteht ein gelber Farbsaum.

Ursache für die beobachteten Farbsäume sind folglich Abweichungen der tatsächlichen Strukturtiefe von der Solltiefe. Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß diffraktive optische Elemente bisher nur bei monochromatischem Licht eingesetzt werden. Bei Strukturturen um 1000 nm sind dabei Abweichungen von ± 150 nm tolerabel (vgl. Abbildung 8.6). Die Effizienz der ersten Beugungsordnung beträgt innerhalb dieses Toleranzbereichs über 90 %, die Effizienz der störenden nullten und zweiten Beugungsordnung ist jeweils kleiner als 5 %. Bei Anwendung eines diffraktiven Elements in einem sehr breiten Wellenlängenbereich (400 nm bis 700 nm) ergeben sich jedoch auch bei exakter Strukturtiefe für die mittlere Wellenlänge von $\lambda = 541$ nm Abweichungen der Solltiefe für die Wellenlängen $\lambda = 485$ nm und $\lambda = 635$ nm von über 100 nm. Damit die Effizienz der Störordnungen im gesamten Wellenlängenbereich von 400 nm bis 700 nm kleiner als 5 % bleiben und damit die unvermeidlichen Farbsäume möglichst ineffizient und für die Anwendung nicht störend sind, darf die Strukturtiefe für die mittlere Wellenlänge von $\lambda = 541$ nm um maximal ± 50 nm von der Solltiefe abweichen. Mit dem bisher angewendeten Ätzprozeß lassen sich die Strukturen jedoch nur mit einer Toleranz von ± 100 nm in der Tiefe realisieren [104]. Zur Herstellung der diffraktiven Struktur hybrider Okulare muß folglich sowohl der Ätzprozeß bei der Werkzeugherstellung als auch die nachfolgende Beschichtung und der Formgebungsprozeß mit einer insgesamt höheren und reproduzierbaren Genauigkeit bezüglich der berechneten Strukturtiefe erfolgen. Wegen des hohen technischen und wirtschaftlichen Nutzens solcher Optiken wird dies als wichtige Entwicklungsaufgabe der Zukunft gesehen.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden TiAlN/ZrN Übergitterschichten in einem HF-Magnetron-Sputterprozeß auf Substraten aus Quarzglas und Silicium abgeschieden und bezüglich verschiedener Eigenschaften, vor allem im Hinblick auf Anwendungen in der Heißformgebung anorganischer Gläser, untersucht. Durch Abscheidung der Materialien TiAlN und ZrN als Übergitterschichten sollten für die Anwendung erforderliche Schichteigenschaften kombiniert werden. Die Auswahl der Schichtmaterialien wurde durch deren gute Oxidations- und Korrosionseigenschaften motiviert, da diese Eigenschaften für die Heißformgebung anorganischer Gläser von wesentlicher Bedeutung sind. Es wurden zwei unterschiedliche Modifikationen von Übergitterschichten, TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E), hergestellt und jeweils bezüglich der in der Arbeit untersuchten Schichteigenschaften verglichen. Bei TiAlN/ZrN(B) wurde bei der Abscheidung von ZrN eine Substratbiasspannung von -40 V angewendet, bei TiAlN/ZrN(E) erfolgte die Abscheidung von ZrN ohne zusätzliche Substratbiasspannung.

Bei beiden TiAlN/ZrN Modifikationen zeigte sich bei kurzen Depositionsdauern t für die Einzellschichten ein deutlicher Einfluß von t auf die Schichtwachstumsraten W . Als Ursache für diesen Einfluß wird der bei kurzen Depositionsdauern nicht zu vernachlässigende Zeitraum für die Keimbildungs- und -vereinigungsphase angesehen. Bei TiAlN/ZrN(B) war eine Zunahme von W mit t für $t < 225$ s, bei TiAlN/ZrN(E) für $t < 90$ s zu beobachten.

In Untersuchungen zu Schichteigenheiten zeigte sich ein Einfluß der Übergitterperiode Λ auf die Schichteigenheiten σ_r . Bei TiAlN/ZrN(B) wurden geringere Druckeigenheiten gemessen als unter Anwendung der Schichteigenheiten entsprechender Einzelschichten abgeschätzt wurde. Der σ_r - Λ -Verlauf ist ähnlich wie der in der Literatur beschriebene Verlauf für dünne Schichten. Bei TiAlN/ZrN(E) wurden höhere Druckeigenheiten gemessen als abgeschätzt. Nach Auslagern unter inerten Bedingungen im Temperaturbereich bis 600 °C wurden sowohl bei TiAlN/ZrN(B) als auch bei TiAlN/ZrN(E) Veränderungen der Schichteigenheiten in Richtung Zug beobachtet. Diese Veränderungen waren bei TiAlN/ZrN(E) bedeutend größer als bei TiAlN/ZrN(B). Die Veränderungen waren jeweils umso größer, je höher die Auslagerungstemperatur war. Bei konstanter Auslagerungstemperatur wurden nach einer Auslagerungsdauer von mehr als 20 min keine weiteren signifikanten Veränderungen beobachtet. Als Ursache für die Spannungsänderungen bei TiAlN/ZrN(B) werden im wesentlichen die Desorption von Sputtergas, das lose

in die Schichten eingebaut wurde, angesehen. Bei TiAlN/ZrN(E) wurde hingegen zusätzlich dazu ein weiterer Effekt beobachtet, der als Ursache für die Spannungsänderungen in Frage kommt, und zwar eine Zunahme der Schichtdicke nach dem Auslagern. Offenbar ist eine Materialverdichtung bei der Schichtabscheidung Ursache für die vergleichsweise hohen Druckeigenstressungen von TiAlN/ZrN(E). Diese Materialverdichtung ist jedoch, zumindest auf den verwendeten Substratmaterialien Quarzglas und Silicium, bei hohen Temperaturen und unter thermisch induzierten Druckeigenstressungen nicht stabil, da es unter solchen Bedingungen zu einer Zunahme der Schichtdicke kam.

Sowohl TiAlN/ZrN(B) als auch TiAlN/ZrN(E) sind polykristallin und weisen eine ähnliche Kristallorientierung auf. Die Kristallstruktur ist bis 700 °C stabil. Die jeweiligen Schichtlagen weisen bei TiAlN/ZrN(B) glatte Grenzflächen auf, bei TiAlN/ZrN(E) sind diese vergleichsweise wellig. Nach Auslagerung wurde bei TiAlN/ZrN(E) eine deutliche Zunahme der Übergitterperiode bestimmt. Damit konnte bei TiAlN/ZrN(E) die beobachtete Zunahme der Schichtdicke auch auf mikroskopischer Größenskala bestätigt werden.

Das Oxidationsverhalten von TiAlN/ZrN(B) und TiAlN/ZrN(E) war in den angewendeten thermogravimetrischen Analysen vergleichbar. Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Quadrat der Massenzunahme pro Fläche $(\frac{\Delta m}{A})^2$ und der Auslagerungsdauer t gefunden. Aus einem Arrhenius-Plot wurde eine Aktivierungsenergie von $E_a = 1,4 \pm 0,4$ eV für die Oxidation von TiAlN/ZrN bestimmt.

In Glaskontaktversuchen unter inerten, isothermen Bedingungen wurden verschiedene Glasarten getestet. TiAlN/ZrN(E) wies in diesen Versuchen jeweils ein besseres Kontaktverhalten, d.h. geringere Veränderungen von Schicht und Glas nach dem Kontakt, als TiAlN/ZrN(B) auf. Mit Glasarten, die einen insgesamt hohen SiO₂- und Al₂O₃-Anteil aufweisen, wie BGG31 oder BK7 war das Kontaktverhalten von TiAlN/ZrN(E) in diesen Versuchen besonders gut. Hier wurden keine signifikanten Veränderungen von Schicht und Glas beobachtet, die Oberflächengüte der geformten Glasproben erfüllte die Anforderungen für Komponenten der abbildenden Optik. TiAlN/ZrN(E) ist demzufolge ein aussichtsreiches Schichtmaterial für die Heißformgebung optischer Komponenten aus solchen Glasarten. In Vorversuchen wurden aus solchen Glasarten erste Musterkomponenten wie SAC-Linsenarrays oder V-Gruben-Arrays heißgeformt.

Ein wesentlicher Schwerpunkt zukünftiger Arbeiten für die Schichtforschung sollte auf die Simulation und Modellierung gelegt werden, da verschiedene experimentelle Befunde dieser Arbeit bislang nicht erklärt werden können. Von besonderem Interesse sind beispielsweise die Modellierung von Keimbildung und Schichtwachstum auf glatten und auf rauhen Oberflächen, um die beobachtete Materialverdichtung bei TiAlN/ZrN(E) erklären zu können. Ebenso von Interesse ist eine Simulation von Teilchenbewegungen bei hohen Temperaturen und unter Druck, um die Mechanismen bei der Veränderung der Schichtdicke von TiAlN/ZrN(E) aufzuklären. Darüber hinaus von Interesse sind Untersuchungen ähnlicher Schichtsysteme wie beispielsweise TiAlN/CrN und ein Vergleich mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen. Für die Anwendung in der Heißformgebung anorganischer Gläser sind vertiefende Untersuchungen zum Glaskontaktverhalten mit unterschiedlichen Glasarten, vor allem im Hinblick auf eine schnelle Umsetzung von Anforderungen aus der optischen Industrie, erforderlich.

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Otani, S. Hofmann: *High temperature oxidation of $(Ti_{1-x}Cr_x)N$ coatings*. Thin Solid Films, **287** (1996) 188-192. [1](#)
- [2] B. Rother, H. Kappl: *Effects of low boron concentrations on the thermal stability of hard coatings*. Surface and Coatings Technology, **96** (1997) 163-168. [2](#)
- [3] P.B. Mirkarimi, S.A. Barnett, K.M. Hubbard, T.R. Jervis L. Hultman: *Structure and mechanical properties of epitaxial $TiN/V_{0.3}Nb_{0.7}N(100)$ superlattices*. Journal of Materials Research, **9(6)** (1994) 1456-1467. [2](#)
- [4] M.I. Lembke, D.B. Lewis, W.-D. Münz: *Localised oxidation defects in $TiAlN/CrN$ superlattice structured hard coatings grown by cathodic arc/unbalanced magnetron deposition on various substrate materials*. Surface and Coatings Technology, **125** (2000) 263-268. [2](#)
- [5] I. Wadsworth, I.J. Smith, L.A. Donohue, W.-D. Münz: *Thermal stability and oxidation resistance of $TiAlN/CrN$ multilayer coatings*. Surface and Coatings Technology, **94-95** (1997) 315-351. [2](#)
- [6] H.P. Theuner: *Glasformen für Behälterglasautomaten*. Aspekte der Fertigung und Werkstoffentwicklung in der DDR, **40** (1989) 313-315. [3](#)
- [7] K. Päßler, H.J. Moder: *Feingußpegel aus einer Co-Basislegierung für die Hohlglasherstellung*. Sprechsaal, **119** (1986) 328-339. [3](#)
- [8] T.F. Ensor: *Mould materials*. Glass Technology, **31** (1990) 85-88. [3](#)
- [9] Patent US4139677: *Method of molding glass elements and element made*. East Kodak Company, Rochester N.Y., USA, (Erf.: G.E. Blair, J.H. Shafer, J.J. Meyers, F.T.J. Smith), Anmeldung US: 26.02.1977. [4](#)
- [10] G. Kleer, W. Döll, P. Manns, E. Kaiser: *Entwicklung von keramischen Multilayer-Schichten für Werkzeuge zum Heißformen optischer Gläser*. Symposium Materialforschung - Neue Werkstoffe des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT), Würzburg, Tagungsband (1994) 643-658. [4](#)
- [11] G. Kleer, E. Kaiser, W. Döll: *Behaviour of $Ti-Al-N$ coating for tools applied in thermoplastic moulding of inorganic glasses*. Surface and Coatings Technology, **79** (1996) 95-102. [4](#), [35](#), [36](#)

- [12] G. Kleer, W. Döll: *Ceramic multilayer coatings for glass moulding applications*. Surface and Coatings Technology, **94-95** (1997) 647-651. 4
- [13] M. Sester, F. Doll: *Machbarkeitsstudie: Numerische Simulation des Spritz- bzw. Prägeprozesses zur Nanostrukturierung von Kunststoffoberflächen*. T 11/1999, IWM Freiburg, Dezember 1999. 4
- [14] P. Manns, G. Kleer, W. Döll: *Glass in contact with mould materials for container production*. Glastechnische Berichte Glass Science Technology, **68** (1995) 12. 5
- [15] H. Holleck: *Neue Entwicklungen bei PVD-Hartstoffbeschichtungen*. Metall, **43(7)** (1989) 614-624. 6, 7
- [16] H. Holleck: *Material selection for hard coatings*. Journal of vacuum science technology, **A4(6)** (1986) 2661-2669. 6, 35
- [17] H. Holleck: *Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle*. Materialkundlich- Technische Reihe 6, Gebrüder Borntraeger, Berlin - Stuttgart, 1984. 6
- [18] R. Cremer, D. Neuschütz: *A combinatorial approach to the optimization of metastable multicomponent hard coatings*. Surface and Coatings Technology, **146-147** (2001) 229-236. 6
- [19] M. Tamura, H. Kubo: *Ti-B-N coatings deposited by magnetron arc evaporation*. Surface and Coatings Technology, **54-55** (1992) 255-260. 6
- [20] H. Fischmeister, H. Jehn: *Hartstoffschichten zur Verschleißminderung*. Informationsgesellschaftsverlag, 1987, H. Holleck: *Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißmindernde Hartstoffschichten* 25-45. 7
- [21] D. McIntyre, J.E. Greene, G. Hakansson, J.-E. Sundgren, W.-D. Münz: *Oxidation of metastable single-phase polycrystalline $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ films: Kinetics and mechanisms*. Journal of Applied Physics, **67(3)** (1990) 1542-1553. 7, 70, 71, 72, 83
- [22] L. Krusin-Elbaum, M. Wittmer: *ZrN diffusion barrier in aluminum metallization schemes*. Thin Solid Films, **104** (1983) 81-87. 7, 70, 83
- [23] H. Holleck: *Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißfeste Hartstoffschichten*. Zeitschrift für Werkstofftechnik, **17** (1986) 334-341. 7
- [24] W.D. Cho, H.Y. Sohn: *Value-Addition Metallurgy*. TMS Publication, 1998, R. Cremer, M. Witthaut, R. Neuschütz 249-258. 7
- [25] H. Jehn, S. Hofmann, W.-D. Münz: *(Ti,Al)N-Schichten - Ein Beispiel für ternäre Nitrid-Hartstoffschichten*. Metall, **42(7)** (1988) 658-669. 7, 8, 35, 51, 59
- [26] U. König: *Untersuchungen von kathodenzerstäubten binären und ternären Hartstoffschichten zur Verschleißminderung von Hartmetallen*. Tribologie-Reibung, Verschleiß, Schmierung. Band 9, Berlin. Springer, 1985, 282,287,296,306,311,316. 7, 8

- [27] P. Yashar, X. Chu, S.A. Barnett, J. Rechner, Y.Y. Wang, M.-S. Wong, W.D. Sproul: *Stabilization of cubic CrN_{0.6}/TiN superlattices*. Applied Physics Letters, **72(8)** (1998) 987-989. 8
- [28] D. Li, X.-W. Lin, S.-C. Cheng, V.P. Dravid, Y.-W. Chung M.-S. Wong, W.D. Sproul: *Structure and hardness studies of CN_x/TiN nanocomposite coatings*. Applied Physics Letters, **68(9)** (1996) 1211-1213. 8
- [29] M.-L. Wu, X.-W. Lin, V.P. Dravid, Y.-W. Chung M.-S. Wong, W.D. Sproul: *Preparation and characterization of superhard CN_x/ZrN multilayers*. Journal of Vacuum Science Technology A, **15(3)** (1997) 946-950. 8
- [30] J.S. Koehler: *Attempt to Design a Strong Solid*. Physical Review B, **2** (1970) 547-551. 8
- [31] S.A. Barnett, A. Madan: *Superhard superlattices*. Physics world, **1** (1998) 45-48. 8
- [32] V.G. Gryaznov, M.YU. Gutkin, A.E. Romanov, L.I. Trusov: *On the yield stress of nanocrystals*. Journal of materials science, **28** (1993) 4359-4365. 8
- [33] W.D. Sproul: *New routes on the preparation of mechanically hard films*. Science, **273** (1996) 889-892. 8
- [34] X. Chu, S.A. Barnett: *Model of superlattice yield stress and hardness enhancement*. Journal of applied physics, **77(9)** (1995) 4403-4411. 8
- [35] A.J. Sanchez-Herencia, L. James, F.F. Lange: *Bifurcation in alumina plates produced by a phase transformation in central, alumina/zirconia thin layers*. Journal of the European Ceramic Society, **20** (2000) 1297-1300. 9
- [36] D.-G. Kim, T.-Y. Seong, Y.-J. Baik: *Oxidation behavior of TiN/AlN multilayer films prepared by ion beam-assisted deposition*. Thin Solid Films, **397** (2001) 203-207. 9
- [37] M. Nordin, M. Herranen, S. Hogmark: *Influence of lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings*. Thin Solid Films, **348** (1999) 202-209. 9
- [38] G.S. Anderson, W.N. Mayer, G.K. Wehner. Journal of Applied Physics, **33** (1962) 2991-2992. 10
- [39] H.R. König, L.I. Maissel: *Application of r.f. discharges to sputtering systems*. IBM J. Res. Dev., **14(2)** (1970) 168-171. 10
- [40] J.S. Logan: *R.F. diode sputtering*. Thin Solid Films, **188** (1990) 307-321. 10
- [41] W.D. Sproul: *High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings*. Vacuum, **51(4)** (1998) 641-646. 10
- [42] G. Bräuer, J. Szczyrbowski, G. Teschner: *Mid frequency sputtering - a novel tool for large area coating*. Surface and Coatings Technology, **94-95** (1997) 658-662. 11
- [43] H.-O. Blom, S. Berg, T. Larsson: *Mass flow limitations in reactive sputtering*. Thin Solid Films, **130** (1985) 307-313. 11, 69

- [44] I. Safi: *Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review*. Surface and Coatings Technology, **127** (2000) 203-219. 11
- [45] D.L. Windt: *Stress, microstructure, and stability of Mo/Si, W/Si and Mo/C multilayer films*. Journal of Vacuum Science and Technology A, **18(3)** (2000) 980-991. 18
- [46] H. Fischmeister, H. Jehn: *Hartstoffschichten zur Verschleißminderung*. Informationsgesellschaftsverlag, 1987, H. Jehn: *Keimbildung und Wachstum dünner Schichten*, 45-70. 27, 28
- [47] G. Kienel, K. Röhl: *Vakuumbeschichtung 2, Verfahren und Anlagen*. VDI Verlag, 1995. 27, 69
- [48] R.C. Cammarata, J.C. Bilello, A.L. Greer, K. Sieradzki, S.M. Yalisove: *Stresses in multilayered thin films*. Materials Research Society Bulletin, **24(2)** (1999) 34-38. 29, 33, 42
- [49] H. Oettel, R. Wiedemann: *Residual stresses in PVD hard coatings*. Surface and Coatings Technology, **76-77** (1995) 265-273. 29, 58
- [50] A. Brenner, S. Senderoff: *Calculation of stress in electrodeposits from the curvature of a plated strip*. National Bureau of Standards No. RP1954, **42** (1949) 105-123. 30, 31
- [51] G.G. Stoney: *The tension of metallic films deposited by electrolysis*. Proc. Roy. Soc. [A], **82** (1909) 172-175. 31
- [52] J.D. Wilcock, D.S. Campbell: *A sensitive bending beam apparatus for measuring the stress in evaporated thin films*. Thin solid films, **3** (1969) 3-12. 31
- [53] E. Schäffer: *Herstellung von Schichten aus dem (Ti,Al)N-System und Untersuchungen von deren Verhalten unter den Bedingungen der Glasheißformgebung*. Diplomarbeit, Fakultät der Physik der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau, Mai 1997. 31
- [54] A. Kinosita. Thin Solid Films, **12** (1972) 17. 32
- [55] E. Macherauch: *Praktikum in Werkstoffkunde*. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1984, 5. Auflage. 32
- [56] R. Abermann: *Measurements of the intrinsic stress in thin metal films*. Vacuum, **41(4-6)** (1990) 1279-1282. 32, 33
- [57] R. Abermann, R. Koch: *The internal stress in thin silver, copper and gold films*. Thin Solid Films, **129** (1985) 71-78. 33
- [58] A.L. Shull, F. Spaepen: *Measurements of stress during vapor deposition of copper and silver thin films*. Journal of applied physics, **80(11)** (1996) 6243-6256. 33, 56
- [59] M. Janda, O. Stefan. Thin Solid Films, **112** (1984) 127. 33

- [60] M.F. Doerner, W.D. Nix: *Stresses and deformation processes in thin films on substrates*. CCR Critical Reviews in Solid State and Materials Science, **14(3)** (1988) 225-268. [33](#), [42](#)
- [61] R.C. Cammarata, K. Sieradzki: *Surface and interface stresses*. Annual review of materials science, **24** (1994) 215-234. [33](#)
- [62] P. Gumbsch, M.S. Daw: *Interface stresses and their effects on the elastic moduli of metallic multilayers*. Physical Review B, **44** (1991) 3934-3938. [34](#)
- [63] J.A. Ruud, A. Witvrouw, F. Spaepen: *Bulk and interface stresses in silver-nickel multilayered thin films*. Journal of Applied Physics, **74** (1993) 2517-2523. [34](#)
- [64] S. Berger, F. Spaepen: *The Ag/Cu Interface Stress*. Nanostructured Materials, **6** (1995) 201-204. [34](#)
- [65] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger: *Datensammlung zu Hartstoffeigenschaften*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, (**28**) (1997) 59-76. [34](#)
- [66] L.I. Maissel, R. Glang: *Handbook of Thin Films Technology*. McGraw-Hill Book Company, 1983 Reissue. [35](#)
- [67] D'Dans-Lax: *Taschenbuch für Physiker und Chemiker, Band 1*. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo, 1967, 3. Auflage. [35](#)
- [68] Gerthsen, Kneser, Vogel: *Physik*. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo, 1986, 15. Auflage. [35](#)
- [69] *DIN 17440*. [35](#)
- [70] R. Kieffer, F. Benescovsky: *Hartstoffe*. Springer, 1968. [35](#)
- [71] H. Frey, G. Kienel: *Dünnschichttechnologie*. VDI-Verlag, 1987. [35](#)
- [72] H. Jehn, G. Reiners: *Charakterisierung dünner Schichten*. Beuth Verlag, 1993. [35](#)
- [73] E. Kaiser, M. Bodmann, G. Spieß, G. Kleer: *Entwicklung von PVD-Schichten und Untersuchungen grundlegender Eigenschaften mit Ausrichtung auf Beanspruchung bei der Heißformgebung anorganischer Gläser*. Erster Zwischenbericht IWM Z1/95 zum DFG-Vorhaben 702/3-1, Februar 1995. [42](#)
- [74] P.H. Townsend, D.M. Barnett, T.A. Brunner: *Elastic relationships in layered composite media with approximation for the case of thin films on thick substrate*. Journal of Applied Physics, **62(11)** (1987) 4438-4444. [42](#)
- [75] Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, **25** (1984) 1365. [51](#)
- [76] A. Christensen. Acta Chem. Scand. Ser. A, **29** (1975) 563. [51](#)
- [77] H. Oettel, R. Wiedemann: *Residual stresses in nitride hard coatings prepared by magnetron sputtering and arc evaporation*. Surface and Coatings Technology, **76-77** (1995) 273-278. [55](#)

- [78] C.J. Tavares, L. Rebouta, J.P. Riviere, J. Pacaud, H. Garem, K. Pischow, Z. Wang: *Microstructure of superhard Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo multilayers*. Thin Solid Films, **398-399** (2001) 397-404. 57
- [79] C.J. Tavares, L. Rebouta, E. Alves, N.P. Barradas, J. Pacaud, J.P. Riviere: *Study of roughness in Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo multilayer structures*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **188** (2002) 90-95. 57
- [80] C.J. Tavares, L. Rebouta, E. Ribeiro, J.P. Riviere J. Pacaud, M.F. Denantot: *HR-TEM interfacial analysis on superhard TiAlN/Mo multilayers*. Surface and Coatings Technology, **174-175** (2003) 273-280. 57, 59, 60
- [81] A. Thobor, C. Rousselot, C. Clement, J. Takadoum N. Martin, R. Sanjines, F. Levy: *Enhancement of mechanical properties of TiN/AlN multilayers by modifying the number and the quality of interfaces*. Surface and Coatings Technology, **124** (2000) 210-221. 57
- [82] G. Lucadamo, K. Barmak: *Stress evolution in polycrystalline thin film reactions*. Thin Solid Films, **289** (2001) 8-11. 58
- [83] J.E. Greene, J.-E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, D.B. Bergstrom: *Development of preferred orientation in polycrystalline tin layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering*. Applied Physics Letters, **67(20)** (1995) 2928-2930. 60
- [84] J. Cawley, J.M. Titchmarsh, L.A. Donohue: *Investigation of elemental distributions in TiAlN-ZrN multi-layers using analytical transmission electron microscopy*. Surface and Coatings Technology, **86-87** (1996) 357-363. 60
- [85] D. Zhong, J.J. Moore, B.M. Mishra, T. Ohno E.A. Levashov, J. Disam: *Composition and oxidation resistance of Ti-B-C and Ti-B-C-N coatings deposited by magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, **163-164** (2003) 50-56. 62
- [86] C.J. Tavares, L. Rebouta, E. Alves, B. Almeida, J. Bessa e Sousa, M. F. da Silva, J.C. Soares: *Interfacial roughness of multilayered TiN/ZrN coatings*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **136-138** (1998) 278-282. 64
- [87] M. Wittmer, J. Noser, H. Melchior: *Oxidation kinetics of TiN thin films*. Journal of Applied Physics, **52(11)** (1981) 6659-6664. 70, 72
- [88] L. Krusin-Elbaum, M. Wittmer: *Oxidation kinetics of ZrN thin films*. Thin Solid Films, **107** (1983) 111-117. 70, 71, 72
- [89] R. Cremer, D. Neuschütz: *Optimization of (Ti,Al)N hard coatings by a combinatorial approach*. International Journal of Inorganic Materials, **3** (2001) 1181-1184. 70
- [90] P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, A. Zalar, I. Milosev: *Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN, and TiN/CrN multilayer coatings reactively sputtered at low temperature*. Thin Solid Films, **281-282** (1996) 298-301. 70

- [91] D.B. Lee, M.H. Kim, Y.C. Lee, S.C. Kwon: *High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating*. Surface and Coatings Technology, **141** (2001) 232-239. 70
- [92] O. Kubaschewski, C.B. Alcock: *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press, Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt, 1977, 5. Edition. 71
- [93] E.Lang: *Coatings for high temperature applications*. Applied Science Publishers, 1983, F.S. Pettit, G.W. Goward: *Oxidation-Corrosion-Erosion Mechanisms of Environmental Degradation of High Temperature Materials*, 1-33. 71
- [94] S.F. Wayne, J.H. Selverian, D. O'Neil: *Development of adherent ceramic coatings to reduce contact stress damage of ceramics*. FINAL REPORT, Prepared by GTE Laboratories Incorporated, 40 Sylvan Road, Waltham, Massachusetts 02254, November 1992. 71
- [95] A. Baranyai: *Untersuchungen von Festkörperoberflächen im Hinblick auf die Adhäsion von oxidischen Glasschmelzen*. Diplomarbeit, Fakultät der Physik der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau, Dezember 1993. 72
- [96] D. Zhong, E. Mateeva, I. Dahan, J.J. Moore, G.G.W. Mustoe, J. Disam, S. Thiel: *Wettability of NiAl, Ni-Al-N, Ti-B-C, and Ti-B-C-N films by glass at high temperatures*. Surface and Coatings Technology, **133-134** (2000) 8-14. 73
- [97] P. Manns: *Persönliche Mitteilung*. 2003. 76, 78
- [98] J. Schwider: *Persönliche Mitteilung*. 2001. 78
- [99] D.L. Sedin, K.L. Rowlen: *Influence of tip size on AFM roughness measurements*. Applied Surface Science, **182** (2001) 40-48. 79
- [100] I. Harder: *Partielle Kohärenz in der Strahlformung mit diffraktiven optischen Elementen und deren Realisierung als Phasenreliefs durch Grautonbelichtung*. Diplomarbeit, Fakultät der Physik der Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg, Dezember 2000. 80
- [101] A. Smrcek: *Klebetemperatur von Glas an Metall (Teil 1-3)*. Silicaty, **11** (1967) 267-277, 339-344, 345-351. 83
- [102] W.-D. Kluge: *Ein Beitrag zum Kontaktverhalten von Glas mit Formgebungswerkzeugen*. Doktorarbeit, Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen, Technische Universität, Freiberg, 1989. 83
- [103] D. Rieser, P. Manns, G. Spieß, G. Kleer: *Investigation on sticking temperature and wear of mold materials and coatings*. American Ceramic Society, article in press. 84
- [104] I. Harder: *Persönliche Mitteilung*. 2003. 88

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. E. Sommer für seine Diskussionsbereitschaft und wohlwollende Unterstützung, die er mir und meiner Arbeit während meiner Promotionszeit stets entgegenbrachte.

Herrn Prof. Dr. P. Gumbsch danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates und der damit verbundenen Arbeit, für die er sich trotz seines vollen Terminkalenders Zeit genommen hat.

Herrn Dr. G. Kleer möchte ich für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe „Beschichtungen, Oberflächenstrukturierung“, für das interessante Promotionsthema, für die Freiheit bei der Gestaltung der Arbeit sowie für seine große Hilfe beim Verfassen der Dissertation danken.

Für die Durchführung der TEM-Untersuchungen gilt mein herzlicher Dank Herrn Dr. A. Kiesow und seinen Kollegen am IWM in Halle, insbesondere auch für die Hilfe bei der Interpretation der Aufnahmen.

Herrn E. Reisacher danke ich für die Durchführung der XRD-Analysen sowie für sein Interesse gemeinsam mit mir darüber zu diskutieren.

Für die Durchführung der TGA-Analysen danke ich Herrn Dr. T. Albert, der sich trotz vieler anderer Verpflichtungen immer Zeit für mich und meine Fragen genommen hat.

Frau E. Hellstab danke ich für Ihre große Hilfe bei der Erstellung der vielen Schemabilder, die hier oftmals mehr als tausend Worte sagen.

Den Kollegen des Geschäftsfeldes „Komponenten mit funktionalen Oberflächen“ gilt mein Dank für die vielen Hinweise, Anregungen und Motivationshilfen.

Meiner Frau Uta ein herzliches Dankeschön, sie hat insbesondere durch ihre Unterstützung und Aufmunterung während der gesamten Promotionszeit entscheidend zum guten Gelingen dieser Arbeit beigetragen.